



KATEDRA ANORGANICKE CHEMIE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, tel.: 585 634 354; fax: +420 585 634 357;
e-mail: ivan.nemec@upol.cz, <http://agch.upol.cz>

Oponentský posudok na diplomovú prácu Bc. Barbory Rybníčkovéj

Diplomová práca študentky Barbory Rybníčkovéj s názvom „Koordinačné zlúčeniny s fosfonátovými ligandmi“ má 78 strán a je štandardne delená na Úvod a ciele práce, Teoretickú časť, Experimentálnu časť, Výsledky a diskusiu a Záver. V úvodných častiach práce autorka detailne predstavuje tému fosfonátových zlúčenín, ich prípravu, využitie a aplikáciu v technologickej a medicínskej praxi. Ďalej autorka podrobne rozoberá využitie fosfonátových a špeciálne bisfosfonátových ligandov na prípravu koordinačných zlúčenín a rozoberá ich štruktúru a niektoré vybrané vlastnosti. Teoretická časť je napísaná zrozumiteľne, výstižne a zároveň je obsiahla (32 strán) a bohatá na informácie, čím autorka potvrdzuje, že zvláda prácu s vedeckými textom na viac než požadovanej úrovni. Nasledujúca Experimentálna časť je ťažiskom predloženej práce a je druhá najobsiahlejšia (23 strán). Autorka v nej diskutuje prípravy jednotlivých ligandov a komplexov, výsledky charakterizácie pripravených zlúčenín (elementárna analýza a infračervená spektroskopia), všetko podporené podrobnými nákresemi reakčných schém. Výsledky tejto charakterizácie spolu so štruktúrnymi dátami a magnetickými meraniami pripravených zlúčenín sú diskutované v nasledujúcej kapitole. Autorka podrobne diskutuje namerané dáta a analyzuje magnetické dáta na Curie-Weisssov zákon. V Závere sú zhrnuté dosiahnuté výsledky diplomovej práce a sú konfrontované s jej cieľmi.

Vo všeobecnosti je práca napísaná na dobrej úrovni, je dobre čitateľná a zrozumiteľná aj keď občas jej úroveň trpí na nekonkrétne a nejednoznačné formulácie (nižšie v posudku budú spomínané len niektoré). Na druhú stranu by som chcel autorku pochváliť za enormné množstvo odvedenej laboratórnej práce. K práci mám nasledovné pripomienky:

- 1) V časti Úvod autorka uvádza viacero tvrdení o chémii fosfonátov, či o vlastnostiach materiálov obsahujúcich fosfonáty, ktoré je potrebné podporiť odkazom na literatúru, z ktorej boli prevzaté. Vhodné odkazy sú uvedené až v teoretickej časti.
- 2) Text práce obsahuje často nadbytočné vety, napr. v úvodoch jednotlivých kapitol, či podkapitol (napr. prvý odsek 2.3.2).
- 3) Pojmy ako feromagnetická či anti feromagnetická výmenná interakcia (str.23), by mali byť vysvetlené v texte práce. Takisto ako magnetická anizotropia (str. 24).
- 4) V časti popisujúcej jednomolekulové magnety, či magnetizmus celkovo, sa nachádza viacero nejasných, alebo nedostatočne presných výrokov, napr.: a) „...nadobudnúť správanie jednomolekulových magnetov zvýšením magnetickej anizotropie zvýšením štruktúrálnej asymetrie.“, (str.25), b) „Tento komplex



KATEDRA ANORGANICKE CHEMIE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, tel.: 585 634 354; fax: +420 585 634 357;
e-mail: ivan.nemec@upol.cz, <http://agch.upol.cz>

vykazuje rovinnú štruktúru, ktorá spôsobuje veľkú magnetickú anizotropiu“, (str.25), „Ďalšou možnosťou ako nadobudnúť správanie jednomolekulových magnetov u fosfonátových komplexov je vytvorenie týchto zlúčenín pomocou SMM prekursora“, (str. 25), c) „Od priľahlých magnetických momentov sa odlišujú rôznou veľkosťou.“, (str. 27).

