

Oponentský posudek na disertační práci Mgr. Michala Valáška

Mimořádně rozsáhlá disertace (193 stran!!!) se zabývá syntézou, nebo snad designem, aktivních a pasivních prvků pro molekulovou elektroniku. Práce je zasazena do velmi atraktivní a perspektivní oblasti chemie s velkým aplikačním potenciálem. Záběr disertační práce Mgr. Valáška je velmi široký. Disertand připravil serie sloučenin velmi odlišných typů: polypyridiniové soli, deriváty bicyklo[2.2.2]oktanu, substituované karborany, koordinační sloučeniny dianiontu cyklobutadienu s cyklopentadienylem kobaltu, a jejich kombinace v uspořádání donor elektronů – spojka – akceptor elektronů, případně s fragmentem schopným koordinace s kationtem. Přitom se jedná o velké molekuly jednotlivých typů. Vesměš jde o rigidní systémy lineárního uspořádání. Rozsahem, náročností syntéz i množstvím typů sloučenin tato disertace podstatně přesahuje běžný průměr.

Přestože byly připraveny velké a složité molekuly, autor použil poměrně malý počet typů syntetických operací. Velké molekuly budoval vtipným spojováním jednotlivých stavebních bloků. Tak na příklad při syntéze polypyridiniových solí použil prakticky pouze vhodnou posloupnost přeměn δ -diketon – pyrylium – pyridinium (stejným způsobem, tj. reakcí aminu s pyryliovou solí byly dále napojovány bloky pyridiniových solí ke spojovací jednotce). Dalšími syntetickými postupy bylo oxidativní spojování bloků pomocí CuCl_2 a kaplingy katalyzované mědí, nejčastěji ale Suzukiho kapling palladiem přes estery boronových kyselin. Přehled připravených molekul je impozantní, náročnost a přitom elegance jejich přípravy je obdivuhodná. Zdá se, že všechny komplikované sloučeniny jsou dosud nepopsané a to je fantastické!

Zdůvodnění, proč byly syntetizovány ty, které látky je z úvodu zřejmé, samotné experimenty jsou popsány dostatečně podrobně. Podstatné připomínky k práci nemám. Přiznám se, že v této oblasti chemie nejsem odborníkem a čas, který mi byl pro vypracování posudku vyměřen mi nedovolil proniknout hlouběji do dané problematiky. Rozhodně jsem se ale čtením disertace v mnohém poučil. Těžko mohu posoudit, do jaké míry jsou východiska, ze kterých disertand vyšel originální, nebo nakolik již byly dříve využity. Předpokládám, že nová je syntéza polypyridiniových solí a syntézy struktur typu donor – spojka – akceptor. K tomu se disertand může v obhajobě vyjádřit. Úctu rovněž vzbuzuje více než 500 citovaných prací. To daleko přesahuje obvyklé disertace. Chtěl bych vědět, zda disertand měl skutečně všechny citované práce „v ruce“, nebo zda čerpal z dříve publikovaných přehledů, které rovněž cituje.

Všechny připravené látky jsou pečlivě identifikovány všemi dostupnými metodami (výhrady viz níže), jistě i díky řadě spolupracovníků, které disertand v rozsáhlém poděkování uvádí.

Schází snad jen X-ray vybraných látek. Mě osobně překvapilo, že i u velkých molekul, které byly připraveny vesměs dobře dopadla elementární analýza. To považuji za úspěch. Autoři se často elementární analýze vyhýbají a nahrazují ji HR MS, což ovšem není totéž.

Škoda, že se čtenář z disertace nedozvěděl téměř nic o tom, zda připravené látky splnily očekávání se kterým byly syntetizovány.

Pár dotazů a výhrad:

K p. 20: Z roztoku v dimethylsulfoxidu lze azeotropicky oddestilovat vodu?

K p. 26: Syntéza na Obr. 23 nevychází z diethyl-malonátu.

K p. 40: Hydrolýzou pravděpodobně nevznikl pyrylium –diketon **3**, ale pyridinium-diketon. Stavební jednotka **4** pak vznikla cyklizací pyridinium-diketonu (Obr. 39)

K p. 51: Substituce koordinační sloučeniny kobaltu dvěma piperidinyly byla volena z důvodu rozpustnosti?

K p. 56, Obr. 58: příprava 4-bromjodbenzenu ze 4-jodanilinu – (i)a) NaNO₂, HCl 5 °C b) KI, 79%.

K p. 60: Co znamená poznámka Error!.....

K p. 64 Nejedná se v případě standardizace ¹⁹F spektra o použití hexafluorbenzenu a nikoliv tetrafluorbenzenu?

Čím si autor vysvětluje existenci dvou interakčních konstant v ¹H NMR spektru CH₂ skupiny v látce **8** (p. 82, srovnej s látkou **11**, p. 83 a látkou **15**, p. 86)? Části AA'XX' systémů *p*-disubstituovaných benzenových jader nelze považovat za dublety.

Prosím o vysvětlení ¹H NMR spekter látek **9** – **13** v alifatické části spektra.

Škoda, že autor nepoužil osvědčenou metodu s vyklápěcím listem s přehledem vzorců. Ušetřil by tak čtenáři mnohé listování spisem tam a zpět při hledání struktur a souvislostí. Přesto, že text je poměrně přehledný (až na, viz výše), je orientace v něm někdy složitá. Na příklad pokud se jedná o „obecnou výměnu aniontu...“ na p. 66. Ke kterému reakčnímu schématu se vztahuje? Jaký smysl má postupné promývání vodou a benzenem?

K p.67.: Když se smíchá 15 g látky **2** a 17 g *p*-aminoacetanilidu a po odpaření rozpouštědla vznikne 17 g produktu, kde je zbytek? Odpadla pouze voda.

Přiznám se, že se stejnou pečlivostí jsem nebyl schopen, vzhledem k určenému časovému limitu, zkoumat celou disertaci.

Prakticky všechny provedené kaplingy jsou ukončeny chromatografickým dělením produktů, bez následné krystalizace. Chromatografie je ale metodou separační, nikoliv čistící. Jak bylo zaručeno, že chromatograficky jednotný produkt nebude obsahovat stopy silikagelu

případně prošlého fritou, což by zkreslilo výsledky elementární analýzy. Počínaje látkou **69** již některé elementární analýzy nově připravených látek scházejí.

Prosím o vysvětlení bromace fenanthrolinu (p. 149).

V řadě případů není uvedena teplota tání látek a to i tehdy, když se nejedná o soli a kdy by tento údaj měl být uveden! Na příklad u známé látky **62** schází údaj o T.t. a jeho srovnání s literaturou (i u dalších).

Pracně připravené „oligomery“ pyridiniových solí nebyly dále nijak synteticky využity.

Určité drobné výhrady bych měl k názvosloví a odbornému českému jazyku:

p. 8 – isonitrily; p.9 – polypyroly; p. 14 –bipyrymidin, izonitril; p. 51 – dekalín; p. 64 – glycerin; p. 65 – dibenzoat; p. 110 – amonium česky s jedním m i další.

Čeština – ne moc velký, kýžený (autorovo zvláště oblíbené slovo), degasovaný,

Vcelku však lze konstatovat, že vzhledem k délce textu je četnost podobných chyb nízká.

Předloženou disertační práci Mgr. Valáška pokládám za dílo mimořádné jak rozsahem, tak zejména kvalitou. Část výsledků disertace již byla publikována v 5 sděleních, jedno z nich v J.Org.Chem. Bez výhrad doporučuji tuto disertaci k obhajobě a k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D. jejímu autorovi.

V Pardubicích 23.4.2010

Vladimír Macháček