

OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

Vybrané boron ketimináty s tetrafenylethylenovým motivem

Autor: Bc. Hana Frgalová

Diplomová práce Bc. Hany Frgalové je zaměřena na syntézu a studium luminiscenčních vlastností oxazaborinů obsahujících tetrafenylethylenový fragment, který je klíčový pro nekonvenční luminofory vykazující AIE efekt. Téma je konzistentní s problematikou studovanou ve skupině doc. Šimůnka, vychází z výsledků předchozího výzkumu a přináší nové poznatky. Celkový rozsah práce je 109 stran, z čehož 14 stran tvoří přílohy. Diplomová práce obsahuje všechny náležitosti.

V úvodu autorka nastiňuje rozdělení moderních luminoforů v souvislosti s ACQ (agregací způsobené zhášení) a AIE (agregací indukovaná emise) efekty.

Začátek rešeršní části je věnován obecné teorii týkající se luminiscence. Dále se autorka zabývá především AIE efektem, vysvětluje jeho podstatu, uvádí několik příkladů AIE luminoforů a jejich aplikaci. Poslední část je zaměřena na sloučeniny, které jsou vhodné pro přípravu AIEgenů – bórové heterocykly a tetrafenylethylen, resp. látky připravené jejich spojením. Teoretická část je zpracována v souladu se zadáním, obsahuje podstatné informace týkající se dané tematiky a je logicky uspořádána. Bohužel, velké množství chyb v textu působí rušivým dojmem, značně ztěžuje orientaci čtenáře v textu a snižuje jeho přehlednost. Úprava není konzistentní.

V experimentální části aspirantka nejprve popisuje technické parametry, další část je pak věnována vlastním syntetickým postupům. Claisenovou kondenzací byly získány tři diketony, které byly podrobeny reakci s připraveným 4-aminotetrafenylethylenem za vzniku enaminonů. Navíc byly syntetizovány další tři enaminy z komerčně dostupných diketonů. Na závěr byl do molekuly enaminonů zaveden fragment BF₂. Celkem bylo připraveno šest oxazaborinů. Z jednoho diketonu byl také připraven dioxaborin. Sloučeniny byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami (b. t., ¹H a ¹³C, ¹¹B, ¹⁹F NMR a HRMS (MALDI)).

V kapitole Výsledky a diskuze je zhodnocena syntéza všech sloučenin. V některých případech bylo nutné reakce optimalizovat a to se autorce po řadě neúspěšných pokusů podařilo. Další část je věnována charakterizaci připravených oxazaborinů pomocí rentgenové difrakce, elektronové spektroskopie, NMR spektroskopie a byly provedeny i elektrochemické vlastnosti jednotlivých sloučenin. AIE Efekt a luminiscence v pevné fázi byla studována jen kvalitativně z důvodu poruchy přístroje. Všechny studované sloučeniny vyjma jedné jsou velice nadějnými AIEgeny, proto věřím, že bude v budoucnu provedeno kvantitativní vyhodnocení AIE.

V závěru je stručně shrnut obsah diplomové práce. V souladu s cílem práce bylo připraveno šest oxazaborinů (boron ketiminátů), z nichž pět vykazovalo AIE efekt a jeden dioxaborin, který byl naopak ACQforem.

Práce je z hlediska obsahového velmi zajímavá a připravené sloučeniny jsou slibnými luminofory vykazující AIE. Bohužel autorka pravděpodobně neprovedla závěrečnou korekci textu. V celé kvalifikační práci je velké množství méně i více závažných chyb a nepřesností:

1) Faktické chyby:

Na str. 41 je pětivazný uhlík: sloučenina 40 obsahuje allylskupinu, správně tedy $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, nikoliv „ $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ “; Sloučenina 49 má obsahovat substituent dimethylamino, nikoliv $=\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ve výpisu ¹H NMR spektra sloučeniny XIIIf (u vzorce nesprávně označeno VIIIf) není uveden počet vodíků: $\delta = 7,94$ ppm (str. 58). Ve výpisu ¹H NMR spektra oxazaborinu XIIIf (u vzorce nesprávně označeno VIIIIf) je jeden vodík navíc.

Sloučenina č. 11 (str. 31) rozhodně není „boron avobenzon“, jak je uvedeno na str. 34. Na str. 44 je uveden produkt 62, to však není *o*-karboran, jak je uvedeno v textu.