- 5) Vysvetlenie skratiek koordinačných zlúčenín železa so Schiffovými bázami na strane 44 je veľmi nedostatočné, navyše nie je zrejmé ani oxidačné číslo železa v komplexoch a ani spôsob prípravy. Prípravy všetkých štyroch zlúčenín je možné nájsť v literatúre a tieto odkazy bolo potrebné zacitovať.
- 6) Z reakčných postupov u bisfosfonátových ligandov nie je jasné do akej miery bol všeobecný postup prípravy menený. Navyše, literárna referencia by mala nasledovať za vetou: „Príprava tohto bisfosfonátu už bola predtým publikovaná v literatúre.“
- 7) Zvláštne udávanie časového priebehu reakcie (str.48): „Reakcia prebiehala v noci za refluxu pri 55°C.“
- 8) V príprave koordinačných zlúčenín nie sú presne popísané navážky jednotlivých reaktantov.
- 9) Chyba v zobrazení molekulovej štruktúry 9a (Obr. 55, str.62).
- 10) Neprehľadné zobrazenie IČ spektier bez priradenia vlnočtov píkom s výraznou intenzitou.
- 11) Ligand H_5L_2 nemôže vykazovať vibrácie $C=N$ (str. 65).
- 12) Nie je potrebné zobrazovať magnetické dáta súčasne ako tepelné závislosti efektívneho magnetického momentu a molárnej susceptibility prenasobenej teplotou.
- 13) Chýbajúce čísla zlúčenín v popiskoch obrázkov (Obr. 71, 74 a 77) závislosti efektívneho magnetického momentu na teplote.

Dovoľujem si navrhnúť, aby sa autorka počas obhajoby diplomovej práce vyjadrila k nasledovným otázkam:

- 1) Autorka na strane 16 píše pri popise typov priprav fosfonátov, že všetky vyššie spomínané reakcie sú stechiometrické a nekatalytické. Je tomu naozaj tak s ohľadom na prítomnosť $AlCl_3$ v prípade Clayovej reakcie, či MoO_2Cl_2 v prípade nukleofilnej adície na karbonylové skupiny?
- 2) Na strane 27 autorka tvrdí o jednej zlúčenine, že je „typický tvrdý feromagnet“. Na základe akých kritérií previedla túto klasifikáciu? Aké je využitie jednotlivých typov feromagnetických materiálov?



KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, tel.: 585 634 354; fax: +420 585 634 357;
e-mail: ivan.nemec@upol.cz, <http://agch.upol.cz>

- 3) Na strane 29 autorka píše, že karbamoylfosfonáty sú považované za potenciálne terapeutické inhibítory metaloproteáz „vd'aka ich ideálnemu farmakologickému a farmakokinetickému profilu.“ Čo to presne znamená v kontexte ostatných fosfonátových zlúčenín?
- 4) Na strane 30 autorka píše, že „inhibícia sa dosahuje nekovalentnou väzbou aktívnej zlúčeniny na kovový ión.“ Čo to presne znamená?
- 5) V postupoch prípravy bisfosfonátových ligandov sa viackrát spomína detekcia malého množstva nečistoty pomocou NMR spektrometrie. Boli tieto nečistoty identifikované? Aké spôsoby rekryštalizácie u jednotlivých zlúčenín boli vykonané?
- 6) V pripravených látkach sa pomerne často vyskytuje kryštálový solvent ako voda alebo metanol. Vo výpise vibrácií infračervených spektier pripravených zlúčenín však vlnočty typické pre OH vibrácie (široké píky typicky nad 3200 cm^{-1}) chýbajú. Viete vysvetliť tento rozpor?
- 7) Na základe čoho boli vyberané reakčné pomery chlorid lantanoidu : fenantrolín u zlúčenín 3a a 3b (str. 53)?
- 8) Je možné zo spektier infračervenej spektroskopie nameraných pre pripravené koordinačné zlúčeniny spoľahlivo určiť prítomnosť chloristanových aniónov?
- 9) U zlúčenín s vyriešenou kryštálovou štruktúrou chýba uvedenie väzobných dĺžok, alebo v prípade tvorby supramolekulového diméru dĺžka vodíkovej väzby.
- 10) Prečo sa tak výrazne líšia hodnoty g-faktorov u Gd(III) a Dy(III) zlúčenín. Ako je definovaný g-faktor?
- 11) Autorka urobila analýzu nameraných magnetických dát pomocou Curie-Weissovho zákona. Prečo je hodnota Weissovej konštanty menšia v prípade slabo interagujúcej zlúčeniny 8c než hodnoty zistené u zlúčenín 6a a 11a so silnou magnetickou výmennou?



KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, tel.: 585 634 354; fax: +420 585 634 357;
e-mail: ivan.nemec@upol.cz, <http://agch.upol.cz>

Záverom s potešením konštatujem, že predložená diplomová práca spĺňa všetky odborné požiadavky a prácu odporúčam prijať k obhajobe.

Navrhované hodnotenie: A

Ing. Ivan Nemec, PhD.
Katedra anorganické chemie
PF UP Olomouc