

**Oponentský posudek disertační práce Mgr. Václava Housky „Chemické a fyzikální vlastnosti molekul a jejich souborů adsorbovaných na pevných površích“.**

Disertační práce Mgr. Housky je psána v anglickém jazyce a je třeba říci, že jazyk práce je na dobré úrovni a text je čtivý a pečlivě zpracovaný. Oponent našel jen malé množství překlepů a nepřesností, zejména takových, které se vymykají automatickým opravám, jako např. záměna slova „from“ za „form“ na str. 70. a některé nepřesnosti názvech připravených sloučenin v experimentální části, které uvedu později.

Práce má tradiční členění. V úvodní kapitole „Introduction“ autor nejprve shrnuje dosavadní poznatky o sloučeninách obdobných těm, které jsou předmětem jeho práce, arylen-vinylénovým makrocyclům, s dalším zaměřením na ty, které ve své struktuře obsahují helicenové jednotky. Tato část vychází z kvalitně zpracované literární rešerše. Nejrozsáhlejší část prvního oddílu je pak věnována self-assembly zájmových makrocyclických sloučenin na površích, a to jak samotnému procesu obecně, tak hlavním metodám jeho studia, STM a AFM, na úrovni postačující k pochopení prezentovaných výsledků.

Ve druhé kapitole disertace jsou jasně a přehledně uvedeny cíle práce a motivace, která vedla k jejich stanovení.

Třetí kapitola se věnuje prezentování vlastních výsledků práce a jejich diskusi. V úvodu autor představuje struktury, které hodlá studovat, a metody jejich přípravy. Následně je popsána syntéza těchto látek vycházející z *o*-bromanilínu s využitím více méně standardních syntetických postupů. S nárůstem velikosti polyaromatického systému ve strukturách bylo třeba řešit problém rozpustnosti připravených látek. Autor namísto obvyklého přístupu využívajícího delší alkylové řetězce, zvolil zavedení tritylových skupin, které, jak se později ukázalo, vyřešily nejenom tento problém, ale sehrály důležitou roli při interakcích připravených sloučenin na površích. Pro finální cyklizaci byla použita olefinová metatize výchozího divinyl monomeru, která kromě lineárních oligomerů poskytovala přijatelné výtěžky makrocyclického trimeru a tetrameru. Toho bylo dosaženo výběrem vhodného katalyzátoru a volbou reakčních podmínek. Vzhledem ke struktuře produktů a reagujících látek bylo ke sledování průběhu reakcí nutné použít pokročilých analytických metod jako GPC, HPLC a SFC. Makrocyclizační reakce byly provedeny jak s racemátem výchozího monomeru, tak s jeho oběma čistými enantiomery, což umožnilo korelaci konfigurace jednotlivých stereoizomerů makrocyclů s jejich optickou aktivitou.

Protože cyklický trimer a tetramer obsahují tři, respektive čtyři helikální strukturní podjednotky, existují ve formě několika stereoizomerů, což komplikovalo analýzu reakčních směsí, separaci a charakterizaci produktů. Bohužel ani u trimeru se nepodařilo izolovat a plně charakterizovat všechny čtyři možné stereoizomery, přestože autor pro to vynaložil nemalé úsilí a měl k dispozici kvalitní zázemí instrumentálních metod.

Za této situace je třeba ocenit, že byl autor schopen kombinací několika metod stanovit kinetické parametry vzájemné izomerace jednotlivých stereoizomerů (kap. 3.4) Bariéry inverze jednotlivých helikálních jednotek jsou blízké té, nalezené pro výchozí helikální monomer, i když srovnání je poněkud zaměřeno chybně uvedenou jednotkou energie bariery inverze helicity monomeru na str. 41 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  namísto  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). S experimentálně získanými hodnotami je také kvantově chemický výpočet ve velmi dobré shodě (kap. 3.5).

