

## Posudek oponenta diplomové práce

Autor: **Bc. Michal Krykorka**

Téma: **„Syntéza tetrapodálních  $\pi$ -konjugovaných systémů s centrální benzen-1,4-diaminovou jednotkou“**

Školitel: **Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.**

Předložená diplomová práce Bc. Michala Krykorky se zabývá syntézou, vlastnostmi a využitím tzv. *push-pull* polarizovaných derivátů obsahujících ve svém centru benzen-1,4-diaminový fragment. Práce je členěna standardním způsobem do čtyř částí, a to na literární rešerši (35 stran), experimentální část (8 stran), výsledky a diskusi (11 stran) a přílohu se spektrálními daty (17 stran). Doplněna je obvyklým úvodem, závěrem, seznamem citované literatury i seznamem použitých zkratk.

Samotná práce je psána klasickým stylem a má logickou návaznost jednotlivých kapitol. V teoretické části je čtenář seznámen zejména s možnostmi syntézy cílových D- $\pi$ -A systémů pomocí C-C a C-N cross-couplingových reakcí, dále s jejich vlastnostmi a využitím především v moderní optoelektronice, což činí zvolené téma velmi aktuálním.

Experimentální část přehledně popisuje přípravu jednotlivých derivátů. Postupy ovšem postrádají jednu zásadní informaci: ani u jediného derivátu totiž není uvedeno množství použitých rozpouštědel. Veškeré syntetizované sloučeniny jsou pak plně charakterizovány pomocí NMR, (HR)MS a případných dalších metod.

V diskusi se autor nejprve věnuje problematice syntézy klíčových prekurzorů, které jsou následně využity pro coupling vedoucí k cílovým molekulám. Pomocí různých typů CC byly připraveny zcela symetrické deriváty **119–121** (typ Suzuki-Miyaura, výtěžek 16–44 %) i deriváty s nižším stupněm symetrie **122–123** (typ Ulmann, výtěžek 6–7 %). Autor tak musel rutinně zvládnout syntézy v inertní atmosféře, práci s boronačnými činidly, poradit si s obtížnou izolací kýžených produktů i s interpretací analytických dat. V souladu se zadáním práce bylo připraveno pět výše zmíněných, dosud nepublikovaných derivátů obsahujících centrální benzen-1,4-diaminovou jednotku. Navíc, nad rámec zadání, byly u připravených derivátů proměřeny jejich elektrochemické, absorpční a fluorescenční vlastnosti.

Diplomová práce cituje 62 literárních zdrojů převážně z poslední dekády, což znovu dokládá aktuálnost tématu. Vzhledem k poměrně úzkému zaměření práce pokládám tento počet za více než dostačující; zdroje jsou citované v jednotném stylu a podle platných norem, zasluhovaly by však dodatečnou revizi. Jako příklad mohu uvést citace všech internetových odkazů [1, 11, 23, 36] a tří patentů [12, 30, 53], které obsahují místo data pouze údaj **n.d.**

Také články [10, 14, 32, 45] jsou citovány pomocí DOI, i když se jedná o práce z let 2014–2017 a mají již přiřazena issue / čísla stránek. I odkazy na všechny tři knihy [2, 5, 62] by zasloužily doplnit alespoň vydavatele, případně editora či název citované kapitoly.

Nejzávažnější pochybení jsem však našel u následujících tří odkazů níže. Nevěřím ale, že je mohl udělat autor práce záměrně (ani snad velkým omylem), proto důrazně doporučuji změnit citační software nebo alespoň důsledně kontrolovat navržený formát citace.

- V citaci [39] chybí poslední dva autoři (X. Jing a F. Wang) i název žurnálu (*J. Mater. Chem.*)
- V citaci [31] také chybí název žurnálu (*Arkivoc*), naopak zde tři poslední autoři přebývají. Z neznámého důvodu byla jména D. Farmacia, B. A. Moro, i V. Orabona převzata z afiliace univerzity. Srov. „*Dipartimento di Farmacia, Universita degli Studi di Bari „A. Moro“ Via Orabona 4, 70125 Bari, Italy*“
- Naprosto nevídaná je ovšem citace [35], která je namísto jmen autorů poskládána z názvů žurnálu, jeho vydavatele a článku samotného; srov.: „Letters, C, Society, T. C., Photoreaction T. H. E., Amines, O. F., With, O., Complexes, M., **1983**, 1499–1502“ (*sic!*) se správným „Sato, T., Watanabe, K., *Chem. Lett.* **1983**, 12, 1499–1502.“

