

Oponentský posudek disertační práce Mgr. Ladislava Drože „Studium dipólových momentů série substituovaných 1-(*p*-X-fenyl)-2-Y-1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12) a 1-(*p*-X-fenyl)-12-Y-1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů(12).

Předložená práce se zabývá studiem dipólových momentů substituovaných 1,2- a 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranů s cílem vyšetřit přenos efektů skupin přes karboranový skelet. Tato studie byla motivována potenciální možností využití těchto sloučenin v molekulární elektronice.

Bylo nutno připravit velké množství vhodně substituovaných karboranů, a to jak známých, tak dosud nepopsaných. Byly připraveny mono-, di- i tri- substituované dikarba-*kloso*-dodekaborany, kde substituenty jako halogeny, methyl, methoxyl, hydroxyl, amino, dimethylamino byly připojeny přímo na karboran a dále látky, kde uvedené skupiny byly na karboran připojeny přes *p*-fenylen. Dále byly pro srovnání připraveny serie analogických modelů, kde místo karboranů byl použit benzen, bifenyl a terfenyl. To vše si vyžádalo mnoho syntetické práce, při které byla získána řada cenných informací.

Od všech zmíněných látek byly stanoveny dipólové momenty v benzenu, měřením permitivity a indexu lomu zředěných roztoků (při extrapolaci na nekonečné zředění). Na základě odchylek od aditivity a velikosti interakčních dipólových momentů pak byly diskutovány polarizační vlastnosti a přenosové efekty karboranových skeletů. U některých z látek byly rentgenostrukturní analýzou získány geometrické parametry, které doplnily fakta získaná analýzou dipólových momentů.

Po formální stránce by asi bylo vhodné přidat tabulku s názvy a číslováním připravených sloučenin, protože chceme-li například v diskusní části zjistit o jaké konkrétní látce jde, je někdy dost pracné hledat a orientovat se pomocí jim přiřazených čísel. Navíc zde snadno dochází k chybám, jako třeba na str. 77, kde se uvádí, že u látky XVII byla provedena rentgenostrukturní analýza (dokonce se zde popisuje příprava krystalů), zatímco na str. 67 se uvádí, že se tuto látku nepodařilo připravit. Další problémy jsou také v názvech látek, například není jasné, proč autor místo fenyl píše 4-fenyl (str. 3, 4 a dále). Rovněž označení substituentů písmeny X, Y a Z v názvech na str. 72 nekoresponduje s označením v tabulkách, což činí data poněkud nepřehledná. Na str. 47 se uvádí v hmotnostním spektru 1,4-difenylbutadiynu poměr m/z molekulárního iontu $[M^+]$ rovný 222, ačkoliv jeho hmotnost by měla být jen 202. Navážka při přípravě látky XIX na str. 68 jistě není 263 g (je zde i

chyba v názvu). Na str. 31 je znak α použit v jiném významu, než se uvádí v tabulce použitých zkratk a symbolů, místo w_2 se zde píše ω_2 apod. Některé další překlepy jsem opravil v textu.

Dále bych měl tyto připomínky.

Definici celkového dipólového momentu molekuly na str. 27 (rovnice (ii)) nepovažuji za příliš rozumnou a to proto, že dipólmoment vazby není jednoznačně danou (a měřitelnou) veličinou, zatímco celkový dipólmoment molekuly ano. Když budu mít třeba tři různé atomy spojené do tříčlenného cyklu a budu znát náboje na jednotlivých atomech, není separace do dipólů jednotlivých vazeb jednoznačná. Závisí na mojí volbě. Na druhé straně, celkový dipólmoment je jednoznačně dán. Definice celkového dipólmomentu pomocí dipólmomentů vazeb je tedy definice nějaké veličiny, pomocí nedefinovaných pojmů. Ve fyzice je dipólmoment definován jinak a doporučoval bych se toho držet (snad až na znaménko, které berou fyzici opačně – ve fyzice směřuje dipól od záporného ke kladnému náboji, chemici tradičně berou směr opačně).

Kapacitu kondenzátoru nemůžeme vztahem (iv) na str. 28 definovat ale vyjádřit. Nejde o definici ale o vztah, který lze ze zákonů elektrodynamiky (či jen elektrostatiky) odvodit.

Zředění (i nekonečné) nezabrání vzniku asociátů s benzenem, jak se uvádí na str. 71.

Na závěr bych chtěl říci, že je škoda, že experimentální data nebyla lépe využita, například porovnáním s hodnotami získanými různými výpočetními metodami. Bylo by tak možno určit, který z teoretických modelů dává spolehlivější údaje o rozložení elektronů ve studovaných látkách.

Přes uvedené připomínky považuji práci za významný přínos jak v oblasti syntetické, tak v oblasti měření dipólových momentů studovaných karboranů a doporučuji ji k dalšímu řízení.

V Praze 7. září 2006

RNDr. Jaroslav Pecka