

OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

Syntéza a charakterizace heterocyklických sloučenin s atomem boru vycházející z β -enaminoamidů

Autor: Bc. Monika Petrová

Bc. Monika Petrová se ve své diplomové práci zabývá syntézou a charakterizací bicyklických heterocyklických sloučenin obsahujících fragmenty BPh_2 a BF_2 . Aspirantka studovala reakci 3-aminobut-2-enamidu s 4-methylbenzondiazonium-tetrafenylborátem a připravila tak triazaborinon a dva izomerní bicyklické heterocykly, oxazaborin-triazaborin (OZB-TZB) a diazaborin-oxadiazaborin (DZB-ODZB). OZB-TZB vznikl i reakcí triazaborinonu (TZB) nebo oxazaborinu (OZB) s kyselinou difenylborinovou. Izomerní sloučenina DZB-ODZB byla získána reakcí kyseliny difenylborinové s diazaborinonem (DZBon). Diplomantka optimalizovala reakční podmínky a připravila řadu dosud nepopsaných bicyklických heterocyklických sloučenin. Zkoumala i vliv přítomnosti báze na složení produktů. Reakcí 3-aminobut-2-enamidu s diazoniovou solí dále připravila azokopulační produkt a produkt hydrolýzy. Azokopulační produkt následně podrobila reakci s kyselinou difenylborinovou nebo s etherátem fluoridu boritého. Téma je konzistentní s problematikou studovanou ve skupině Ing. Markéty Svobodové, Ph.D., navazuje na výsledky předchozího výzkumu a přináší nové poznatky. Předložená diplomová práce obsahuje všechny náležitosti a je členěna standardním způsobem. Rozsah práce je 110 stran, z čehož 17 stran tvoří přílohy (+ 3 příložené listy).

V úvodu jsou stručně představeny sloučeniny boru, jejich vlastnosti a využití.

V Teoretická částí autorka popisuje reakce vedoucí k šestičlenným kondenzovaným heterocyklickým sloučeninám obsahujících fragment BR_2 , a to především tzv. BOPHY (bis(difluorbor)-1,2-bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methylen)hydrazinům). V závěru této kapitoly jsou zmiňovány přípravy bicyklických borových derivátů s uspořádáním O–B–N a N–B–N. Autorka precizně popisuje nejen jednotlivé syntézy, ale i vlastnosti zmiňovaných sloučenin. Rešeršní část je zpracována v souladu se zadáním, obsahuje podstatné informace týkající se dané problematiky a je logicky uspořádána. Úprava je konzistentní.

V Experimentální části jsou nejprve uvedeny technické parametry, další část je pak věnována vlastním syntetickým postupům. Aspirantka optimalizovala reakční podmínky a zkoumala reakce vedoucí k různým borovým derivátům. V této kapitole se objevuje řada nepřesností, které budu diskutovat níže. V několika případech byly získány směsi strukturně podobných produktů, jejichž analýza byla komplikovaná. Diplomantce se však podařilo jednotlivé produkty ze směsí izolovat. V rámci diplomové práce byla připravena široká škála sloučenin, které byly charakterizovány dostupnými fyzikálně-chemickými metodami (NMR spektroskopii, body tání a u dosud nepopsaných sloučenin i elementární analýzou). Tři bicyklické heterocyklické sloučeniny boru byly charakterizovány rentgenostrukturní analýzou. Zde mírně postrádám charakterizaci sloučenin pomocí HRMS.

Na začátku kapitoly Výsledky a diskuze jsou zmíněny výsledky předchozího výzkumu reaktivity β -enaminoamidů s 4-methylbenzondiazonium-tetrafenylborátem, na něž navazuje vlastní práce. Autorka poté diskutuje výsledky vlastního bádání a značnou část této kapitoly tvoří rozsáhlá diskuze týkající se NMR analýzy všech připravených borových heterocyklů. Jejich struktura byla podrobně analyzována pomocí 1H , ^{15}N , ^{11}B a ^{19}F NMR spektroskopie a využita byla i 2D NMR technika 1H – ^{15}N HMBC. Interpretace získaných NMR dat má vysokou úroveň. Aby se čtenář lépe orientoval v textu, byly k práci přiloženy tři listy obsahující tabulky s chemickými posuny borových heterocyklů a také seznam vybraných struktur připravených sloučenin. Bohužel, tento seznam není úplný a účel příloh tak není příliš splněn. Celá tato kapitola by mohla být dle mého názoru lépe uspořádána (zvláště syntetické přístupy a NMR analýza) tak, aby byly výsledky výzkumu přehledněji shrnuty. Závěr této kapitoly je pak věnován diskuzi týkající se UV–vis analýzy vybraných sloučenin. Diplomantka prostudovala závislost polohy absorpčních maxim těchto derivátů na polaritě rozpouštědla.

