



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

V Praze dne 22. 5. 2024

Obhajovaná diplomová práce se zabývá přípravou a studiem reaktivity velmi objemných ligandů, které jsou nutné pro stabilizaci méně obvyklých oxidačních stavů a nízkých koordinačních čísel v komplexech iontů kovů (jak přechodných, tak nepřechodných). Tyto ligandy také umožňují stabilizaci neobvyklých vazebných poměrů ve sloučeninách prvků hlavních skupin. Po experimentální stránce se jedná o náročnou tematiku vyžadující práci ve striktně inertních podmínkách. Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci uchazeče a podstatně rozšiřuje danou problematiku. Prozkoumaná oblast má velmi dobrý chemický příběh a výzkumná činnost vždy vycházela s předchozími daty a směřovala k naplnění záměrů diplomového projektu. Činnosti popsané v diplomové práci svědčí o velké zkušenosti uchazeče s návrhem směru výzkumu, s náročnými syntézami a posléze i s interpretací získaných dat. Diplomová práce nakonec vedla k popisu zcela nové třídy nesymetrických objemných ligandů, jejichž sterická náročnost je optimálně „odladěna“ pro žádanou reaktivitu organoprvkových sloučenin a jejich stabilizaci.

Úvod práce poskytuje dobrý přehled o stavu zkoumané problematiky ve světě. Rozsáhlá experimentální část ukazuje na množství práce, kterou uchazeč musel vykonat, aby diplomová práce vznikla v této podobě. Na druhou stranu mám k této části několik poznámek uvedených níže (často je popis nepřesný a/nebo není dostatečně explicitní). Diskuse je taktéž rozsáhlá a podrobná. Této části by prospěla lepší dokumentace různých závěrů pomocí obrázků či tabulek v textu diskuse (některé případy jsou uvedeny níže). Závěry jsou logické a dokumentují nové poznatky získané při řešení diplomového projektu. V textu a v referencích na literaturu jsou ale mnohé (většinou formální) nedostatky, které by se určitě v závěrečných pracích objevovat neměly (viz níže).

Celkově lze říci, že předložená diplomová práce obsahuje nadstandardně velké množství dat (odpovídající takřka práci disertační) – ať už se jedná o počet připravených látek a jejich zevrubnou charakterizaci, nebo o množství prozkoumaných reakčních cest (které často nevedou ke kýženému výsledku, ale jsou nutné k celkovému pochopení dané problematiky). O vysoké kvalitě uchazeče a jeho práce svědčí jak už publikované články v prestižních časopisech, tak úspěšná vystoupení na konferencích. Pokud jde o text diplomové práce jako takové, mám několik poznámek uvedených níže – formální stránce textu měla být věnována podstatně větší péče. Ač některé z nich se zdají být podstatné, nesnižují vysokou a nadstandardní kvalitu předložené diplomové práce. Spíše svědčí o tom, že takto rozsáhlá diplomová práce se prakticky nemůže úplně vyhnout chybám a nepřesnostem, kterých si obvykle všimne až oponent.

Práci může určitě být postoupena k obhajobě a jednoznačně navrhuji hodnocení „výborně“. A současně si myslím, že práce uchazeče na tomto diplomovém projektu by měla být oceněna i dalšími způsoby, které jsou možné pro vynikající studenty.



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

K práci mám následující poznámky či připomínky.

Některé poznámky (explicitně zmíněné) nejspíše budou vyžadovat doplnění/opravu diplomové práce (podle rozhodnutí komise a způsobem obvyklým na pracovišti uchazeče). Některé poznámky se vztahují k různým místům v textu a není tedy explicitně uváděno jejich přiřazení – ale byly probrány s uchazečem a nevyžadují komentáře u obhajoby, ani jakékoli změny textu.

- Pokud jsou v textu použity (semi)triviální názvy („nepovolené“ názvoslovím IUPAC) chemických sloučenin, měl by být uveden jejich systematický název (např. v seznamu zkratk).

- Seznam zkratk. Pokud už je explicitně uváděn seznam zkratk, měl by být kompletní a vysvětlení zkratk by mělo být formálně správné (dle triviálního a/nebo systematického názvosloví). Zde tomu tak není – seznam není kompletní a některé definice zkratk nejsou názvoslovně správné (např. hydro vs. hydrido, správné použití pomlček, přesná zkratka i pokud jde o velká/malá písmena, použití kurzívy a indexů). Čtenáři by pomohlo, pokud by byl seznam logicky řazen podle nějakého kritéria, např. abecedy.

Chybějící zkratky, kterých si oponent všiml při prvním čtení (místo/str. prvního výskytu): Imes (21), DBU (27), Ts (31), Pet-Et (36), F*/F^{Me} (42), DMAP (47), LT (51), Tol (55), T^x/F^x (60), několik zkratk na str. 60, *p*-Tos (66), Ter (75), dmp (81) + triviální názvy benzhydryl/benzhydrol, trityl.

