

Posudek oponenta diplomové práce

Jméno studenta: Bc. Eva Achbergerová
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Chemie potravin a bioaktivních látek
Zaměření (pokud se obor dále dělí):
Ústav: Ústav chemie
Vedoucí diplomové práce: Ing. Michal Rouchal, Ph.D.
Oponent diplomové práce: Ing. Roman Kimmel, Ph.D.
Akademický rok: 2012/2013

Název diplomové práce:

Sulfonované azosloučeniny substituované 1-adamantylem: syntéza a studium komplexace s cyklodextriny

Hodnocení diplomové práce s využitím klasifikační stupnice ECTS:

Kritérium hodnocení	Hodnocení dle ECTS
1. Splnění zadání diplomové práce	A - výborně
2. Formální úroveň práce, včetně jazykového zpracování	A - výborně
3. Množství, aktuálnost a relevance použitých literárních zdrojů	A - výborně
4. Popis experimentů a metod řešení	A - výborně
5. Kvalita zpracování výsledků	B - velmi dobře
6. Interpretace získaných výsledků a jejich diskuze	B - velmi dobře
7. Formulace závěrů práce	B - velmi dobře

Předloženou práci **doporučuji** k obhajobě a navrhuji hodnocení

A - výborně

Komentáře k diplomové práci:

Studentka Eva Achbergerová sepsala diplomovou práci zabývající se syntézou azosloučenin nesoucích na jednom konci adamantylový zbytek a studiem jejich inkluzních komplexů s alfa- a beta-cyklodextriny.

Celé dílo je klasicky rozčleněno do tří hlavních oddílů, a to na Teoretickou část, Experimentální část a na oddíl nazvaný Výsledky a diskuze.

V teoretické části, která je zpracována na 21 stranách a zahrnuje 39 relevantních primárních zdrojů (z celkového počtu 46), nejprve uvádí reakce primárních aminů s kyselinou dusitou a možné transformace diazoniových solí obecně, načež následuje několik konkrétních příkladů přípravy azosloučenin. Ve druhé polovině směřuje svoji pozornost na základní fyzikálně-chemické vlastnosti tří makrocyclických oligosacharidů a poté na tvorbu jejich komplexů s adamantanem a s azosloučeninami. Text v této části je napsaný velmi pěkně, přehledně a srozumitelně, nicméně obsahuje dle mého názoru několik více či méně závažných pochybení. Uvedu pouze některé. Studentka v práci nevhodně prezentuje azoskupinu (N=N), což může ve čtenáři budit dojem chybně napsaného strukturního vzorce molekuly dusíku. Azoskupinu navrhuji znázorňovat takto: $-N=N-$. Dále autorka v celé práci uvádí sodnou sůl sulfonové kyseliny bez znázornění nábojů a tím navozuje milnou představu, že je atom sodíku poutaný kovalentní vazbou. Ve Schématu 3, kde se pokouší detailně rozebrat mechanismus diazotace opět nepozorností opomíná uvádět náboje iontů. Připomínku mám také k nevhodnému používání malých písmen vyjadřujících římské číslice.

V experimentální části, po deskripci přístrojového vybavení a podmínek měření, jsou zahrnuty detailní popisy způsoby přípravy všech syntetizovaných látek. Laboratorní postupy vedoucí k titulním sloučeninám jsou srozumitelně prezentovány a společně s uvedenými experimentálními daty (IR, EI-MS, ESI-MS, UV-Vis) umožňují výsledky reprodukovat.

Výsledky a průběhy jednotlivých chronologicky seřazených experimentů jsou následně logicky a přehledně diskutovány. Studentka zpočátku komentuje redukce nitroketonů na odpovídající aminoketony a aminoalkoholy, které následně převedla kyselinou dusitou na diazoniové soli poskytující za kopulačních podmínek s 3-hydroxynaftalen-2,7-disulfonátem disodným dva různé typy azosloučenin. Je nutné podotknout, že u všech připravených sloučenin byla změřena ESI-MS spektra, která jsou v práci jak velmi pěkně graficky vyobrazena, tak i doprovázena jejich podrobným fragmentačním popisem.

V těchto posledních dvou oddílech se také vyskytuje několik málo nepřesností. Studentka se na str. 50 odkazuje na známé látky (s potvrzenou strukturou) uvedené v kapitole 8, avšak v kapitole 8 jsou specifikovány nastavené parametry ESI-MS analýz. Na str. 53 ve Schématu 19 má sloučenina 10 a 11 identický strukturní vzorec. Po podrobném průzkumu DP jsem zjistil, že sloučenina 10 má chybně vázanou aminoskupinu, která by správně měla být vůči druhému substituentu v poloze meta. Dále bych očekával, že při popisu experimentu, ve kterém je redukce provedena plynným vodíkem, bude mimo reakční teplotu a dobu uveden také (pře)tlak uvnitř aparatury, což je jistě v hydrogenačních reakcích jeden z důležitých parametrů. Dále také autorka na str. 59 uvádí, že přítomnost azoskupiny se v IR spektru vyznačuje silným absorpčním pásem v oblasti 1550–1570 cm^{-1} , nicméně si při pohledu na výpis IR spekter u látek 19 a 20 odporuje (u látky 19 má u píku s hodnotou 1563 cm^{-1} poznámku w-slabý, a u látky 20 dokonce signál v uvedené oblasti chybí). Mám také jednu výhradu k interpretaci NMR spekter sloučenin 6 a 19, kde ve výpisu ^1H NMR uvádí signál protonu H-5 aminofenylového resp. azofenylového kruhu s hodnotou 7,14 resp. 7,52 ppm jako t – triplet, u kterého uvádí pouze jednu interakční konstantu. Dále se také u

nerozlišených signálů, označovaných jako multiplet, běžně uvádí rozmezí hodnot ppm a ne, jak je tomu v DP, pouze jedno číslo. Jiné nepřesnosti jsem v textu nenašel, snad jen pár drobných "překlepů", které zde nebudu komentovat.