Číslování sloučenin v experimentální části a kapitole výsledky a diskuze je chaotické. Pro ilustraci uvádím tyto příklady: Kapitola 2.2. „Příprava diketonů (VIIa–VIIc)“ obsahuje přípravu diketonů Xa–Xc, v kapitole 2.3.6. je příprava enaminonu XIIf, ale struktura je očíslována VIIIf. Sloučenina XI byla vynechána.

Při nitraci TFE bylo dle postupu použito téměř 2,5 ekv. dýmavé kyseliny dusičné, uvedeny 2 ekv. (str. 48 a str. 66).

V kapitole Výsledky a diskuze je opět řada chyb: Na str. 67 je uvedeno „Diketon XIIa popsany literaturou [89] byla připraven cyklizační reakcí 4-(diethylamino)-2-hydroxybenzaldehydu (VII), 4-hydroxy-2H-pyran-2-onu (IX).“ Sloučenina XIIa je ale enaminon, 4-hydroxy-2H-pyran-2-on (IX) má být 4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on a ve schématu je opět nesprávná struktura výsledného produktu. Na str. 67 je uvedeno, že vedlejším produktem při Claisenově kondenzaci byla 4-(9H-karbazol-9-yl) karboxylová kyselina. Neměla by to být 4-(9H-karbazol-9-yl)benzoová kyselina? Na str. 68 je uveden diketon XIIIc, ale sloučenina XIIIc je oxazaborin.

Na str. 51 je chybně uvedena struktura produktu Xa (obsahuje navíc methylskupinu) a název tohoto produktu (-4-hydroxy- je chybné). V postupu je špatně pojmenován výchozí pyran. Správně je 4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on, nikoli „4-hydroxy-2H-pyran-2-on“

V kapitole 2.3. je uveden obecný postup přípravy enaminonů. Bylo by vhodné uvést ekvivalenty výchozího diketonu Xa, resp, Xbp–f. Zavádějící je množství použitého rozpouštědla: „DMF (3 ml/0,5 mmol)“, pravděpodobně mělo být uvedeno 3 ml / 0,5 mmol diketonu. Množství toluenu je uvedeno „1 mmol/15 ml“, opět předpokládám, že autorka měla na mysli 15 ml / 1 mmol diketonu. Pro přesnost bych u obecného vzorce enaminonů XIIa–f navrhovala uvést polohu navázaného TFE, tedy 4-TFE. Analogicky se tyto nepřesnosti vyskytují i v kapitole 2.4, ve které navíc chybí v obecném schématu (str. 59) poznámka k výjimce týkající se přípravy sloučeniny XIIIf (místo DCM byl použit toluen a teplota byla zvýšena na 80 °C).

V kapitole 2.4.7. (str. 64) má být uvedena příprava dioxaborinu XIV. Chybí zde schéma reakce diketonu Xa s $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, postup a struktura produktu XIV je špatně (obsahuje navíc methylskupinu). Předpokládám, že reakce byla provedena stejným způsobem jako v případě oxazaborinů XIIIa–g, avšak bylo by vhodné uvést alespoň odkaz na tento postup. Navíc ve výpisu ^1H NMR spektra dioxaborinu XIV chybí signály tří vodíků.

2) Formální úprava textu

Řada odstavců není zarovnána do bloku (nejednotné) př. str. 14, 33, 35 38, 39 V celém textu nebyly použity pevné mezery, jednotky velmi často začínají na novém řádku (% , g, ml, atd. (str. 41, 50, 52 atd.)) nebo řádek dokonce začíná čárkou (str. 32), vlnovkou (př. str. 24) apod.

Popisky obrázků s jejich příslušnými odkazy v textu by měly být jednotné – v některých případech je uvedeno Obr. č., jindy Obrázek č. (str. 27), někdy tučně, v jiných případech nikoli (str. 16 vs. str. 20).

Autorka se několikrát odkazuje na více literárních děl jdoucích po sobě v Seznamu použité literatury. Citace v textu by měla být uvedena rozmezím, je naprosto zbytečné vypisovat každé číslo odkazu zvlášť, př. „[15], [16], [17], [18], [19]“ (str. 21), správně má být [15–19] „[34],[35],[36],[37]“ (str. 29), správně má být [34–37] atd.

Odkazy na ilustrace (př. obrázky) v textu neodpovídají skutečnosti, př. na str. 22 je odkaz na „obr. 2“, ale jedná se o „Obrázek 4“. Někdy naprosto chybí popisek Schématu nebo Obrázku (př. str. 22, 24, aj). Na str. 76 je dokonce odkaz na neexistující kapitolu 3.1.2.

