



ÚOCHB AV
ČR
IOCB PRAGUE

Ústav organické chemie a biochemie
Akademie věd České republiky, v. v. i.
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
of the Czech Academy of Sciences

Posudek oponenta diplomové práce

Autorka práce: **Bc. Diana Briestenská**

Téma: **„D–A a D–A–D‘ luminofóry s oxazaborínovým akceptorom“**

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Šimůnek, Ph.D.

Diplomová práce Bc. Diany Briestenské se zabývá syntézou a studiem vlastností dosud nepublikovaných derivátů oxazaborinů, které vykazují luminiscenci v agregovaném stavu. Práce je rozdělena do čtyř logicky navazujících kapitol, a to na literární rešerši (39 stran), experimentální část (18 stran), výsledky a diskusi (22 stran) a přílohu s různými spektry nově připravených sloučenin (39 stran). Doplněna je obvyklým úvodem, závěrem, seznamem citované literatury i seznamem použitých zkratk.

V teoretické části je čtenář nejprve uveden do problematiky vlivu agregace na organickou luminiscenci. Kapitola se dále soustřeďuje na heterocyklické sloučeniny bóru, vykazujících příslušné luminiscenční efekty, a popisuje množství derivátů – publikovaných převážně v poslední dekádě – i jejich potenciální využití. Rozsáhlý přehled však mírně kazí fakt, že u některých OBN heterocyklů je uvedeno schéma jejich přípravy (včetně prekurzorů) a u jiných je naopak uvedena pouze cílová struktura, přičemž není jasné, podle jakého klíče se výběr řídil. Např. na str. 47 je popisována zajímavá katalytická redukce boranilu nesoucího nitrofenyl skupinu, s důrazem na schopnost boranilového jádra přežít tyto podmínky, ovšem podrobnější schéma s danými podmínkami v textu chybí.

Experimentální část potom popisuje syntézu jednotlivých derivátů a uvádí podrobnou charakterizaci připravených sloučenin dostupnými analytickými metodami. Veškerá spektrální data jsou zpracována jednotně, přehledně a pečlivě. Bohužel, či skoro s podivem, to samé nelze tvrdit o popisech vlastních experimentů; tato část je nejslabším místem předložené diplomové práce. Nejen, že velmi často chybí u jednotlivých reagentů látkové množství nebo údaj o hmotnosti / objemu, někde chybí obě hodnoty *zároveň*, jsou uvedeny pouze ekvivalenty. V případě obecného postupu pro přípravu oxazaborinů **4** pak pro výchozí látku není uvedena žádná měřitelná veličina.

Naprosto tristní je situace okolo reakčních výtěžků. Hned v první reakci experimentální části uvedený výtěžek neodpovídá skutečnosti, 160 mg látky **2b** není deklarovaných 58 %, ale pouze 23 %. Ještě horší jsou výsledky Obecné metody A (13 mmol výchozí látky) při přípravě sloučenin série **3**: zatímco např. výtěžek látky **3a** (2,3 g) je v pořádku 60 %, výtěžek látky **3f** (1,25 g) neodpovídá 67 %, ale 26 %; u **3d** (400 mg) nemá být 50 %, ale pouze 8,6 % a nakonec u **3b** (213 mg) není 57 %, ale pouhopouhých 4,4 % (!). Uvedená procenta však neodpovídají ani Obecné metodě B (3 mmol výchozí látky), pokud by byl v textu překlep. U série látek **4** pak nelze výpočet výtěžků vztáhnout k žádné hodnotě. Osobně se domnívám a doufám, že záměrem autorky nebylo *násobně* upravovat výtěžky reakcí, spíše se nabízí otázka, nakolik je obecná metoda vlastně obecná, a celá záležitost zřejmě tkví ve špatně (u)vedeném množství reakčních komponent. Tak jako tak, popis experimentů je hluboko pod standardem kvalifikačních prací vypracovávaných na ÚOChT, a ve stávající podobě, bohužel, vylučuje případnou publikaci výsledků v recenzovaném časopise.

V diskuzi se autorka nejprve krátce věnuje přípravě cílových oxazaborinů. Všech šest sloučenin bylo poté (společně s pěti deriváty připravenými dříve v rámci její bakalářské práce) podrobeno sérii měření, při kterých byly v závislosti na struktuře sledovány nejen polohy absorpčních pásů a AIE aktivita, ale nad rámec zadání diplomové práce byly provedeny i základní elektrochemické testy (cyklická voltametrie) a DFT výpočty pro získání energií HOMO/LUMO. Navíc bylo možno získané výsledky opřít o velice detailní RTG analýzu derivátů **4a** a **4h**. Velmi zajímavé je potom sledování vlivu sterické zábrany na tvar signálů v příslušných ¹⁹F a ¹¹B NMR spektrech. Diplomantka tak musela provést řadu různorodých měření a především zpracovat enormní množství spektrálních dat, což je zdařile zdokumentováno v příloze.