Celkově bych diplomovou práci zhodnotil jako úspěšné dílo. Po stránce grafického provedení ji hodnotím jako velmi zdařilou, oceňuji zejména schématické zobrazení studovaných chemických reakcí a také obrázky ESI-MS spekter, které doprovází již zmiňované komentáře. Po formální stránce nelze práci vytknout žádná významná pochybení a výše uvedené výhrady nesnižují úroveň a kvalitu práce. Myslím si, že výsledky Evy Achbergerové jsou jistě přínosem k dlouhodobě studované problematice a popsané reakce umožňují přípravu nových potenciálně využitelných adamantanových sloučenin.

Otázky oponenta diplomové práce:

1. Na str. 15 uvádíte, že při kopulačních reakcích reagují aryldiazoniové ionty s elektronově bohatými aromatickými či heterocyklickými sloučeninami (fenoly, terciálními arylaminy, aj.) a v zápětí na str. 17 (Schéma 8) je reakce 4-hydroxybenzondiazoniumchloridu s benzofenonem, která poskytuje azosloučeninu XII ve výtěžku 94 %. A současně je také zarážející, že vzniká pouze produkt s azoskupinou vázanou v poloze 4 na benzenovém kruhu, který obsahuje meta-orientující elektronakceptorní karbonylovou skupinu. Máte pro tuto skutečnost nějaké vysvětlení?

2. V Tabulce 1 na str. 22 uvádíte vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti cyklodextrinů. Zarazila mě anomálie beta-cyklodextrinu v souvislosti s extrémně nízkou rozpustností oproti zbylým dvěma typům. Při pohledu dále, na Obrázku 7 na str. 24 je formou grafu uvedena také rozpustnost CD ve vodě v závislosti na teplotě. I v tomto podání je beta-CD nejméně rozpustný. Oproti tomu, nejvíce rozpustný je alfa-CD, ale v Tabulce 1 je nejvíce rozpustný gama-CD. Současně se mi také jeví zvláštní, že pouze alfa-CD má pevně daný obsah krystalové vody a to s přesností na jedno desetinné místo. Mohla by jste se pokusit uvést tyto fakta na pravou míru?

3. Na str. 53 prezentujete, že při redukcí sloučeniny 9 na sloučeninu 11 za identických podmínek používaných v celé práci pro konverzi nitroskupiny na aminoskupinu, tj. refluxem směsi nitrosloučeny s velmi jemným práškovým železem a methanolickou HCl, jste získala methoxylový derivát, a proto jste musela zvolit jiné reakční podmínky, které sice vedly k žádanému produktu, avšak ne s příliš vysokým výtěžkem (53 %). Proto mne zajímá, co tvoří zbylých 47 % a zdali jste někdy vyzkoušeli také redukcí sloučeniny 7, popř. jejího strukturního analogu, která by měla vést ke shodnému produktu a možná i s daleko vyšším výtěžkem. Pokud tato reakce byla někdy v minulosti provedena, prosím o zveřejnění reakčních podmínek a jejího výsledku.

4. Při redukcích nitroderivátů na aminoderiváty i při přeměnách ketonů na alkoholy uvádíte pouze 100% selektivitu reakcí. Souhlasím, že s velkou pravděpodobností nebude tetrahydridoboritan sodný redukovat nitroskupinu, ale je mi mírně zarážející, že i "drsnější" reakční podmínky, jako je několika hodinový var "nitroketonu" v methanolické HCl s množstvím práškového Fe, bude také naprosto selektivní. V souvislosti s uvedenými fakty

mne napadá otázka, zda-li bylo zkoušeno nějaké redukční činidlo, které je schopné v "nitroketonu" redukovat obě přítomné funkční skupiny současně? Pokud ne, mohla by jste se pokusit nějaké navrhnout?

5. Při listování ve Vaši BP jsem zjistil, že v rámci DP jste opakovaně připravila 3 shodné látky, a to (1-adamantyl)(3-aminofenyl)methanon (v DP pod číslem 6 a v BP pod číslem 3), (1-adamantyl)(4-aminofenyl)methanon (v DP pod číslem 7 a v BP pod číslem 4) a azosloučeninu 20 (BP pod číslem 9). Zarazil mě ovšem u dvou sloučenin uvedených v DP (6, 66 % a 20, 34 %) výrazně nižší výtěžek než při presentaci identických sloučenin v BP (3, 88 % a 9, 45 %). Logické by tomu bylo v obráceném pořadí. Mohla by jste se k těmto skutečnostem prosím vyjádřit?

V Zlíně dne 5. 6. 2013

podpis oponenta diplomové práce