V práci se v obvyklé míře vyskytují drobná stylistická pochybení, ať už tradiční překlady a automatické opravy (např. transfer, trifluormethylovou) nebo odkaz na neexistující kapitolu (5.5. namísto 2.5.7). Autor práce by si však měl dát větší pozor na shodu přísudku s podmětem (na str. 41 je chyba dokonce v nadpisu kapitoly) a také na používání hovorových výrazů.

Všechna schémata i struktury sloučenin jsou vytvořeny v jednotném stylu, bez chyb a velmi přehledně. Na druhou stranu, celkový dojem z psaného textu mírně kazí fakt, že veškeré nadpisy nezávisle na úrovni jsou psány naprosto totožným stylem, čímž vizuálně zaniká rozdělení do kapitol a podkapitol. Také seznam zkratk je oproti obvyklému abecednímu pořadí řazen chronologicky podle výskytu v textu, což v rychlé orientaci mnoho nepomáhá. Ani použití výřezů u NMR spekter nebylo zvoleno šťastně – např. u přílohy č. 26 je část ve výřezu prakticky ve stejném měřítku jako původní spektrum, takže zoom žádnou novou informaci nepřináší; v takovémto případě by jistě bylo vhodnější zobrazit detail jako samostatný obrázek.

Dále – podle mého názoru – není třeba v rámci jedné tabulky ocitovat výtěžek pro každou sloučeninu zvlášť, pokud všechny citace vedou ke stejnému zdroji. I jednotlivé výtěžky reakcí by bylo přehlednější uvádět přímo ve schématu, než v připojeném textu. Za duplicitní potom považuji popisy používaných přístrojů v diskuzi, když byly předtím podrobně popsány v obecných metodách experimentální části.

K diplomové práci mám následující otázky a náměty k diskusi:

- 1) V kapitole 2.5.8 (Reakce katalyzované  $\text{SbCl}_5$ ) autor tvrdí, že „Antimon je kov, (...) a jedná se o netoxický prvek, proto je jeho využití v syntéze vítáno.“ s připojeným odkazem na článek [31], který však toto tvrzení popírá. V tamějším popisu obecných metod se lze dočíst, že „Z důvodu toxicity je nutné pracovat s  $\text{SbCl}_5$  s extrémní opatrností a v suchém nádobí.“ Jak autor vysvětlí tento rozpor?
- 2) Jaký je důvod používat vysekurované nádobí a inertní argonovou atmosféru, pokud se pracuje v rozpouštědlovém systému dioxan / voda – zejména zpočátku při rozpouštění  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? (kapitola 3.2).
- 3) V diskusi věnované  $^1\text{H}$  NMR spektru chromoforu **122** (str. 63) jsou podrobně rozepsány posuny všech vodíků v molekule. Opravdu se dokázal autor při jednoznačném přiřazování signálů ve složitém aromatickém systému obejít bez 2D technik? Případné použití COSY či dalších korelačních metod není nikde v textu zmíněno.
- 4) Syntéza chromoforů **122** a **123** byla provedena pomocí Ullmanova couplingu z příslušného jodovaného derivátu a symetrického arylaminu **117** resp. **118** ve výtěžcích 7 % resp. 6 %. Nabízí se otázka, proč autor nevyužil pro tuto reakci i Buchwaldův-Hartwigův cross coupling? Tento coupling je v rešerši dobře popsán a oba reaktanty jsou pro něj ideálními kandidáty.

### **Závěr:**

Cíle diplomové práce byly naplněny beze zbytku. Uvedené připomínky nijak neovlivňují hodnotu zjištěných výsledků ani nesnižují množství vykonané práce, a samotnou diplomovou práci Bc. Michala Krykorky

**doporučuji k obhajobě**

a hodnotím jí známkou

**výborně-m.**

V Praze, 21. 5. 2019

Ing. Břetislav Brož, Ph. D.



Syntéza radioaktivně  
značených sloučenin

*Bretislav.Broz@uochb.cas.cz*

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR  
Flemingovo náměstí 542/2, 166 10 Praha 6

*Brož*