

Oponentský posudek diplomové práce

Název: **Nové škorpionátové komplexy přechodných kovů**

Autor: Bc. Martin Mlateček

Předložená diplomová práce má 52 stran (bez příloh) což odpovídá standardnímu rozsahu. Práce je členěna obvyklým způsobem. V úvodu autor seznamuje čtenáře se základními vlastnostmi škorpionátových komplexů a metodami syntézy vybraných heterocyklů se třemi heteroatomy relevantními pro diplomovou práci. V poslední části úvodu jsou zmíněny základní metody pro přípravu škorpionátů. Celý úvod je psán celkem srozumitelně, přesto bych uvedl pár připomínek a formálních chyb (viz níže). Po úvodu následuje Experimentální část. Je popsána příprava dvou výchozích heterocyklů, osmi škorpionátových ligandů a celkem třinácti komplexů s vybranými kovy. Rozsah experimentální práce je tedy značný. V části Výsledky a diskuse se autor stručně vrací k syntetické části. Obširněji se věnuje spektroskopické a rentgenostrukturní charakterizaci ligandů. Je zmíněno i studium připravených komplexů z hlediska koordinačního i redoxního. Celá práce je znovu zrekapitulována v Závěru. Poměrně rozsáhlá je část Přílohy, kde jsou uvedeny ORTEP diagramy spolu s IR a Ramanovými spektry.

Textová část práce je sepsána poměrně pečlivě s minimem překlepů. Grafika je však obecně nejednotná, velikosti vzorců se liší, viz. např. rovnice 6, 7, 10, 11. Obecně je u řady vzorců horší rozlišení. Za desetinnou čárkou se nedává mezera. Etanolát je správně ethanolát. Domnívám se, že číslování jednotlivých vzorců by čtenáři usnadnilo orientaci v textu.

Při prostudování práce jsem narazil na některé nesrovnalosti a nejasnosti:

Vzorec na str. 14 je nejasný. Počet substituentů R a pyrazolů je zde uváděn číslem n kde $n = 0, 1, 2$. Součet substituentů je 4, čehož ale při použití pouze n nelze dosáhnout. Lepší by bylo např. $R_n(\text{pyrazol})_{4-n}$.

Str. 17: pod pojmem odstíněný bych si spíše představoval menší sterickou zábranu. Zde by byl vhodnější naopak pojem stíněný.

Obr. 5, str. 18: ve vzorci vlevo nahoře chybí R, ve vzorcích nahoře vlevo i vpravo zase R'.

Z označení Tz (str. 18, 19) není jasné o jaký triazol se jedná.

Str. 19: koordinace poly(triazolyl)borátů je popsána jako b) bidentátní, ale na obr. 3 je b) tridentátní s agostickou interakcí. Pravděpodobně zde má být c).

V kapitole d) na str. 19 autor popisuje, že atom boru je možno nahradit hliníkem, indiem či galliem za vzniku hlinitých, gallitých resp. inditých derivátů. Vzhledem k zápornému náboji by se však jednalo o hlinitany resp. inditany či gallitany.

Reakce č. 6 (str. 23): jako činidlo je uveden hydrazin, ale produkt odpovídá substituovanému hydrazinu. Ve vzorci výchozího substrátu chybí dvojka u NMe_2 . Název substrátu není správně, jedná se o amoniovou sůl, navíc číslování by se odvíjelo v závislosti na substituentech R_2 a R_3 .

Místo pojmu roztoková spektra (str. 28) bych spíše preferoval spektra v roztoku. U NMR spektroskopie je zvykem uvádět i frekvence používané pro měření jednotlivých izotopů. Rovněž by měly být uvedeny i hodnoty chemických posunů jednotlivých standardů. Není uvedeno, zdali byly standardy interní nebo externí zvláště u kyseliny fosforečné (zde patrně externí) a u TMS ve vodě. Název přístroje Bruker 400 Ultrashield není správně. U fosforových a uhlíkových spekter chybí jakákoli zmínka o tom, jestli byla měřena s nebo bez protonového dekaplinku (pravděpodobně ano, ale mělo by to být uvedeno). U některých experimentálních postupů postrádám zmínku o aparatuře i provedení.