- str. 29, 2 řádek. Pravděpodobně nebyl použit hlinitan, ale boritan.

- str. 30, 5. ř. zdola. Má být pravděpodobně uvedeno „... označovány jako *m*-terfenyl-aniliny.“

- Seznam chemikálií. Podobně jako u seznamu zkratk. Pokud už je seznam explicitně uveden, měl by být kompletní a názvy (triviální, systematické) a vzorce chemikálií by měly být správné. Např. di(*t*-butyl)-dikarbonát, 4-(*N,N*-dimethylamino)-pyridin, „benzhydrol“ (= difenyl-methanol), acetonitril ... V seznamu chybí mnohé reagenty zmiňované v experimentální části a především v diskusi. Měly by zde být uvedeny chemikálie, které byly připraveny dle literatury spolu a patřičnou citací. Také zde by definované řazení podle vhodného kritéria pomohlo čtenáři v orientaci.

- Metodika. Pokud je explicitně uvedeno čištění a uchovávání rozpouštědel, mělo by být taktéž explicitně uvedeno používání, čištění a/nebo uchovávání jiných reagentů, které mohou obsahovat vodu, kyslík nebo se mohou rozkládat apod. (např. aminy, použité jako báze, nebo deuterovaná rozpouštědla). Není uvedeno zařízení na stanovení bodu tání a způsob stanovení bodu tání.

- str. 42 a dále. Není uveden zdroj sloučenin F*–NH₂ a F^{Me}–NH₂. Proč chybí spektrum ¹³C{¹H} NMR sloučeniny **1a**?

- str. 44, 6. řádek shora a podobně dále na mnoha místech. „Roztok byl oddekantován, promyt hexanem a vysušen.“ Předpokládám, že oddekantovaný roztok v běžném organickém rozpouštědle nemůže být snadno promýván hexanem a poté ještě vysušen... Podobně např. na str. 48, příprava látky **9**. „...Reakční směs... Dále byla zfiltrována a rozpuštěna v hexanu.(?) ...“

Jak/čím bylo prováděno vysušení? Toto není definováno - opět na mnoha místech.



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

- str. 46. Není uveden zdroj látky $\text{Ar}^*\text{NH-SiMe}_3$. Není definován zdroj $\text{Ar}^*\text{-NH}_2$. Látka **5** neobsahuje žádnou vazbu N=CH , která se objevuje v přiřazení píku ve spektrech NMR.
- str. 47, schéma přípravy sloučeniny **7** a na několika dalších místech v textu/ve schématech. Sloučenina nad šipkou ve schématu nemůže posloužit jako výchozí látka pro syntézu aminů chráněných skupinou $-\text{Boc}$. „... Filtrační koláč...“ ? – žádná filtrace není v návodu uvedena...
- str. 47, sloučenina **8** (zde a na několika dalších místech). „(□-C=O)“ v žádném (!) případě nelze uvádět v textu (názvosloví organické chemie musí být dodrženo) a tato chyba musí být opravena.
Jak byl zahříván (a poté refluxován) roztok v kyselině octové na $175\text{ }^\circ\text{C}$, když bod varu kyseliny octové je podstatně nižší?
- str. 50, příprava **12**. Jednalo se o roztok HCl ve vodě? Jak bylo prováděno zahřívání výrazně nad bodem varu MeOH po dobu 7 dní? Obecně - na mnoha místech jsou pravděpodobně myšleny vodné roztoky, ale není to definováno.
- str. 52. látka **14**. Mělo by být explicitně uvedeno, že produkt byl izolován jako směs dvou isomerů v poměru XX:YY .
- str. 53, nadpis: „benzenoát“.
- str. 54, příprava **16**. Opravdu byly navážky prováděny s přesností na mg a objemy měřeny na mikrolitry?
- str. 58, 2. řádek. K reakci byla použita sloučenina **18**, ne **19**. Měla by být zmíněna jedovatost sloučenin arsenu a především jeho organických derivátů.
- str. 58 + 59. Zcela chybí charakterizace látek **22** a **23**. Není dokázáno, co přesně bylo připraveno - monokrystaly nereprezentují celý objem izolovaného vzorku.
- Příprava látky **22** a odpovídající diskuse na str. 81. Údaje na obou místech nejsou konzistentní.
- Látky **F** a **T** nemají uveden zdroj (jak/odkud byly získány).
- str. 60 a několik dalších míst v diskusi (popř. i v experimentální části), které komentují neúspěšné pokusy. V těchto částech by diplomové práce prospěl více explicitní popis (ne)reaktivity látek a s tím spojených podmínek reakcí – diplomová práce není publikace a měla by uchovávat i „know-how“ pracoviště...
- str. 61. Látky s indexy **a/b** by měly být explicitně definované.
- str. 62–63. Látky **4a/b** jsou zde bohatě diskutovány a je uvedena jejich krystalová struktura – ale nejsou vůbec zmíněny v experimentální části. Ač nebyly izolovány jako čisté, mělo by být explicitně definováno, jak byly získány monokrystaly a na jakých roztocích a jakým způsobem byla prováděna spektrální měření. Toto by mělo být doplněno.
- str. 63, Schéma 26. 1. reakční šipka: zde má být uvedena dimethylová skupina dvakrát. Sloučeniny **a/b** by měly být explicitně definovány.
- str. 65. Neexistuje Schéma 27A/27B, ale pouze Schéma 27 a v něm uvedené látky **A** a **B**.
- str. 67, řádek 4–6 shora. Neexistuje Schéma 29A/29B, ale pouze Schéma 29 a v něm uvedené látky **A** a **B**.



