ÚOCHB AV ČR
IOCB PRAGUE
Ústav organické chemie a biochemie
Akademie věd České republiky, v. v. i.
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
of the Czech Academy of Sciences

Posudek oponenta diplomové práce

Autor práce: **Bc. Lukáš Kolman**

Téma: Syntéza a fotoizomerizace 2',6-přemostěných 1-([1,1'-bifenyl]-2-yl)-2-fenyldiazenů

Vedoucí práce: prof. Ing. Jiří Hanusek, Ph.D.

Předložená diplomová práce Bc. Lukáše Kolmana se zabývá přípravou dosud nepopsaných aromatických diazenů a jejich schopností fotoizomerizace. Azobenzeny našly v poslední dekádě řadu různých uplatnění a samotná interkonverze E/Z izomerů organických sloučenin pomocí světla představuje zajímavou a perspektivní oblast výzkumu – mezi přírodní fotospínače patří např. retinální chromofor, který se podílí na cyklu zrakového přenosu; nepochybně se tak jedná o aktuální tématiku.

Diplomová práce je členěna do čtyř standardních částí, a to na literární rešerši (11 stran), experimentální část (15 stran), výsledky a diskuzi (21 stran) a přílohu s NMR a HRMS spektry připravených sloučenin (24 stran). Doplněna je obvyklým úvodem, závěrem, seznamem citované literatury i seznamem použitých zkratek – i když ten obsahuje jen asi polovinu termínů, které se v textu vyskytují. Práce obsahuje vysoký počet referencí: oceňuji, že všech 95 zdrojů je uvedeno přehledně a v jednotném stylu. Zaznamenal jsem pouze jedinou chybu – mylný rok u cit. 46 (uveden 2002, správně má být 1973).

V teoretické části je čtenář nejprve seznámen s vybranými možnostmi syntéz diazenů (často s přihlédnutím na šetrnost použitých činidel k životnímu prostředí) a s podstatou interkonverze na dvojné vazbě. Experimentální část potom podrobně popisuje přípravu jednotlivých derivátů. Autor práce musel nejen zvládnout jejich různorodou syntézu, ale následně i naměřit – a zpracovat – velké množství spektrálních dat. Následující diskuze je zpočátku věnována syntetické části práce, poté v souladu se zadáním přechází v největší a nejdůležitější kapitolu o fotoizomerizaci, kde je u připravených derivátů detailně studována jejich kinetika interkonverze, fotostabilita i další experimenty. Konstatuji, že bylo připraveno celkem 5 nových cílových sloučenin, čímž bylo splněno zadání DP.

Autor si pro vizuální stránku DP zvolil bezpatkové písmo, což je poměrně nezvyklé – obecně se pro delší díla doporučuje patkové písmo z důvodu lepší čitelnosti větších bloků textu a menší únavy očí. V předložené práci se bohužel vyskytuje výrazně více typografických chyb, než je u podobných textů běžné. Nejedná se jen o minoritní záležitosti jako je chybějící interpunkce, přehozená čísla (01 místo 10, str. 32), nebo nepoužívání pevných mezer, takže často číslo a jednotku dělí řádek; text obsahuje i podstatnější překlepy, např. chybějící písmena na konci slov (lež namísto leží, str. 22), nebo dokonce uprostřed (!) slov („ro puštěn", „by a", „d by", str. 24–25). O tom, že formální úpravě práce měla být

Flemingovo nám. 2
166 10 Praha 6
Czech Republic
+420 220 183 333
uochb@uochb.cas.cz
www.uochb.cz
IČ: 61388963
DIČ: CZ61388963

věnována větší pozornost, svědčí i např. stechiometrické vzorce „$KmnO_4$“ a „$KclO_3$“ na str. 12, nebo fakt, že diskutované struktury neodpovídají popsané syntetické cestě (str. 59 a 78).

