

Oponentský posudek diplomové práce Bc. Richarda Chlebíka:

P,C,P pincerový ligand v chemii organocíničitých sloučenin

.....

Diplomová práce Bc. Richarda Chlebíka se sestává ze 89 stran textu, který je rozčleněn na Úvod, Experimentální část, Diskusi, Závěr a seznam použité literatury, kde je uvedeno třicet odkazů.

Autor na prvních dvanácti stranách v rámci Teoretické části uvádí odkazy na práce, které popisují přípravy *N,C,N* a dvou typů *O,C,O* pincerů, a to derivátů fosforité kyseliny a jednoduchých etherů. Tyto látky byly mimo jiné použity k přípravě derivátů odvozených od čtyřmocného cínu. Výsledkem literární rešerše byl poznatek, že jinak velmi populární *P,C,P* ligandy, velmi často využívané v chemii přechodných kovů, nebyly dosud využity ke koordinaci sloučenin p-prvků.

Cíle a záměry diplomové práce jsou uvedeny na straně 21.

V Experimentální části (strany 22 – 52) jsou popsány syntézy výchozích sloučenin se zaměřením na substituenty se substitucí -*O-PtBu*₂ v polohách 2 a 6 aromatického jádra a následně pak nových látek včetně jejich charakterizace. Diplomant připravil 23 originálních sloučenin, což je nepochybně úctyhodné číslo. Látky byly charakterizovány pomocí teplot tání, ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P a ¹¹⁹Sn NMR spektroskopii a zejména byla použita rentgenostrukturní analýza u šestnácti látek, jak je dokumentováno na stranách 24 - 29.

V kapitole Diskuse (od str. 53) je nejprve komentována několikastupňová příprava a charakterizace ligandu se dvěma skupinami *O-PtBu*₂ v polohách 2 a 6 aromatického jádra s využitím multinukleární NMR spektroskopie a výsledků rentgenostrukturní analýzy. Následně byly studovány jejich reakce s různými deriváty cínu a síry s analogickým vyhodnocením. V některých případech došlo jen k částečné koordinaci, nebo nebyla pozorována koordinace vůbec, velmi pravděpodobně kvůli sterickým nárokům některých substituentů.

Výsledky práce jsou prezentovány přehledně a závěry uvedené v diplomové práci jsou podloženy dostatečným počtem odpovídajících experimentů. Velmi přehledná jsou zejména Schémata na stranách 53, 61 a 84.

K práci mám jen několik drobných připomínek:

1. Strana 23: Názvy NMR spektrometrů jsou Bruker AVANCE III a Bruker NEO. Ultrashield a Ascend jsou jen názvy typů magnetů.
2. Asi by bylo výhodnější psát substituenty jako $-O-P(t-Bu)_2$ než $-O-PtBu_2$. Doporučuji zvážit před publikováním výsledků.
3. Experimentální část: U organocínitých látek jsou uváděny interakční konstanty ${}^nJ({}^{119/117}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$. Pokud tam jsou uvedena odpovídající dvě čísla jako u ${}^1J({}^{119/117}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$, nelze proti tomuto značení nic namítat, i když by stačilo uvést jen údaj pro ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$, protože hodnota ${}^1J({}^{117}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ odpovídá násobku ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ a podílu gyromagnetických poměrů. Problém nastane, když je ve spektru jen jeden rozšířený signál pro ${}^{119/117}\text{Sn}$ satelity nebo u malých hodnot interakčních konstant ${}^nJ(\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$. Tam by se mělo používat jenom značení ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$, viz i str. 57.
4. Tabulka 7, str. 54: Níže v textu je uvedeno, že v ${}^{31}\text{P}$ NMR byly patrné interakce s izotopy ${}^{10}\text{B}$ a ${}^{11}\text{B}$ u látky **1-BH₃**. Asi by bylo vhodné interakci ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{11}\text{B})$ uvést i ve druhém sloupci, případně ukázat odpovídající část spektra, protože sice nedošlo prakticky k žádné změně chemického posunu fosforu, ale štěpení fosforového signálu je důkazem vzájemné interakce.
5. K vyřešení nebo lepšímu pochopení neekvivalencí uvedených na stranách 58 a 59 by bylo třeba použít 2D homo i hetero NMR experimentů.
6. Byly nalezeny rozdíly v chování některých látek v roztocích a tuhé fázi. Zvažovali jste možnost měření ${}^{31}\text{P}$ ssNMR, na což máte dostupné vybavení? Domnívám se, že by to stálo za vyzkoušení, i když pochopitelně nemohu předem zaručit zajímavé informace.

Závěr:

Bc. Richard Chlebík jednoznačně splnil zadání diplomové práce. Prokázal svoji aktivitu, která je dokumentována množstvím získaných výsledků a předložil podle mne velmi vydařenou diplomovou práci. Zejména oceňuji novost problematiky spočívající v použití P,C,P ligandů pro p-prvky a masivní nasazení multinukleárního přístupu a provedení a vyhodnocení velkého počtu rentgenostrukturních analýz. Na základě výše uvedených skutečností hodnotím recenzovanou diplomovou práci známkou

A.

Prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

č.p. 296

533 54 Rybitví

V Pardubicích 23.5.2024