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

- str. 69, dolní odstavec. Je zdůrazněno, že se jedná o 3. strukturně charakterizovanou látku daného typu. Bylo by vhodné uvést reference na předchozí 2 látky.
- str. 73. Diskusi o isomerech látky **12** by bylo vhodné dokumentovat obrázkem či obrázky spekter NMR.
- U látky **14** by bylo vhodné explicitně říci, že obsahuje chirální atomy fosforu.
- str. 77–79. Je diskutována látka **19** a je uvedena její krystalová struktura. O látce nejsou informace v experimentální části. Mělo by být explicitně definováno, jak byly získány monokrystaly a jakým způsobem byla prováděna spektrální měření. Toto by mělo být doplněno. I zde by diskuse mohla být podpořena obrázky spekter.
- str. 79–82. Diskuse by mohla být podpořena obrázky spekter NMR různých jader. Látka **23** není zmíněna v experimentální části. Ač látka nebyla izolována zcela čistá, mělo by být explicitně definováno, na čem a jakým způsobem byla prováděna spektrální měření. Toto by mělo být doplněno.
I zde by diskuse mohla být podpořena obrázky spekter. Byly měřeny NMR spektra ^{11}B ?
- str. 81. Látka **23** v diskusi má pravděpodobně být látkou **24**.
- V práci by mělo být používáno správné systematické nebo semi-triviální názvosloví (většinou se jedná o názvosloví organické chemie). Jde především o správné použití kurzívy, pomlček a různých závorek v názvech sloučenin a ve vzorcích. Např. substituenty definované lokanty musí být odděleny pomlčkou (tj. 2,4,6-trimethyl-anilin, atd.).
- Všechny fyzikální/fyzikálně-chemické veličiny by měly být psány kurzívou.
- Reference. Formát referencí je nejednotný a s mnoha chybami (např. chybějící stránkování, ref. 85). V chemii se obvykle používá pro definici zkratk časopisů standard Chemical Abstracts - měl by být dodržen i zde. Formát citací by měl být jednotný. Toto by mělo být opraveno.

Ačkoli je práce velice uzavřená, mám několik otázek.

- U některých sloučenin majících přímou vazbu C–P bych očekával interakční konstantu $^1J_{\text{PC}}$. Proč u nich nebyla pozorována (např. **1b**)? Podobně bych očekával konstantu $^2J_{\text{PC}}$, i v systému C–N=P (u všech sloučenin s tímto strukturálním motivem). Má nějaké vysvětlení to, že tyto interakce nebyly pozorovány?
- str. 49. Látka **11** byla izolována v poměrně malém výtěžku (15%). Je známo, jaké jsou další složky reakční směsi? Dá se odhadnout, např. pomocí NMR nebo MS, složení reakční směsi nebo různých nečistých frakcí/roztoků zbylých při čištění produktu?
- Látka **14**. Jak byly přiřazeny signály NMR jednotlivým izomerům *cis*- a *trans*-?
- Schéma 26. Byl uvažován test, při kterém by byl do roztoku látek **4a/b** přidán $\text{Et}_3\text{N}\times\text{HCl}$ a sledován vznik látky **3a/b**? Nebo alespoň posun rovnováhy s různým množstvím (extra) $\text{Et}_3\text{N}\times\text{HCl}$ v roztoku. Jak by tomu bylo u látky **13**?



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

- str. 73, látka **14**. Je řečeno, že byly pozorovány 2 majoritní signály. Byly pozorovány i „minoritní“ signály a lze o těchto bočních produktech něco říci?

- Jak byly prokázány boční produkty, a jejich struktura, při přípravě látky **24**?

- Byla pro přípravu látek s fragmentem $>C-NH-PCl_2$ uvažována reakce silylovaných aminů s PCl_3 ?


Petr Hermann