



ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR, v.v.i.

165 00 Praha 6-Suchbát, Rozvojová 135/1,

Tel.: 220 390 132 Fax: 220 920 661 e-mail: cirkva@icpf.cas.cz

Posudek disertační práce: **Syntéza helikálních aromátů pro aplikace v enantioselektivní katalýze a nanovědě**

Autor: **Mgr. Jiří Klívar**

Školitel: RNDr. Irena G. Stará, CSc.

Předložená disertační práce se zabývá přípravou azahelicenů a pyridohelicenů či jejich derivátů. Cílem práce byla jak jejich racemická či opticky čistá syntéza, tak i resoluce na jednotlivé enantiomery, určení termálních racemizačních bariér, optických rotací, či ECD spekter. Vlastní vědecký výzkum navazuje na rozsáhlý program studia helicenů na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR.

Disertační práce je velmi dobře uspořádána či členěná, a obsahuje řadu experimentálních výsledků. Oceňuji, že práce obsahuje málo překlepů či chyb. Impozantní je seznam publikací, které se přímo či nepřímo týkají této práce, která takto již vlastně několikrát prošla recenzním řízením u jednotlivých časopisů.

S dovolením uvádím souhrn nalezených nedostatků:

- a) citace v disertaci nejsou moc aktuální, jedna je pro rok 2021, citace pro rok 2022 zcela chybí, což budí dojem, že disertace už byla sepsána dříve;
- b) u citace [63] není uveden název knihy (I. Starý, I.G. Stará: *Target in Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties*, 23-53, Springer, 217);
- c) název „perylene-type product“ by bylo lepší změnit na přesnější „benzo[ghi]perylene product“ (str. 16, 18, 19, 23, a 40);
- d) název „hydroxy derivate of **95**“ patří pro methoxy derivát (str. 20), hydroxy derivát nemá číslo;
- e) chybí název helicene u 1,14-diaza[5] **133** (str. 24);
- f) chybí hranatá závorka u citace [111] (str. 31);
- g) nepořádek v jednotlivých názvech uvedených látek: „azadioxa[5]- and [6]helicenes (*M,R*)-**321** and [6]helicene (*M,R*)-**322**“ (str. 64);
- h) chybějící hodnoty výtěžků (str. 77, **Scheme 90**, (b) 48%) v porovnání s experimentální částí (str. 145, alcohol (-)-(*S*)-**367** 43% a ester (*R*)-**368** 47%);
- i) jiný výtěžek (str. 77, **Scheme 90**, (c) 74%) v porovnání s experimentální částí (str. 145, product (+)-(*R*)-**370** 84%);

- j) jiný výtěžek (str. 81, **Table 6**, Entry 3, 62%) v porovnání s experimentální částí (str. 143, Procedure B, product (-)-(R,R)-**364** 67%);
- k) neuveden výtěžek (str. 86, **Scheme 96**, (c) v porovnání s s experimentální částí (str. 154, Procedure A, 61%), nesedí ani hodnoty equiv. u jednotlivých činidel;
- l) jiný výtěžek (str. 97, **Scheme 97**, (a) 75%) v porovnání s experimentální částí (str. 155, product (-)-(R)-**386** 83%), nesedí ani hodnoty equiv. u jednotlivých činidel (Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI);
- m) chybí výtěžek u látky **326**, 54%, str. 124;
- n) neuvedeny výtěžky QUINAP derivátů, 81%, 62%, 83%, str. 129-131.

Na závěr pokládám několik otázek:

- a) Navrhněte retrosyntetickou analýzu azadibenzo[7]helicenu **319** a azadibenzo[6]helicenu **320** tak, aby obsahovala několik fotocyklizačních kroků (meziproduktem bude 6-aminochrysen).
- b) Byly také zkoušeny i jiné katalyzátory u [2+2+2] cyklotrimerizace (-)-(R,R)-trinyu **395** na (M,R,R),(M,R,R)-3,3'-bispyridohelicen **327**. Proč nebyl vyzkoušen coupling 3-chloro-2-azadioxa[5] helicenu (M,R,R)-**329** na **327** pomocí NiBr₂(PPh₃)₂.
- c) Na sloučeniny **330**, **331** a **332** je možno také pohlížet jako na aza-kombinace [5]helicenu s [5]fenacemem. Navrhněte retrosyntetickou analýzu dipyrido[5]helicenu **330**, která bude obsahovat několik fotocyklizačních kroků (meziproduktem bude 5-brombenzo[f]chinolin). V podobném duchu by se daly připravit i látky **331** a **332**.

Konstatuji, že student prokázal tvůrčí schopnosti a práce splňuje požadavky kladené na disertační práci v daném oboru, a proto disertační práci **doporučuji** přijmout k obhajobě.

Praha, 16. ledna 2023
Dr. Ing. Vladimír Církva

P.S.: Seznam překlepů:

- a) str. 6, Scheme 7, ...helicene (+)-**22**
- b) str. 73, **Scheme 84** (a) **355**
- c) str. 93, **Scheme 103** (a) **401**
- d) str. 96, Scheme 105 (b) **405**
- e) str. 117, 3-bromopyridine-2-carbonitrile **405**
- f) str. 157, 1-{{Tris(1-methylethyl)silyl}ethynyl}naphthalen-2-ol **389**