

OPONENTSKÝ POSUDEK NA DIPLOMOVOU PRÁCI

Název práce: Příprava cyklopentadienyltitanických komplexů s chlorsilylovými substituenty na Cp kruhu a jejich reakce s nukleofily

Autor práce: Bc. Martin Novotný

Předkládaná diplomová práce Bc. Martina Novotného se zabývá syntézou, reaktivitou a spektroskopickým popisem substituovaných cyklopentadienyltitanických komplexů. Její rozsah je 47 stran textu a je členěna do čtyř hlavních částí.

Teoretická část stručně shrnuje doposud získané znalosti z oblasti chemie titaničitých komplexů s jedním, či dvěma η^5 vázanými cyklopentadienylovými kruhy. Je zde popsána struktura základního komplexu $[\text{TiCl}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, dále pak obecné způsoby přípravy různých substituovaných polosendvičových či lomených titaničitých cyklopentadienylových komplexů. Pozornost je též věnována reaktivitě těchto látek s důrazem kladeným na různou reaktivitu přítomných vazeb.

V experimentální části jsou přehledně popsány syntézy jednotlivých výchozích látek a komplexů a jejich následné reakce s různými činidly. V případě některých popsaných postupů však postrádám přesnější uvedení reakčních podmínek důležitých pro spolehlivou reprodukci daných procesů.

Průběh jednotlivých reakčních pochodů, spolu se strukturou a čistotou připravených látek a produktů jednotlivých reakcí s nukleofilními činidly je diskutována v 3. části diplomové práce v závislosti na použité analytické technice (NMR spektroskopie, IČ spektroskopie, rentgenová difrakční analýza).

V samotném závěru je pak uveden souhrn připravených sloučenin a provedených reakcí.

K práci mám následující připomínky, komentáře a dotazy:

- 1) Práce je sepsána srozumitelně a pochopitelně, přesto však musím upozornit na zvýšené množství překlepů a záměny písmen y a z, které celkový dojem jistě ovlivní.
- 2) V experimentální části zcela chybí popis analytických metod použitých pro ověření struktury jednotlivých látek, stejně jako způsob provedení měření (např. IČ spekter). Dále, jak je již uvedeno výše, postrádám u některých popsaných postupů přesné podmínky provedení reakce, zejména nutnost přítomnosti inertního prostředí (jako příklad za vše uvádím přípravu 2.1.3., kde je bezpochyby nutné pracovat v prostředí s vyloučením přítomnosti vzduchu, což v postupu uvedeno není).
- 3) V kapitole 3.1.2.1. *Příprava $\text{Cp}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{X})$* na str. 34 je uvedeno, že při ekvimolární reakci dienu **2** s methanolem se i za přítomnosti NEt_3 ustavila v reakční směsi rovnováha, a dále, že na tento fakt lze usuzovat z toho, že po odpaření benzenu a následném přidání pentanu vznikla sraženina, v níž byly dokázány chloridy. Mohl byste tuto skutečnost blíže rozvést? O jakou se jedná rovnováhu („co je s čím v rovnováze“)? Byla tato rovnováha podrobněji zkoumána?
- 4) V kapitole 3.2.1. *NMR spektroskopie $\text{Cp}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{X})$* jsou (mimo jiné) analyzována ^1H NMR spektra látek **2**, **2a**, **2b** a **2c**. V těchto spektrech lze pozorovat poměrně výrazný rozdíl v hodnotě chemického posunu methylových vodíků přítomných na skupině SiMe_2Cl (1,6 ppm) a v hodnotách chemických posunů

analogických atomů H zbylých alkoxy substituovaných sloučenin (v průměru -0,2 ppm). Čím si tento fakt vysvětlujete?

- 5) Na str. 36 v téže kapitole se při analýze ^1H NMR spektra látky **2c** zmiňujete o singletovém signálu s posunem 3,71 ppm, jenž přiřazujete vodíku, který je vázán na **kvartérní uhlík**. Za kvartérní je však označován takový uhlík, který nenesé ani jeden atom vodíku. Mohl byste tuto nejasnost osvětlit?
- 6) V práci prezentujete jednu sloučeninu, jejíž struktura byla zkoumána XRD analýzou. Jedná-li se o doposud nepublikovanou strukturu, je škoda, že jejímu popisu nebylo věnováno více pozornosti (např. porovnání základních geometrických parametrů s parametry analogických látek).
- 7) Na str. 43 uvádíte, že k migraci methoxyskupiny z atomu Si dochází i v plynné fázi během přípravy monokrystalu. Lze však za důkaz tohoto jevu považovat RTG analýzou získanou strukturu komplexu **1**? Je možné, že komplex $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_3]$ byl do ampule vnesen jako „nečistota“ spolu s látkou $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OMe})\text{Cl}_3]$ a za podmínek tvorby monokrystalu vykrystalovala právě tato látka?

Přes uvedené textové chyby je posuzovaná práce zpracována pečlivě a v potřebném rozsahu. Student prokázal, že je schopen provádět laboratorní operace pod inertní atmosférou a vyhodnotit získané údaje. Na druhou stranu uvádím jako významný nedostatek celé práce ne zcela splněnou pátou zásadu pro vypracování – *vyhodnocení získaných dat se zaměřením na porovnání reaktivity vazby Si-Cl a Ti-Cl*. Tento aspekt ve výsledcích diplomové práce zcela schází.

Přesto závěrem konstatuji, že diplomová práce **splňuje potřebné podmínky, doporučuji ji k obhajobě** a hodnotím ji známkou

„velmi dobře minus“

Ing. Michal Dušek, Ph.D.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

Rybitví 296

533 54 Rybitví



V Pardubicích 24.5.2010