



V Praze, 05. 01. 2023

**Posudek oponenta disertační práce Mgr. Jiřího Klívára na téma “Syntéza helikálních aromátů pro aplikace v enantioselektivní katalýze a nanovědě”, která byla vypracována pod odborným vedením RNDr. Ireny G. Staré, CSc.**

Cílem disertační práce byla příprava nových, v některých případech enantiomerně čistých, aza-helicenů a stanovení jejich fyzikálních charakteristik (především spektrálních parametrů, racemizačních bariér a chiroptických vlastností). Hlavní studovanou a vyvíjenou reakcí byla [2+2+2] cyklotrimerizační reakce, která byla katalyzována chirálními katalyzátory, komplexy tranzitních kovů. Zde autor připravil ku tomuto účelu sérii nových derivátů QUINAPu. Případně se jednalo o přípravu racemické směsi helicenů, která byla posléze rozdělena na enantiomery nebo se jednalo o vývoj diastereoselektivní varianty [2+2+2] cyklotrimerizační reakce v případě, že stereogenní element byl zabudován do výchozí látky.

Výsledky této práce byly publikovány ve dvou recenzovaných mezinárodních časopisech, kde Mgr. Jíří Klívar je prvním autorem. Nutno dodat, že Mgr. Klívar je spoluautorem mnoha dalších publikací zabývajících se tematikou přípravy a aplikace (aza)-helicenů.

Disertační práce je psána v anglickém jazyce, ve standardním formátu. Obsahuje důkladně vypracovaný úvod, kde čtenář získá přehled o publikovaných metodách syntézy jak helicenů, tak aza-helicenů nebo sloučenin s helikálním tvarem, a přehled o jejich fyzikálních vlastnostech a aplikacích v katalýze nebo v odvětvích zabývajících se novými materiály.

Zde bych měl jeden dotaz ku obrázku 3, na straně osm. Diastereoselektivity reakce je údajně dosaženo postcyklizační termální ekvibrací ku thermodynamicky stabilnějšímu produktu, díky 1,3-allylovému pnutí v molekule. Což u pentahelicenu s nízkou epimerační bariérou (šroubovice) je zřejmě možné. Jak je to ale u vyšších derivátů, hexa- nebo hepta-helicenů, kde termální epimerace asi vyžaduje drastičtější podmínky?

Jako čtenář bych si přál rozlišit situace, kdy dochází k indukci enantioselektivity při cyklotrimerizační reakci a kdy ku postcyklizačním vlivům.

Výsledky autorovy práce v kapitole Discussion and results (název, který mě rozveselil a přiměl se zamyslet nad pořadím těchto dvou slov) jsou sepsány přehledně s minimem formálních chyb. K autorově vlastní práci bych měl následující dotazy:



Název disertační práce slibuje aplikace helikálních sloučenin v enantioselektivní katalýze, ale tyto výsledky nebyly do práce zahrnuty. Které z připravených derivátů sloužily ku tomuto účelu a jaké byly výsledky?

Autor připravil elegantní syntézou 4 nové deriváty QUINAPu. Byly tyto sloučeniny testovány i v jiné reakci než ku přípravě látky **342**? V experimentální části bohužel chybí jejich popis. Pouze sírou oxidované prekursory byly charakterizovány. Jaký je pro to důvod? Byl také QUINAP připraven touto metodou?

Autor připravil nové helikální bipyridiny, sloučeniny **323**, **325**, **326**, které přímo vybízí k otestování na tvorbu komplexů s kovy. Byly nějaké pokusy v této oblasti provedeny a s jakým výsledkem?

Pokusy cyklotrimerizovat látky **410** a **415** byly neúspěšné, vedly tyto reakce k jiným nežádoucím produktům? Jsou v literatuře popsány cyklotrimerizační reakce s 2-kyano-pyridiny?

V kapitole 3.7 autor popisuje změny ECD spekter připravených bipyridinů v závislosti na protonaci molekuly. Kde by se takovýto chirooptický přepínač mohl nebo byl využit?

U látek byla měřena specifická optická rotace nebo optická rotace? Délka kvety chybí v popisu měření v experimentální části.

Závěrem bych chtěl poznamenat, že design jednotlivých helikálních molekul (příprava opticky čistých sloučenin **328** a **329** by se dala nazvat **highlight-em/Meisterstück-em** sepsaného díla) a množství odvedené syntetické práce je obdivuhodné, a tedy nic nebrání tomu, *abych tuto předloženou práci Mgr. Jiřího Klívara doporučil k obhajobě.*

**Radim Hrdina**