V části 5.2.2 autor uvádí, že konverze byla sledována pomocí ^{31}P NMR, ale že reakce byla ukončena po zreagování většiny lithia. Rigoróznější vyjádření by bylo uvést konverzi podle NMR. Předpokládám, že reakce byla ukončena rozložením přebytečného lithia o čemž se však postup nezmiňuje. Rovněž u destilace není uvedeno, zda byla provedena pod inertem (patrně ano vzhledem k pyroforičnosti produktu).

V části 5.2.3 postrádám přípravu Vilsmeyerova činidla. Název heterocyklu není zcela správně, číselné lokanty uvádějící umístění heteroatomů se všechny uvádějí před názvem tj. 1*H*-1,2,4-diazafosfol.

U ethanolátu thallného by mělo být uvedeno rozpouštědlo (pravděpodobně ethanol).

Označení jednotlivých ligandů je nepřehledné. Textu by prospěla bližší specifikace např. R = ..., M = ..., Y = ... aby si čtenář mohl název konfrontovat se schématem. Jsou jednotlivé ligandy známé? Pokud ano, chybí srovnání charakterizačních dat s publikovanými daty.

U popisu NMR spekter mě zaujal velmi neobvyklý chemický posun methylskupin. Pro 3,5-dimethyl-1*H*-1,2,4-triazol je uvedeno 7,73 resp. 7,56 ppm pro což nemám vysvětlení. Nejspíš zde došlo k omylu, protože v literatuře je (sice pro CDCl_3 , ale to zde nehraje podstatnou roli) uvedena hodnota 2,43 ppm. Podobné hodnoty lze v práci nalézt i pro ligandy např. 6.3 nebo 6.4 apod. Pravděpodobně se jedná opět o omyl, protože v literatuře lze pro podobné sloučeniny nalézt obvyklé hodnoty chemických posunů methylskupin (např. 1,94 resp. 2,09 pro hydrotris(3,5-dimethyl-1,2,4-triazol-1-yl)boritan draselný v D_2O). Jelikož v příloze diplomové práce chybí NMR spektra (což je podle mého názoru škoda) nemohl jsem celou situaci konfrontovat s experimentálními daty. Některé methylskupiny jsou navíc uváděny jakožto multiplety (např. u 6.3) což je rovněž neobvyklé. Jaké má autor pro to vysvětlení?

Rovnice pro část 6 není obecná, nespádají sem syntézy 6.7 a 6.8, kde tím pádem chybí rovnice.

Rovnice č. 18: ve vzorci pro komplex chybí R.

U některých komplexů (7.4, 7.5, 7.7 a 7.8) zcela chybí jakákoli charakterizace. To vzbuzuje pochybnosti o jejich čistotě či identitě. Nebylo by možno provést charakterizaci alespoň pomocí HRMS-MALDI?

Chybí zmínka o tom, jakým způsobem byly pěstovány krystaly pro X-Ray.

V části Výsledky a diskuse celkem postrádám rovnice a schémata, která by zjednodušila porozumění textu.

V části 8.2 se autor zmiňuje o přípravě ligandů tavením s KBH_4 ale v experimentální části tento proces chybí. Stejně tak tam chybí i zmínka o syntéze fluorovaných bidentátních ligandů zmíněných na str. 44 v části c).

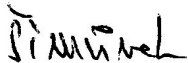
Studium redoxních vlastností pozorováním vývoje plynu a barevné změny při reakci s NOBF_4 se mi nezdá příliš exaktní. Uvedené změny mohly souviset s dalšími faktory nezahrnutými připravené komplex. Dle mého názoru by bylo vhodnější např. elektrochemické studium.

O provedení oxidačních studií, zmíněných na str. 49 se v experimentální části nepíše. Jak bylo zjištěno, že k oxidaci nedošlo?

Hydrid sodný není silné redukční činidlo nýbrž silná báze (str. 49).

Závěrem konstatuji toto: diplomant nepochybně vykonal značné množství experimentální práce a získal nové výsledky. Je škoda, že předložená práce trpí řadou formálních a věcných chyb, které její kvalitu snižují. Je možné, že zde právě rozsah provedených experimentů byl trochu na škodu, menší a podrobnější studie by měla nedostatků méně. Přes všechny výše uvedené výhrady práci **doporučuji** k obhajobě a hodnotím ji známkou **velmi dobře-m**.

V Pardubicích 27. 5. 2014


Doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.