

Oponentský posudek disertační práce Ing. Pavla Kozáčka:

Syntéza a vlastnosti nových derivátů 1,2,3-diazapnikolů

Disertační práce Ing. Pavla Kozáčka se sestává ze 116 stran textu a kopií tří publikovaných prací. Disertační práce je členěná do sedmi kapitol a zahrnuje 205 literárních odkazů.

Tématem disertační práce jsou přípravy nových derivátů 1,2,3-diazapnikolů, popis jejich vlastností a studium jejich reaktivity. Tyto látky se uplatňují jako ligandy v koordinační chemii. Pozornost je zejména věnována polycyklickým kondenzovaným derivátům 1,2,3-diazapnikolů a heteropentalenů, s důrazem kladeným na využití heteroanelovaných cyklopentadienylových sloučenin při syntéze metallocenových komplexů, tzv. heterocenů.

V Teoretické části (strany 11-46) jsou shrnuty publikované výsledky týkající se heteropniktolů od jejich objevu v roce 1967 po současnost, kde prvky, které se v nich uplatňují, jsou zejména dusík a fosfor, v některých případech i další. Deriváty pniktolů jsou nepochybně zajímavým tématem pro další výzkum i v dnešní době.

Na straně 47 jsou uvedeny cíle disertační práce.

V Experimentální části (str. 48-68) jsou popsány přípravy látek a jejich charakterizace pomocí teplot tání, elementární analýzy, ^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{29}Si a ^{31}P NMR, IČ, Ramanových a UV-VIS spekter, ESI-MS dat a elektrochemických a magnetochemických měření. Vzhledem k vysoké citlivosti připravených derivátů diazapnikolů vůči vzdušné vlhkosti, byly téměř všechny syntézy a čisticí operace prováděny Schlenkovou technikou v argonové atmosféře, nebo ve vakuu. Výsledky použití spektrálních metod jsou vždy uvedeny u každé připravené sloučeniny. Bylo připraveno a charakterizováno třicet šest látek. U sedmnácti sloučenin z nich byla provedena rentgenostrukturní analýza.

V kapitole Diskuse (str. 69 - 103) jsou komentovány postupy při přípravě látek a výsledky NMR, IR a rentgenostrukturních analýz. Dále byla pozornost věnována elektrochemickým metodám, výsledkům kvantově-chemických výpočtů, pro vybrané systémy byla studována míra aromaticity prostřednictvím hodnot NICS.

Všechny výsledky uvedené v disertaci jsou experimentálně doloženy odpovídajícím a přesvědčivým způsobem. Práce je sepsána přehledně a logicky.

Výsledky disertační práce představují originální výsledky, které byly publikovány v *Organometallics*, další dvě publikace jsou v *New Journal of Chemistry*, ve všech třech publikacích je Ing. Pavel Kozáček prvním autorem. Jedná se kvalitní mezinárodní časopisy, kde práce prošly důkladným recenzním řízením.

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) Obr. 14: Proč jsou v rentgenové struktuře uváděny dvojné vazby? Totéž na str. 16 Obr. 8 a další. Stejný termín molekulová struktura je používá např. u Obrázků 40-45.
- 2) Str. 23 uprostřed: Co si mám představit pod pojmem „suchý kyslík“?
- 3) Str. 48: NMR spektrometr se jmenuje Bruker NEO. Ascend je typem magnetu.
- 4) Experimentální část: Pro čtenáře by bylo užitečné a pohodlné, kdyby u každého popisu přípravy mohl být uveden taky vzorec připravované látky, zejména tam, kde jsou použity zkratky, a nikoliv standardní vzorec.
- 5) V Experimentální části je uvedeno, že byla měřena ${}^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra. Zkoušeli jste měřit ${}^3\text{P}$ NMR spektra se zachováním interakčních konstant? Mohlo by to být užitečné při interpretaci ${}^1\text{H}$ NMR spekter.
- 6) Str. 60, 4.25 *1'-Bis(2H-1,2,3-diazArsol-5-yl)ferrocen* má být diazAArsol. V ostatních případech je správně.
- 7) Str. 73, Schéma 43: Je zřejmé, co rozhoduje o tom, že u látek 10 - 12 se zapojí do koordinace fosfory, zatímco u látky 13 atomy dusíku? Je známá nějaká látka, kde by se do koordinace zapojil jeden dusík a jeden fosfor?
- 8) Oceňuji zarputilost, s níž byly prováděny pokusy o koordinaci s diazapniktolyl-ferroceny a velkým množstvím činidel, popsané na stranách 81-82, přesto, že byly neúspěšné.
- 9) Str. 97-8: Nejsem expertem na elektrochemické metody, ale pochopil jsem, že oxidace je ireverzibilním procesem, takže křivka v cyklickém voltamogramu se bude, předpokládám, zmenšovat. Jsou na obrázcích finální křivky, nebo by po delším čase vymizel signál úplně?

Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly publikovány jako jeden článek v *Organometallics*, další dvě publikace jsou v *New Journal of Chemistry*, ve všech třech publikacích je Ing. Pavel Kozáček prvním autorem.

Ing. Pavel Kozáček nepochybně prokázal schopnost systematické vědecké práce a splnil cíle disertační práce vytyčených na straně 47. Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že disertant vyhověl všem požadavkům kladeným na doktorské disertační práce, a proto práci Ing. Pavla Kozáčka

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 30.5.2024