

Posudek na disertační práci Mgr. Ladislava Drože „Studium dipólových momentů....“

V souladu s cíli práce byla připravena serie 25 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů substituovaných na jednom, či obou atomech uhlíku, případně na boru. Je diskutována příprava cílových karboranů i meziproductů k nim vedoucím, jejich struktury v krystalu, byly změřeny a jsou diskutovány dipolmomenty připravených látek.

Co nového disertace přináší:

Autor velmi obsáhle diskutuje přípravu meziproductů. Zejména přípravě jodderivátů je věnován až neúměrně velký prostor, třebaže všechny jsou již z literatury známy. Autor uvádí nový způsob jodace elektronově chudých aromátů v bezvodém prostředí. Pro tyto reakce jsou již rovněž z literatury známa činidla, je pravdou, že dražší (jedno z nich pravděpodobně vzniká *in situ* za použitých podmínek). Uváděné oxidační činidlo pyridinium dichromát má v Experimental (34 a dále) chybný sumární vzorec. Rovněž zkratka (Py)₂Cr₂O₇ je špatná, pokud autor považuje Py za zkratku pro pyridin. Autorem uváděný nový způsob methylace elektronově chudých anilinů dimethyl-sulfátem pod vlivem mikrovln lze těžko doporučit člověku, který si váží vlastního zdraví (přes autorovo varování). Var dimethyl-sulfátu za současného těkání anilinů z otevřené nádoby do mikrovlnné trouby se těžko slučuje s moderními názory na chemickou syntézu. Některé z látek jistě bylo možno připravit zdravěji nukleofilní substitucí z běžně dostupných chlorderivátů dimethylaminem.

Z řady uváděných karboranů jsou některé nové, značný počet byl již v literatuře popsán. Spojení karboranů s push-pull areny pro porovnání elektronové distribuce mi připadá poněkud násilné.

Připomínky a námítky:

Pikantní je příprava látek XVI a XXII (60, 66) s použitím 10 ml hruškovice. Nebylo možno použít slivovici, či jinou pálenku?

Při přípravě látky XIX měl být zřejmě použit 1,4-difenylbutadiyn a nikoliv butadiyn (68). Proč byly dipolmomenty měřeny při 21°C. Jsou to standardní podmínky? Řada hodnot dipolmomentu převzatých z literatury je uvedena již v Experimentální části, což je poněkud zavádějící. Domnívám se, že měly být porovnány některé hodnoty z literatury s vlastními měřeními, aby bylo zřejmé, jak dobrá je shoda. Pokud to v disertaci uvedeno je, přehlédl jsem to, omlouvám se.

Připravené látky byly v roztoku identifikovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR spekter. Byla skutečně na spektrometru Varian UNITY 400 INOVA měřena ^{13}C NMR spektra při 125 MHz? Ve většině spekter schází přiřazení signálů, u některých ^{13}C NMR spekter neodpovídá počet signálů ve spektru počtu typů uhlíků v molekule (i u jednoduchých derivátů benzenu). Čemu tuto skutečnost autor přisuzuje? Namátkou, jak vysvětlit v ^1H NMR spektru [2-(4-fluorfenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silanu, autorův název (44), hodnoty interakčních konstant a proč je ve ^{13}C NMR spektru 8 signálů místo 7. Podobných nesrovnalostí jsem našel více. Vlastní měřené body tání jsou vesměs uváděny bez intervalů, pouze jedinou hodnotou. Čistota připravených karboranů v jejichž hmotnostních spektrech se vyskytuje řada izotopických píků měla být zřejmě potvrzena jinou metodou.

V úvodu a zejména v diskusi je řada vágních, neurčitých, nic neříkajících formulací. Autor má zjevně malou zkušenost s formulací vědecké práce, která musí být stručná, jasná a jednoznačná. Jaký je na příklad rozdíl mezi mezomerním a konjugačním efektem (78)? Rád bych věděl, jak je to s existencí iontu Γ^+ . Byla skutečně prokázána? Jakou metodou? Jak rozumět formulaci, že „v kanálech zůstala zbytková elektronová hustota“ (94)? „Solvát unikl“ (95), pravděpodobně solvent.

V práci je množství prohřešků proti chemickému názvosloví a terminologii. Dále uvádím jen výběr, nikoliv vyčerpávající výčet chyb. Trimetylstanyl, thioethery, t-butyl, fosfónium (20), tetrabutylammonium (20), anilín (25), amíny (49), dimethyl sulfát i dimethylsulfát, chloro-..., butandiyn (68), *N*- má být kurzivou, butyl lithium i butyllithim, borány (71), ethynyl (79), trimethylsilil (79), nukleofilnější kation I^{3+} (87), vypadlý produkt (37), exikátor (37). Co je průřez atomu, vzdálenost vazby, velikost vazby. Molekuly nemají kolegy. Co je [2-(4-fenyl)-1-ethynyl](trimethyl)silan (45)? Co je zpola nasycený roztok NaCl? Co je rekrystalizace z vhodného rozpouštědla a aktivního uhlí? Náhradu diazoniové skupiny jodem nelze považovat za Sandmeyerovu reakci.

Stejně jako si autor neváží chemického názvosloví, chová se macešsky i k mateřskému jazyku. Hrubé chyby jako „našli použití“ (24) „hodnoty byli...“ (72), nebo „krystalizace“ (77) do disertace prostě nepatří. Kavalír místo Kavalier.

Z množství připomínek je zřejmé, že autor nevěnoval přípravě rukopisu a jeho kontrole patřičnou pozornost. Disertace proto vyvolává velmi rozpačitý dojem, přestože je jasné, že bylo odvedeno velké množství experimentální práce a ve spojení s literárními daty byla získána rozsáhlá serie umožňující diskusi rozložení elektronové hustoty v 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaboranů. Navíc se zdá, jako by autor chvílemi ztrácel „hlavní linii práce“. Z těchto

důvodů jen s určitými výhradami doporučuji práci k obhajobě a dalšímu řízení k udělení titulu PhD.

V Pardubicích 31.8.2006

Vladimír Macháček