

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Martina Novotného:

„Syntéza a charakterizace ne-, di- a asymetrických amidinátů lithných“

.....

Doktorská disertační práce Ing. Martina Novotného se sestává ze 120 stran, přičemž součástí textu jsou i kopie dvou publikací v J. Organometal. Chem.

Doktorská disertační práce je standardně rozdělena na Úvod, Teoretickou část, Experimentální část, Diskusi, Závěr, Literaturu a Přílohy.

V Teoretické části jsou stručně uvedeny dosavadní znalosti o amidinátech a jim podobných sloučeninách, a prostřednictvím řady vzorců jsou dokumentovány možné vazebné módy při reakcích a stabilizaci různých kovů a jejich iontů. Získané reakční produkty vykazují poměrně značnou strukturální variabilitu a má tudíž smysl se těmito látkami zabývat.

Cíle dizertační práce, uvedené na stranách 13-14 na pěti řádcích, jsou mimořádně stručné, i když v zásadě vystihují problematiku, která byla řešena.

V Experimentální části je popsána příprava dvaceti sedmi látek a jejich charakterizace s použitím elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie a NMR spektroskopie (^1H , ^7Li a ^{13}C NMR, pro nerozpustné látky ^{13}C CP/MAS NMR). Základní rentgenostrukturní charakteristiky jednoznačně prokazující strukturu osmnácti látek jsou uvedeny na stranách 48 – 49, 60 – 62 a 67.

V Diskusi jsou shrnuty do Schémat a Tabulek výsledky z Experimentální části pro tři základní typy produktů. Byl okomentován klíčový vliv rozpouštědel a stericky náročných reakčních komponent na stabilitu reakčních produktů. Detailní pozornost byla věnována analýze rentgenových struktur s uvedením klíčových délek vazeb a odpovídajících úhlů. Velmi zajímavá je struktura trimeru **4a**. Byla studována ^1H a ^{13}C NMR spektra v roztoku. Až na straně 81 je uvedeno číslování atomů, které asi mělo být už uvedeno na začátku Experimentální části, protože tam jsou prezentovány výsledky přiřazení a čtenáři nemusí být úplně jednoznačně jasné, o jaké atomy se jedná. ^{13}C NMR spektra se ukázala jako velmi užitečná při sledování klíčové přeměny kyanoskupiny s posunem okolo 114 ppm na „amidinátovou“ skupinu s posunem okolo 172-175 ppm.

Z mého pohledu nejzajímavější částí práce je syntéza derivátů isoindolů pro organické chemiky celkem zřejmě neočekávaným postupem. Důvodem je, na rozdíl od předchozích případů, kdy byly použity buď jedna kyanoskupina nebo od sebe prostorově vzdálené dvě kyanoskupiny, že dvě kyanoskupiny jsou v tomto případě v polohách 1,2- a mohou za vhodných okolností začlenit jeden atom dusíku do pětičlenného cyklu.

Následuje Závěr, Literatura s 81 literárními odkazy a již zmíněné kopie dvou publikací.

Ing. Martin Novotný připravil dvacet sedm nových zajímavých sloučenin, které charakterizoval odpovídajícím a přesvědčivým způsobem a výsledky patřičně prezentoval v této doktorské práci na základě dvou publikací, kde je prvním autorem.

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) Název práce se mně z jazykového hlediska nejeví jako úplně nejšťastnější. Termíny nesymetrický a asymetrický mohou být poměrně matoucí.
- 2) Str. 42: Typ NMR spektrometru je AVANCE nikoliv Advance (správně uvedeno na str. 43) a rezonanční frekvence lithia a uhlíku nejsou stejné.
- 3) Autorovi doporučuji se termínům jako „prapodivná tuhá želatina“ (strana 46, ř. 4), „produkt byl odpařen pomocí vakua“ (strana 50, ř. 10), a pod. v odborném textu raději vyhnout.
- 4) V řadě případů (např. str. 46, látka 5, str. 54, látka 14 i některých jiných) se mně zdají být výsledky elementární analýzy mimořádně blízké teoretickým hodnotám. Opravdu byly takové hodnoty získány u látek bez předchozího čištění? To by znamenalo, že reakce probíhají enormně hladce a zcela jednoznačně nebo že se produkt vylučuje mimořádně čistý.
- 5) Str. 52. Prezentace vzorce asi není úplně šťastná, i když smysl je pochopitelný, navíc tam chybí „polymerní“ písmeno „n“. Není zjevné z následujícího textu, jak byly u této látky přiřazeny ^{13}C chemické posuny v CP/MAS spektru.
- 6) Str. 68, 5. ř. zdola: předpokládám, že tam má být uvedeno Schéma 37, nikoliv 35.
- 7) Str. 92: Co je příčinou tvorby dubletu u benzylaminových derivátů? Měla by tam být v každém případě uvedena interakční konstanta, pokud se jedná o klasický dublet, ale pak by musel existovat nějaký partner se stejnou interakční konstantou. Nemůže to být projev prochiralitity methylenové skupiny, tj. neekvivalence dvou methylenových protonů? V tomto případě by to musel být dublet dubletu, přičemž vnější signály by musely mít velmi malou intenzitu.
- 8) U hydrolytického produktu na straně 90 (plus komentář na str. 93) by bylo velmi zajímavé změřit ^{15}N NMR spektra, jednoznačněji popsat tautomerní formu této látky v roztoku a srovnat s výsledkem z tuhé fáze.
- 9) Str. 97-99: Zarovnání textu u literatury je nestandardní a ztěžuje orientaci.

Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny ve dvou publikacích v J. Organometal. Chem. v roce 2017. Vedle toho je Ing. Novotný spoluautorem dalších dvou publikací, které nejsou zahrnuty v této disertační práci. Ing. Martin Novotný prokázal schopnost systematické vědecké práce a splnil cíle a záměry disertační práce vytýčené na stranách 13-14.

Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že disertant splnil požadavky kladené na doktorské disertační práce. Práci Ing. Martina Novotného proto

d o p o r u č u j i

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.



Prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.
Výzkumný ústav organických syntéz a.s.
Rybitví 296
533 54 Rybitví

V Pardubicích 29.8.2018