

Oponent: Doc. Ing. Radek Cibulka, Ph.D.

Posudek oponenta:

Předložená diplomová práce se zabývá elektrochemickým a spektroeletrochemickým studiem mono-, di- tri- a tetranitrocalix[4]arenů a studiem komplexotvorných rovnováh elektrochemicky generovaných radikálových aniontů tetranitrocalix[4]arenu s kationty alkalických kovů. Výsledkem je ucelená studie, která mimo jiné ukazuje na možnosti využití elektrochemických metod při studiu konformačního chování calixarenů v roztoku, což je při nízkých koncentracích informace jinými analytickými metodami obtížně dostupná.

V úvodu práce je velmi podrobně zmapována literatura týkající se elektrochemického chování calixarenů. Tento přehled je zpracován velmi pečlivě včetně nejnovějších článků týkajících se této problematiky a zahrnuje rovněž elektrochemické chování derivátů calixarenů, jako například oxa- a thia-calixarenů a komplexů calixarenů. Druhá část úvodu představuje dnešní možnosti elektrochemických a příbuzných metod, což ocení zejména čtenáři, kteří nemají s touto oblastí chemie zkušenosti. Následuje experimentální část, ve které jsou přehledně popsány použité metody i provedení experimentů.

Rovněž hlavní část práce, „Výsledky a diskuse“ je radost číst. Všechny experimenty jsou náležitě vysvětleny včetně motivace k jejich provedení. Výsledky jsou dostatečně diskutovány a všechny závěry náležitě podloženy získanými výsledky. Za zmínku stojí zejména odhalení rozdílného mechanismu redukce dvou konformerů 1,3-dinitrocalix[4]arenu: *cone*- a 1,3-*alternate* svědčícího o jejich různé konformační rigiditě v dimethylformamidu. Dalším zásadním zjištěním je skutečnost, že přestože nitrocalix[4]areny nekomplexují ionty kovů, radikálové anionty vzniklé jejich redukcí komplexují ionty alkalických kovů poměrně silně. Konstanty stability a stechiometrie komplexů byly stanovovány s využitím posunů půlvlnových potenciálů způsobených vlivem tvorby kineticky labilních komplexů.

K práci mám jen drobné připomínky, které jsou spíše formálního charakteru a nesnižují tak vysokou úroveň předložené práce:

1. Pro označení „vrchní“ a „spodní“ části calixarenů se používá označení horní a dolní okraj, stejně jako u cyklodextrinu a podobných sloučenin. Označení „kruh“ používané v práci je neobvyklé.
2. Předpona „poly“ v označení polynitrocalixareny (např. str. 29) také není vhodná. Používá se většinou v případech, kdy se určitý strukturní rys opakuje alespoň desetkrát.
3. Správný název „monomeru“ tetranitrocalix[4]arenu je 1-methoxy-2,6-dimethyl-4-nitrobenzen. V práci je uvedeno „1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzen“ (str. 35-39).

Následující dotazy mohou sloužit jako námět pro diskusi:

1. Jakou má diplomant představu o struktuře komplexu tetranitrocalix[4]arenu ve stavu radikálového aniontu s alkalickými kovy? Převládá zde elektrostatická interakce?
2. Tetranitrocalix[4]aren **K4** obsahující na dolním okraji methoxyskupiny je zmíněn v diplomové práci na několika místech, ale není podrobně studován. Studovány byly, velmi správně, pouze deriváty s propoxyskupinou, která zabezpečuje konformační stabilitu. Jaké elektrochemické chování lze očekávat u derivátu **K4**, který pravděpodobně nebude konformačně stálý?

Na závěr bych rád konstatoval, že předložená diplomová práce je na vysoké úrovni a to jak z experimentálního hlediska, tak z hlediska jejího zpracování. Práce je napsaná čtivě, je bez překlepů s velmi dobrou grafickou úpravou. Jedná se o aktuální problematiku, takže bude jistě skvělým podkladem pro připravované publikace. Proto rád konstatuji, že diplomant splnil zadání diplomové práce. Tuto práci doporučuji k obhajobě a hodnotím ji stupněm

výborně.

V Praze

dne 31.5. 2013

.....
podpis oponenta