

OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

AIE vlastnosti vybraných OBN heterocyklů substituovaných fenylovými rotory

Autor: Bc. Markéta Hrdličková

Diplomová práce Bc. Markéty Hrdličkové se zabývá syntézou a charakterizací OBN heterocyklů odvozených od benzoylacetonu nebo dibenzoylmethanu substituované fenylyskupinami v různých polohách benzenového jádra a nesoucích atom vodíku na atomu dusíku OBN heterocyklu. Celkem bylo připraveno osm oxazaborinů, z nichž šest patří mezi dosud nepopsané sloučeniny. U všech připravených sloučenin byly prostudovány luminiscenční vlastnosti se zaměřením na AIE efekt. Téma je konzistentní s problematikou studovanou ve skupině doc. Šimůnka, vychází z výsledků předchozího výzkumu a přináší nové poznatky, které budou jistě brzy publikovány v odborném časopise. Předložená diplomová práce je sepsána jasně a srozumitelně, obsahuje všechny náležitosti a je členěna standardním způsobem. Celkový rozsah práce je 134 stran, z čehož 25 stran tvoří přílohy. Práce je z hlediska obsahového i stylistického na velmi vysoké úrovni. V diplomové práci jsem nenalezla téměř žádné faktické chyby a jen minimální množství formálních či gramatických chyb, které se jinak v pracích tohoto typu běžně vyskytují. Úprava je konzistentní

V krátkém úvodu je čtenář zaveden do problematiky týkající se organických sloučenin boru.

V teoretické části (25 stran) jsou nejprve popsány principy fotoluminiscence, agregací indukované emise (AIE) a agregací indukovaného zhášení (ACQ). Druhá část je věnována jednotlivým třídám OBN heterocyklů a jejich luminiscenčním vlastnostem. Teoretická část je zpracována v souladu se zadáním, obsahuje podstatné informace týkající se dané tematiky a je logicky uspořádána.

V experimentální části (32 stran) jsou nejprve uvedeny technické parametry, další část je pak věnována vlastním syntetickým postupům. Aspirantka detailně popisuje všechny aplikované syntetické přístupy vedoucí ke klíčovým arylovaným acetofenonům a enaminonům. V závěru experimentální části jsou uvedeny dvě metody přípravy cílových OBN heterocyklů, které byly zvoleny v závislosti na objemnosti substituentů v blízkosti karbonylové skupiny výchozích enaminonů. Připravené sloučeniny byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami (NMR spektroskopie, HRMS (MALDI), IČ spektrometrie, elementární analýza a bod tání). Diplomantka prokázala svoji zručnost, osvojila si nejen základní laboratorní techniky, ale i pokročilé metody používané v organické syntéze (např. reakce prováděné v inertní atmosféře). Velice oceňuji pečlivost při zpracování získaných dat.

V první části kapitoly Výsledky a diskuze (celkem 22 stran) jsou diskutovány a zhodnoceny aplikované syntetické přístupy, které jsou přehledně znázorněny v jednotlivých schématech. Postrádám pouze komentář k neúspěšné reakci arylovaného enaminonu 63 s LDA a následně s acetonitrilem (kapitola 2.12.5). Ve druhé části se aspirantka věnuje charakterizaci připravených sloučenin pomocí ^1H , ^{13}C , ^{11}B a ^{19}F NMR spektroskopie, IČ spektrometrie, rentgenostrukturní analýzy a UV-vis analýzy. V závěru jsou pak prostudovány luminiscenční vlastnosti a AIE efekt. Autorka porovnála AIE aktivitu nově připravených OBN heterocyklů s jejich již popsány analogy odvozenými od benzoylacetonu, které nesou na atomu dusíku OBN heterocyklu substituovanou fenylyskupinu (zde chybí odkaz na literaturu). Všechny analytické metody jsou velmi důkladně popsány. U sedmi sloučenin byl vypěstován vhodný monokrystal pro rentgenostrukturní analýzu, tudíž není pochyb o struktuře nově připravených a popsanych oxazaborinů. Ze získaných výsledků dále vyplývá, že je pouze jedna látka tzv. AIEgenem a hlavní roli hraje výše zmíněná substituce na atomu dusíku OBN heterocyklu.

V kapitole Závěr jsou stručně shrnuty a zhodnoceny výsledky vlastního výzkumu. Všechny cíle práce byly zcela naplněny. Prezentované výsledky svědčí o vysokém pracovním nasazení a zájmu o studovanou problematiku.

Citace jsou zapisovány ve správném formátu. Přílohy obsahují NMR spektra, UV-vis spektra a regresní závislosti, IČ spektra a ORTEP diagramy (+ tabulku s vybranými krystalografickými daty) připravených oxazaborinů.

Níže uvádím nepřesnosti a chyby, které se v práci vyskytují:

- 1) V seznamu zkratk chybí: ekv., dppf, GC/EI-MS, HP-5MS, I.D., FT-IR, T atd.
- 2) Rozdílné velikosti vzorců ve schématech.
- 3) U sloučeniny 62 chybí ve výpisu ^{13}C NMR spektra posuny dvou uhlíků; u sl. 73f chybí posun jednoho uhlíku (příp. zmínka o stejném chemickém posunu dvou uhlíků).
- 4) Do experimentální části nepatří expresiva, např. „naštěstí“ (str. 61).
- 5) Název „fenylboronová kyselina“ (str. 54) je správně „kyselina fenylboronová“, nikoli obráceně; Místo „X-ray analýzy“ má být „rentgenostrukturní analýzy“ (str. 84).
- 6) Nepřesné formulace: např. „...přikapán za $-78\text{ }^\circ\text{C}$ “ (str. 69); v popisu mechanismu na str. 79 je uvedeno „dehydrogenován“, v tomto případě by bylo přesnější použít „dochází k odštěpení hydridu“;
- 7) Gramatické a formální chyby: čárky ve větě (str. 90, 94, 99 atd.), mezi číslovkou a znakem „x“ chybí mezera (str. 27, Experimentální část atd.); „...polovina roztoku 21,6 ml (0,42 mol; 2 ekv.) Br_2 ...“ má být správně „...polovina roztoku (celkem 21,6 ml; 0,42 mol; 2 ekv.) Br_2 ...“ (str. 48).

K oponované diplomové práci mám tyto dotazy:

- Popište předpokládaný mechanismus reakce aromatického, resp. alifatického nitrilu (71 a 72) s arylovaným acetofenonem 63 za podmínek uvedených v kapitole 2.12.4. Porovnejte reaktivitu aromatického a alifatického nitrilu 71 a 72.
- Čemu přisuzujete neúspěšnost reakce typu Claisenovy kondenzace sloučeniny 56 a 64.
- Jak vysvětlíte relativně široké rozmezí bodů tání ($9\text{--}11\text{ }^\circ\text{C}$) u sloučenin 70b, 70d a 70f.
- Popište předpokládaný mechanismus reakce sloučenin 67 s octanem amonným (2.12.2).
- Nezkoušela jste prostudovat metalochromní vlastnosti sloučeniny 73f?

Celkově považuji diplomovou práci za velmi zdařilé a přínosné dílo, jak z hlediska obsahového, tak i po formální stránce, proto ji doporučuji k obhajobě a jednoznačně hodnotím stupněm

A

V Pardubicích dne 30. 5. 2024

Posudek vypracovala:



Ing. Hana Doušová, Ph.D.

Univerzita Pardubice