V kapitole Závěr jsou stručně shrnuty a zhodnoceny výsledky výzkumu. Všechny cíle práce byly naplněny. Diplomantka připravila sloučeniny obsahující fragmenty oxazaborinu, diazaborinu, triazaborinu, oxadiazaborinu, diazaborinonu a triazaborinonu. Na atomu boru byly navázány fenyl a/nebo atomy fluoru.

Odkazy na literaturu a citace jsou zapisovány ve správném formátu. Příloha, která je součástí práce obsahuje NMR spektra připravených sloučenin a tabulku s chemickými posuny.

Níže uvádím několik vybraných nepřesností a chyb, které se v práci vyskytují:

- 1) Autorka v práci uvádí, že prováděla reakce azokopulačního produktu 103 s etherátem fluoridu boritého ve stechiometrickém poměru 1:1 a 1:2 (viz. názvy kapitol 2.2.19 a 2.2.20). Nicméně, dle molů etherátu fluoridu boritého uvedených v experimentální části byl použit poměr 1:2 a 1:4. Dle použitého objemu 48% roztoku byl poměr opravdu 1:1 a 1:2. Z uvedených postupů tudíž není jasné, v jakém poměru látky skutečně reagovaly.
- 2) Ve Schématu 43 chybí produkt 96 získaný metodou A, výtěžek 45 %; viz Tabulka 1).
- 3) Součástí Přílohy 35 je tabulka s chemickými posuny sloučenin připravených v rámci této diplomové práce a sloučenin publikovaných v lit. [28]. Pro přehlednost by bylo vhodné uvést označení sloučenin používané v diplomové práci (např. „Triazaborinon a“ je TZBon 96; „Oxazaborin a“ je OZB 98; „Diazaborinon a“ je DZBon 99). Také zde chybí odkaz na literaturu.
- 4) V názvu práce v AJ je místo „on“ uvedeno „od“ (str. 2).
- 5) V textu často nejsou uvedeny čísla sloučenin nebo odkazy na příslušná schémata (str. 43, 44, 48 atd.)
- 6) Na začátku kapitoly 3.1.1 autorka popisuje reakci 3-aminobut-2-enamidu 95 s diazoniovou solí 93 v poměru 1:1 a 1:2. Pro lepší orientaci by bylo vhodné znázornit zmiňované reakce ve schématu ještě před diskuzí týkající se NMR analýzy izolovaných produktů (str.64).
- 7) Formální chyby/nepřesnosti: Citace jsou v celé práci uváděny v závorce v horním indexu, ale nesprávně s mezerou před hranatou závorkou (citace je mnohdy na prázdném řádku, např. str. 18, 35 atd.).
- 8) V celé práci autorka používá název „fenylborinová kyselina“, ale správně je „kyselina fenyloborinová“;
- 9) Zvláštní formulace „zisk produktu“ se objevuje v celé práci (např. str. 34.); úsměvným dojmem působí věta „V témže roce byl publikován další článek s obdobnou substitucí.“ (str. 34).
- 10) Gramatické chyby: mnohdy je ve větě vypuštěn přísudek, např. „filtrační koláč (octan sodný) promyt...“ (chybí „byl“, str. 49 apod.)
- 11) Zkratky uvedené v seznamu zkratk mnohdy nejsou použity, např. „ekv.“ vs. „ekvivalent“, „DCM“ vs. „dichlormethan“ apod.; chybí sjednocení.
- 12) V Seznamu zkratk nejsou některé zkratky uvedeny: např. Ph, AP, ACN atd.

K oponované diplomové práci mám tyto dotazy:

- Upřesněte, v jakých poměrech probíhaly reakce azokopulačního produktu 100 s etherátem fluoridu boritého (2.2.19 a 2.2.20).
- Na str. 86 uvádíte, že všechny deriváty podrobené UV-Vis analýze vykazují fluorescenci v pevné fázi. Studovala jste u těchto sloučenin luminiscenční chování v roztoku (např. agregací indukovanou emisí)?

Diplomovou práci Bc. Moniky Petrové považuji z hlediska obsahového za velmi zdařilé dílo, doporučuji ji k obhajobě a hodnotím stupněm

A

V Pardubicích dne 30. 5. 2024

Posudek vypracovala:


Ing. Haňa Doušová, Ph.D.

Univerzita Pardubice