Autorka sice uvedla seznam ilustrací, ale bohužel tento neodpovídá obsahu, př. Obrázek č. 1 je na str. 16, ale i na str. 39.

V popisku Obrázku č. 6 by mělo být uvedeno, že v části B je zobrazen mechanismus AIE, část A na obrázku ani není označena.

Poslední odstavec v kapitole 1. 2. by bylo vhodnější zařadit do kapitoly 1. 3.

V některých případech by bylo vhodné přeložit text z anglického jazyka do českého, př. na Obrázku č. 4, 5, 9 aj.

Rozmezí hodnot se píše s dlouhou pomlčkou, někdy uvedeno správně, chybí sjednocení, př. str. 27, 39 atd.

V několika případech byly použity nepříliš vhodné výrazy: př. „roste rodina AIEgenů“ nebo „elektronická interakce“ (str. 27), „TLC chromatografie“ (str. 49)

Velké množství zkratk není uvedeno v seznamu př. CIP, ISC, RIE, CTE, IQE, RISC, DCM, THF, DMSO, NIR, LE, MFC, Me, TEAC, TEA, Et, atd. Mnoho z nich není vysvětleno ani v textu. Seznam zkratk není v abecedním pořadí.

Nepřesnosti ve zkratkách – pro tetrafenylethylen se v celé práci používají dvě zkratky: TPE a TFE (v seznamu zkratk je uvedena jen zkratka TFE). Pro mechanoluminiscenci je jednou použita zkratka MR, jindy MRL (str. 30, 31). Zkratka MFC na str. 42 je na str. 43 uvedena jako MCF.

Kapitola Výsledky a diskuze vůbec není očíslována a tudíž chybí v obsahu, navíc všechny její podkapitoly tedy spadají do Experimentální části (viz obsah a str. 65).

3) Gramatické chyby

Nesprávné skloňování a časování, slovo ve větě chybí nebo je naopak navíc, chybí interpunkční znaménka nebo jsou navíc, špatný slovosled aj. Pro ilustraci uvádím několik příkladů: „Některé vyskytují v přírodě ať už...“ (str. 14), „Luminiscence děj, kdy...“ (str. 15), „Zde si můžeme nastínit příklad na GFP (green fluorescent protein) proteinu nacházející se v medúzách...“ (str. 17) „U konvenčních fluoroforů mají poskytují vyšší...“ (str. 18), „Velikost clusteru...“ (str. 28), „...byl pomocí PL spekter bylo prokázáno...“ (str. 37), „U II 40 dochází...“ (str. 41), „...TICT emisi a AIE vlastnosti obě látky...“ (str. 42), „...produkt oddělený oddělený promytím...“ (str. 67) atd.

Některé věty nedávají smysl, př. „Tento jev byl popsán v roce 1954 bylo Förstem Kasperem, při zvyšování koncentrace pyrenu v roztoku.“

Překlepy, př. „karbonanů“ má být karboranů (str. 40), „karbazylový substituent“ má být karbazolový substituent (str. 68). Na str. 26 má být místo zkratky RIM (omezení intramolekulárního pohybu) zkratka RIR (omezení intramolekulární rotace).

Fenylskupina se píše dohromady, nikoli zvlášť (str. 27, 27)

K oponované diplomové práci mám tyto dotazy a připomínky:

- Výtěžek tetrafenylethylenu II není 89 %, ale téměř 180 %. Stechiometrie reakce je 2:1. V kapitole výsledky a diskuze je uvedeno, že byl produkt po reakci dostatečně čistý. Prosím vysvětlete.
- Ke zchlazení směsi na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ jste použila chladicí směs led / aceton. Jak se Vám to podařilo?
- Naznačte mechanismus přípravy diketonu Xa.
- Diketon Xb byl připraven Claisenovou kondenzací s výtěžkem pouze 16 %. K esteru byla přidána báze a následně byl přikapán aceton. Vyzkoušela jste také postup, kdy si nejprve připravíte enolát acetonu a následně přikapete roztok esteru?

Téma diplomové práce má obrovský potenciál, ale bohužel její autorka nevyužila. Ačkoli splnila všechny body zadání, zpracování předložené diplomové práce výrazně snížilo její celkovou kvalitu. Obsah a získané výsledky však hodnotím kladně a proto doporučuji tuto práci k obhajobě a hodnotím stupněm

C

V Pardubicích dne 20. 8. 2020

Posudek vypracovala:

Ing. Hana Doušová, Ph.D.

Univerzita Pardubice