

## Posudek oponenta diplomové práce Bc. Lucie Kocourové

Diplomová práce Bc. Lucie Kocourové se zabývá problematikou syntézy a charakterizace 4-amino-1-arylpyrazol-3-karboxylátů reakcí arendiazonium tetrafluoroborátů s příslušnými  $\beta$ -enaminoestery.

Bc. Kocourová na 16 stranách textu teoretické části, doplněné obrázky, rovnicemi a schémata shrnuje publikované informace týkající se syntézy derivátů pyrazolu a jejich průmyslového použití.

V experimentální části diplomové práce Bc. Kocourová syntetizovala širokou skupinu jak arendiazonium tetrafluoroborátů, tak i  $\beta$ -enaminoesterů, které jsou dostupné pouze víceřadými syntézami a je nutné je rafinovat s použitím sloupcové chromatografie. Syntetizované reaktanty následně v prostředí dichlormethanu podrobila nejprve azokopulační a následně cyklizační reakci za vzniku derivátů pyrazolu, přičemž v závislosti na druhu použité báze v případě použití octanu sodného izolovala 4-amino-1-arylpyrazol-3-karboxyláty, při použití fosforečnanu draselného navíc i izomerní 4-amino-2-arylpyrazol-3-karboxyláty.

Lze konstatovat, že Bc. Kocourová během řešení diplomové práce při zpracování literární rešerše prokázala schopnost práce s chemickou literaturou, v experimentální části práce si osvojila specifické experimentální techniky práce v suchých rozpouštědlech a rafinaci kapalných  $\beta$ -enaminoesterů a následně 4-amino-1-arylpyrazol-3-karboxylátů i 4-amino-2-arylpyrazol-3-karboxylátů sloupcovou chromatografií, což dokládá úspěšnou syntézou 16 dosud nepopsaných sloučenin.

K předložené diplomové práci mám tyto připomínky:

1. V rešeršní části práce zmiňujete:
  - a) na str.15, 3.odstavec kapitoly 2.1 použití  $\text{PCl}_3$  a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  při kyselé katalýze cyklizace 1,3-dikarbonylových sloučenin s deriváty hydrazinu. Opravte zavádějící tvrzení ve 2. větě tohoto odstavce a specifikujte, která se zmiňovaných kyselin je Broenstedtova a která Lewisova.
  - b) Na str. 15 v kap. 2.2.1 lze z Vašich tvrzení nabýt dojmu, že popisovanou cestou lze syntetizovat i jiné deriváty než pouze 1,5-diaryl-3-( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ )-pyrazoly. Tomu však odporují reaktanty uváděné ve schématech 3 a 4. Jak lze modifikovat v poloze 3 vázanou  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ -skupinu?
  - c) Ve schématu 4 je chybně uvedena struktura dehydratací vznikajícího 1,5-diaryl-3-( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ )-pyrazolu.
  - d) V rešerši by bylo dobré rozšířit aplikace derivátů pyrazolu (konkrétně derivátů arylpyrazolonů) v oblasti výroby moderních barviv a pigmentů, viz. např. struktury barviv a pigmentů na webových stránkách: [www.synthesia.eu](http://www.synthesia.eu)
2. V experimentální části práce a výsledcích a diskusi:
  - a) došlo k záměně značení derivátu ethyl-4-amino-5-fenyl-1-(4-methoxyfenyl)-1H-pyrazol-3-karboxylátu, který je v exp. části na str. 56 ozn. **XXXVIII** a na str. 59 jako **XXXIII**.
  - b) Když se pak ozn. **XXXIII** objevuje u syntézy na str. 51 exp. části, kde struktura neodpovídá uvedenému názvu, totéž označení je pro jinou strukturu uvedeno na str. 59 a ná sada je popsána dosti vágně, navíc nesprávně, cituji: „Oxoester I (5,65 mmol,

- 1ekv.) a diazoniová sůl (2,83 mmol, 2 ekv.) s  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ...“, stává se exp. část této diplomové práce pro čtenáře zajímavým rébusem.
- c) V případě reakcí katalyzovaných  $\text{K}_3\text{PO}_4$  např. v kap. 4.3.6.9-4.3.6.11 je charakterizace neočekávaného produktu provedena opravdu pouze na základě měření  $^1\text{H}$  NMR spektra? Prosím, na základě informací z odborné literatury popište, za jakých podmínek lze běžně provádět dealkylace (decyklopropylace) terciárních aminů?
  - d) Z experimentální části díky chybějícím odkazům na literaturu není jasné, které látky jsou nově připravené, což příliš nevysvětluje seznam na str.75-76, protože z názvu tabulek není zřejmé, jestli se jedná o seznam nově připravených sloučenin nebo jen o látky připravené modifikovanou syntetickou cestou.
  - e) Nebývá zvykem, aby mechanismus uváděný v teoretické části práce (Schéma 10), tedy získaný na základě studia dostupných materiálů, byl beze zbytku bez odkazu uveden znovu v kapitole Výsledky a diskuse, jak je tomu v tomto případě v kapitole 5.2.1

I přes výše uvedené připomínky je zřejmé, že Bc. Lucie Kocourová udělala velký kus syntetické práce a splnila zadání své diplomové práce. Diplomovou práci Bc. Lucie Kocourové doporučuji k obhajobě a hodnotím známkou

**B**

V Pardubicích, 28.5. 2018

Doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

