



Oponentský posudek na disertační práci „Syntéza π -elektronových systémů vhodných pro přenos a retenci náboje“

Autor: **Mgr. Jindřich Nejedlý**

Školitel: **RNDr. Ivo Starý, CSc.**

Dizertační práce je zacílena do aktuální tematiky rozsáhlých aromatických systémů, které mohou najít uplatnění v celé řadě aplikací, především v optoelektronice. Skupina, ve které student práci vykonával, je známá originálním syntetickým přístupem, který využívá [2+2+2] cyklotrimerizace alkynů. Metoda je použitelná i pro výstavbu opticky čistých forem. Autor ve svých syntézách proto tento přístup využívá a dovedl ho k dokonalosti. Velkým přínosem práce je navazující měření vodivosti na molekulární úrovni. Vzhledem k absenci univerzálního zařízení pro taková měření bylo nutné jej sestavit. Student se zapojil také do této aktivity a výsledkem jsou dvě zařízení - „Mechanically Controllable Break Junction - MCBJ“ a „Scanning Tunneling Microscopy Break Junction - STM-BJ“.

Práce je sepsána v angličtině, svým rozsahem odpovídá standardům v daném oboru a je přehledně členěna dle zvyklostí na jednotlivé části, tedy teoretickou, výsledky a diskuze a experimentální. Vnořeny jsou cíle a shrnutí. Práce obsahuje jen minimum překlepů a nedostatků, proto se jimi nebudu dále zabývat.

Teoretická část obsahuje úvod do vlastností helicenů a jejich využití. Využití helicenů je sepsáno až příliš stručně, možná by bylo vhodné dát větší důraz na optoelektronické aplikace a futuristický výhled potenciálního využití, vzhledem k zaměření studované problematiky.

Následuje přehled syntéz s důrazem na [2+2+2] cyklotrimerizace. Zde by oponent uvítal širší přehled dalších praktických syntetických metod. Poslední část se dotýká vodivosti jednotlivých molekul a principu jejího měření. Tato část je sepsána kvalitně.

Výsledky a diskuze začínají retrosyntetickou analýzou oxa[11]helicenu **107**. Jednotlivé stavební bloky jsou v laboratoři školitele již známy, nebo je jejich syntéza dostupná v literatuře. Finální cyklotrimerizace katalyzovaná $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ byla důmyslně provedena v průtočném uspořádání, které umožňuje ohřev na 250°C v THF a kratší reakční čas. Pro zvýšení rozpustnosti byl připraven derivát oxa[11]helicenu **109** s dvěma tolylovými skupinami navíc. Obdobný přístup byl použit i pro přípravu oxa[19]helicenu **85**. Všechny tři deriváty **107**, **109** a **85** byly rozděleny v analytickém měřítku na opticky čisté formy pomocí HPLC na chirální stacionární fázi. Když už bylo věnováno úsilí o rezoluci, pro lepší charakterizaci optických vlastností by bylo dobré změřit i optickou otáčivost jednotlivých enantiomerů.

Další práce se věnuje stereoselektivní syntéze oxahelicenů **86** a **87**. Diastereomerní oligoyn **121** poskytuje po čtyřnásobné cyklotrimerizaci enantiomerně čistý produkt **86**. Obdivuhodnou atomově hospodárnou transformací nijak nesnižuje výtěžek 20%. Potvrzení optické čistoty a (M)-helicity bylo provedeno na základě měření cirkulárního dichroismu. Analogicky k předchozím syntetickým postupům byl připraven enantiomerně čistý dusíkový derivát **87**. Další činnost byla



zaměřena na zavedení AcS- a HS- skupin pomocí nukleofilní substituce na halogenderiváty karbohelicenů a oxa[7]- a oxa[19]helicenu. Ty posléze slouží k vazbě na povrch zlata.

Poslední část práce je věnována sestavení MCBJ a STM-BJ zařízení a měření vodivosti jednotlivých molekul. Zařízení bylo nejprve testováno na známých systémech, poté bylo úspěšně využito pro získání vodivosti molekul **87**, **88**, **131** a **143**. V textu jsou rovněž diskutovány různé vazebné možnosti, které se projevují ve vodivostních charakteristikách. Na tomto místě chybí praktická diskuze získaných hodnot vodivosti, jakési porovnání s již používanými aromatickými systémy, např. rubrenem (pokud existují příslušná data) a využití pro návrh potenciálních aplikací.

Část "Conclusions" je přehledná a jasně shrnuje dosažené výsledky. Experimentální část pak věrohodně popisuje syntézu prekurzorů a cílových molekul, včetně dostatečné charakterizace jednotlivých sloučenin.

Předložená práce je významným dílem nejen v oblasti syntézy rozsáhlých aromatických systémů, kde bylo dosaženo rekordního počtu aromatických jader, ale také v oblasti unikátního měření vodivosti jednotlivých molekul. Syntetická část působí poměrně přímočaře, nicméně je za ní obrovské množství laboratorní práce. Student v rámci řešení prokázal různorodé multidisciplinární schopnosti a výsledky přehledně a jasně prezentuje. Výsledkem práce jsou zatím čtyři publikace ve špičkových mezinárodních časopisech (*J. Org. Chem.*, *Chem. Commun.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*).

Dotazy k diskuzi:

1. V čem spočívá optimalizace syntézy diynu **99** v porovnání s publikovaným postupem?
2. Derivát **109** obsahuje oproti **107** navíc dvě tolylové skupiny. Jak se liší jejich rozpustnost?
3. Diskutujte nižší optickou rotaci derivátů **86**, **87**, **88**, **171** a **172** v porovnání s karbohelicenem, které vykazují násobně vyšší hodnoty. Dále diskutujte vliv funkčních skupin na hodnoty optické rotace v případě sloučenin **88**, **171** a **172**.
4. Vodivosti jednotlivých molekul **87**, **88** a **131** byly měřeny buď jednou nebo druhou BJ metodou. Na základě čeho byla metoda pro danou sloučeninu vybrána?
5. Mohou být získaná vodivostní data vodítkem pro zacílení do nějaké konkrétní aplikace?

Závěrem lze konstatovat, že dizertační práce Mgr. Jindřicha Nejedlého splňuje požadavky standardně kladené na disertační práce v oboru organická chemie a jednoznačně ji doporučuji přijmout k obhajobě.

11. listopadu 2020
Ing. Jan Storch, Ph.D.