Práce cituje 76 literárních zdrojů, vzhledem k tematickému zaměření se jedná o více než dostačující počet. Uvedené citace jsou formálně správně dle normy ČSN ISO 690:2011, nicméně běžnou praxí je uvádět názvy časopisů jejich oficiálními zkratkami (v cit. [6] tomu tak je, byť je v práci jediná) a číslování stránek udávat rozsahem. Poněkud osobitě působí i styl přijetí psaného kapitálkami v kombinaci s iniciály křestního jména.

Jako snad ve všech kvalifikačních pracích, i v této se v textu objevily některé nesrovnalosti:

- Odkaz na neexistující Schéma 10. (str. 50)
- „Podľa prehľadného článku Rao a kol., je kľúčovou úlohou atómu bóru (...)“ Chybí citace uvedeného zdroje. (str. 45)
- „Ich štruktúra je ľahko získateľná reakciou diketónu s bórovým prekurzorom (...)“ Jelikož se jedná o oxazaboriny, je zřejmě myšlena reakce enamionů namísto diketonů. (str. 28)
- „Ďalšími postupmi uvedenými na Obrázku 39 sa im podarilo pripraviť deriváty amidu, imínu, močoviny, (...)“ Odkazovaný obrázek však žádné postupy neobsahuje. (str. 47–48)
- „(...) a tieto typy bórových heterocyklov sú predmetom záujmu aj mojej diplomovej práce.^[19]“ Takto definovaný odkaz na literaturu evokuje citaci diplomové práce namísto příslušného článku, byť je jinak citace v pořádku. (str. 27)

- Diskutované redoxní elektrochemické děje derivátů **4** (např. SET redukce za tvorby radikál-aniontu) postrádají příslušná reakční schémata (str. 92)
- V seznamu zkratk chybí některé méně obvyklé (DBT, DMAC, BTPE-FN, NBKI, MFC). Navíc jsou hesla řazena nikoliv abecedně, ale chronologicky podle výskytu v textu, což k rychlé orientaci mnoho nepřispívá.

S větší pečlivostí mohla být ovšem vytvořena reakční schémata a obrázky, obsahují totiž množství chyb. S odhlédnutím od faktu, že napříč celou prací nejsou nakreslené struktury jednotné (mají různou velikost, jako alkyl někde vystupuje např. iPr a jinde $CHMe_2$, některé mají v titulku popis a jiné jen číslo...) se zde vyskytují i faktické překlepy. Některé jsou méně závažné, jako např. BPH_3 (Schéma 2, str. 29), NMe_e nebo $COOC_2H_6$ (Schéma 4 a 5, str. 34). Jsou tu však i významnější, které čítají např. záměnu OH za CH_3 (Schéma 1, str. 26), chybějící atom bóru (XXIV a XXV, str. 37), špatné umístění dvojně vazby ke kyslíku (XXXVII, str. 40) či identické rezonanční struktury (Schéma 9, str. 87). Obecně se také doporučuje uvádět náboje atomů v kroužku. Ohledně ostatní grafiky, veškeré UV/VIS grafy (absorbance i emise) postrádají na ose y jednotku.

K diplomové práci mám následující doplňující otázky:

- 1) Pro nově připravené sloučeniny lze v příloze nalézt veškerá spektrální data – kromě MALDI-MS. U difluoroxazaborinů bývá, často i velmi výrazně, při tomto typu ionizace patrný pík odpovídající ztrátě jednoho atomu fluoru, $[M-F]^+$. Nepozorovala autorka práce právě takovéto signály (ztráta 19 Da oproti teoretické hmotnosti)?
- 2) Na str. 74–75 autorka uvažuje nad možnými důvody štěpení pásu **I** u sloučenin série **4**, zejména derivátů **f**, **g** a **i**. Nemohlo by tvar pásu při 192 nm ovlivňovat také měření v blízkosti „cut off“ vlnové délky použitého rozpouštědla (acetonitril, 190 nm)?

Závěr:

Všechny cíle diplomové práce byly splněny. Přes všechny uvedené připomínky diplomovou práci Bc. Diany Briestenské

doporučuji k obhajobě

a hodnotím jí známkou

C (velmi dobře)

V Praze, 17. 7. 2020

Ing. Břetislav Brož, Ph. D.

Syntéza radioaktivně značených sloučenin

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.