

Posudek na bakalářskou práci Alana Lišky „Elektrochemie jako metoda studia složitých makrocyclických molekul“

Bakalářská práce studenta na katedře anorganické chemie PČF-UK v Praze se zabývá elektrochemickou redukcí derivátů kalix[4]arenů substituovaných na horním okraji nitroskupinami. V teoretické části práce popisuje autor strukturní rysy kalixarenového skeletu včetně konformační isomerie, poté následuje přehled elektrochemických metod a s nimi spojených základních pojmů, dále popisuje empirický vztah struktura vs reaktivita Hammettovou korelací a nakonec dosavadní představy o elektrochemické redukcí nitroaromátů. Je to pěkně napsaná část – je stručná, výstižná, srozumitelná a dobře čtivá.

V experimentální části potom uvádí výsledky získané technikou DC-polarografie v prostředí DMF za použití TBAHFP a TBATFB coby základních elektrolytů. Hodnoty půlvlnových potenciálů a poměry proudů odpovídajících jednotlivým polarografickým vlnám zpracoval přehledně do tabulek a obecně i uvedením charakteristických polarografických křivek.

Autor uvádí nejprve výsledky 18 různě substituovaných nitrobenzenů na nichž provedl jednoduché modelové elektroredukční experimenty, které použil k interpretaci výsledků celkem 9 nitroderivátů kalixarenu (mono-, 1,2-di-, tri- a tetranitroderivátů), převážně v konformaci *cone* v *p*-polohách substituovaných alkyloxyskupinami.

Průběh reakcí interpretuje výlučně z tvaru polarografických křivek a ze spotřeby elektronů reverzibilních a ireverzibilních kroků. K této části práce mám několik připomínek:

- 1) Jaké SolvH dodává protony při 6-elektronové redukcí 4-nitroanilinu v bezvodém DMF? Redukoval by se stejně i *N,N*-dimethyl-4-nitroanilin? Je škoda, že autor neuvádí odkazy na elektroredukce tohoto substrátu prováděné třeba na jiných elektrodách.
- 2) Nevěřím, že struktura dianionu v rovnici 14 je správně navržena. Domnívám se, že probíhá jednoelektronová redukce na obou charakteristických skupinách a vzniká dianion s chinoidní strukturou.
- 3) Poněkud nejasná je mi interpretace redukce 4-nitrofenolu, rovnice 15. V uvedeném reakčním schématu se prezentují stále jen shodné dimerní tautomerní formy výchozí látky s různými náboji podle počtu přijatých elektronů. Očekával bych, že se bude 4-nitrofenol redukovat 6-elektronově až na 4-aminofenol podobně, jako se redukuje 4-nitroanilin na benzen-1,4-diamin.
- 4) Nebylo by jednodušší redukovat estery nitrobenzoových kyselin?
- 5) Vůbec nerozumím popisu „redukce 4-nitrobenzoylchloridu, zejména jeho reduktivní hydrolýze na 4-nitrobenzoovou kyselinu“. Hydrolýza není přece redox reakcí. Redukcí chlorkarboxylové skupiny musí vzniknout aldehyd. Byl použitý DMF dostatečně bezvodý?
- 6) K interpretaci výsledků elektroredukce nitrokalixarenů nemám zvláštní připomínky. Chemickou neekvivalenci dvou nitroskupin u 1,2-dinitroderivátu lze pochopit. Pro jednoznačné potvrzení chemické ekvivalence dvou nitroskupin u 1,3-dinitroderivátu chybí právě potřebný substrát, i když tyto závěry jsou přijatelné z redukce tri- a tetranitroderivátů.
- 7) Velmi efektní je uvedení kvantově-chemických výpočtů převedených na obrázky elektrostatických potenciálů, třebaže získaných ve spolupráci s laboratoří v USA a jejich korelace s elektrochemickými výsledky. Je to jakási „třešnička na dortu“, kterou by šlo vylepšit snad už jenom preparativním provedením redukce, izolací a identifikací vzniklého produktu.

Přestože jsem uvedl řadu poznámek a připomínek, přesto považuji bakalářskou práci Alana Lišky (shoda příjmení je čistě náhodná) za zcela mimořádnou a to jak z hlediska jejího rozsahu, přístupu k řešení problému, hodnoty získaných výsledků a jejich prezentace i nastolení otázek k dalšímu studiu.

Pro klasifikaci navrhuji stupeň **v ý b o r n ě**.

V Praze dne 13.6. 2011

prof. Ing. František Liška, CSc.
KCHDCH PefF – UK v Praze