V diskuzi potom čtenář postrádá zejména reakční schémata, která by vhodně doplňovala text a umožňovala se v popisované problematice alespoň trochu orientovat. Přesněji řečeno, v celé kapitole 4 není přítomno *ani jediné* schéma; např. pod popisem reakční cesty vedoucí k látce **1b** s využitím Herrmanova katalyzátoru (str. 38) si bez vizualizace příslušných molekul jen těžko lze o reakci udělat nějakou představu. V této části vyloženě schází zevrubné schéma, jakým je „Reakční sekvence vedoucí k diazenu **4e**“ (str. 35), které však bylo zcela nevhodně zařazeno do experimentální části.

Největší výhradu však mám ke zpracování NMR spekter a jejich přepisu do textové podoby. Tato část práce je nejslabší, neboť většina interpretovaných spekter má formální problémy. Níže uvádím pro ilustraci několik nesrovnalostí:

- Spektrum **1a**: V textovém zápisu ^{1}H NMR spektra chybí oproti spektru v příloze signál 5,08 ppm (2H), i přesto má zapsané spektrum v součtu 14 vodíků místo požadovaných 11
- Spektrum **1b**: Zápis ^{1}H NMR + ^{13}C NMR spektra vůbec neodpovídá spektrům v příloze (!)
- Spektrum **2a** (které je v příloze označeno jako **2b**): V ^{1}H NMR spektru je integrováno 10 aromatických vodíků, teorie je 8 (zřejmě nesprávně integrováno, oblasti integrace se překrývají)
- Spektrum **2b** (které je v příloze označeno jako **2c**): Dle autora se naměřená spektra shodují s uvedenou literaturou, v té se však v ^{13}C NMR spektru nenachází signál 156,2 ppm
- Spektrum 3-hydroxybenzylbromidu: V ^{13}C NMR spektru je označeno 9 uhlíků, přičemž teorie je 7
- Spektrum **3b**: Opět nesouhlasí počet ^{13}C signálů – ve spektru jsou označeny pouze dva píky z kvartetu trifluormethylskupiny ($J_{C,F} \sim 290$ Hz)

Bohužel, k výše uvedenému je nutné přičíst místy zcela nesprávnou práci s multiplety a interakčními konstantami. Např. u 3-hydroxybenzylbromidu nemůže být signál CH_2Br skupiny štěpen na dublet, to samé platí o methylech v poloze 10,10 u derivátů dihydrofenanthrenu **4c** a **4d**. Interakční konstanty aromatických protonů nebývají větší než 9 Hz, i přesto lze v zápisu nalézt nesmyslné hodnoty jako 13,6 nebo dokonce i 27,3 Hz (str. 25 a 31).

K diplomové práci mám následující otázku:

- Vznik dimerního komplexu je dokládán pomocí ^{1}H-^{1}H COSY NMR spektra (str. 58). Bližší představu o tomto procesu znemožňuje fakt, že autor nikde neuvádí strukturu diskutovaného komplexu ani schéma jeho vzniku. Magneticky neekvivalentní protony methylenu mohou skutečně interagovat přes dvě vazby: domnívám se, že by takto za určitých okolností mohly interagovat protony i u monomerní formy. Mohl by autor svoji myšlenku objasnit a např. porovnat COSY spektra výchozích monomerních forem a připraveného komplexu?

Závěr

I přes uvedené výhrady konstatuji, že veškeré cíle diplomové práce byly splněny a samotnou diplomovou práci Bc. Lukáše Kolmana

doporučuji k obhajobě

a hodnotím známkou

C

V Praze, 27. 5. 2022

Ing. Břetislav Brož, Ph. D.
Skupina syntézy radioaktivně značených sloučenin
Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.
[redacted]

Flemingovo nám. 2
166 10 Praha 6
Czech Republic

+420 220 183 333
uochb@uochb.cas.cz
www.uochb.cz

IČ: 61388963
DIČ: CZ61388963