Zařazení kapitoly objasňující a charakterizující strukturu připravených makrocyclů včetně přiřazení konfigurace jednotlivým stereoizomerům až po studiu jejich konformačních přeměn je poněkud překvapivé, podle mého názoru by kapitola 3.6 měla být zařazena hned za 3.3, to však nesnižuje úsilí, které pro charakterizaci připravených makrocyclů musel autor vynaložit. Struktura makrocyclického trimeru byla charakterizována kombinací pokročilých technik NMR a hmotnostní spektrometrie (MALDI MS). Velká pozornost byla věnována přiřazení NMR signálů v jeho jednotlivých diastereoizomerech. Cyklický tetramer byl získán jako neseparovatelná směs stereoizomerů a jako takový byl také charakterizován. Chiroptické vlastnosti a konfigurace stereoizomerů cyklického trimeru byly korelovány na základě měření ECD spekter a jejich srovnání se spektry výchozích monomerů a kvantově chemickými výpočty.

Kapitola 3.7 se konečně dostává k tématu avizovanému v názvu disertační práce, studiu self-assembly procesů makrocyclického trimeru a tetrameru na pevných površích.

AFM měření vzorků trimeru připravených metodou drop-cast z roztoku dichlormethanu na povrchu HOPG prokázala vznik organizovaných struktur. Zvýšení rozlišení bylo dosaženo využitím PeakForce modu měření. Molekuly makrocyclu vytvářely na povrchu různě dlouhé (stovky nanometrů) pásy: jejich tvorba a geometrie vůči struktuře HOPG povrchu byla v souladu s výsledky simulací pomocí molekulární dynamiky. Měření vzorků tetrameru stejně jako měření makrocyclů na povrchu zlata nepřinesla uspokojivé výsledky. Stejně tak použití STM studie na *s-l* rozhraní *n*-oktanové kyseliny a HOPG nebo trichlorbenzenu nebo phenyloktanu a zlata.

V další kapitole se pokouší autor nalézt důkazy (anti)aromatického chování připravených makrocyclů. Experimentální výsledky však nenaznačují kooperativní chování jednotlivých helicenových podjednotek vedoucí ke globální (anti)aromaticitě, ale spíše pouze aditivní příspěvky těchto podjednotek. Přesto je třeba ocenit kombinaci výpočetních metod s elektrochemickými měřeními a NMR daty.

Po sumárním shrnutí výsledků v kapitole 4 je kapitola 5 věnována potřebným experimentálním detailům syntézy a separace produktů a prováděných měření a výpočtů. Práci uzavírá 202 literárních referencí.

Disertační práce Mgr. Václava Housky představuje multioborovou studii, která je tematicky daleko širší než slibuje její název. Autor studuje sloučeniny, které sám připravil. Syntéza a zejména izolace a charakterizace těchto látek nebyla triviální a vyžadovala nemalé úsilí. I tak byla často k dispozici jen omezená množství vzorků. O to více je potřeba ocenit získané výsledky práce. Kombinace použitých experimentální a výpočetních metod vyžadovala práci týmu, příspěvek autora v jednotlivých oblastech je dobře specifikován v kapitole IV. a bude jistě blíže upřesněn během obhajoby. Téma práce je aktuální a výsledky přinášejí nové poznatky, o čemž svědčí také to, že se staly základem dvou publikací v prestižních mezinárodních časopisech. Celkově je tedy možné práci hodnotit jako zdařilou, splňující požadavky kladené na disertační práce v oboru, a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Brně 14.9.2023

doc. RNDr. Ctibor Mazal, CSc.

K práci mám doplňující poznámky a dotazy, které mohou sloužit jako podklad k diskusi při obhajobě:

1. Uvádění záhlaví tabulek pod tabulkou je neobvyklé a není mi jasné, proč autor zvolil tuto formu.
2. Řádky s nulovou hodnotou v tabulkách 5 a 6 jsou zbytečné, tabulky by šlo spojit. Podobně jsou nadbytečné třetí sloupce v tabulkách 7 a 8.
3. Autor neuhlídal závorky v názvech sloučenin **37** (str.98), **38** (str.99). Název sloučeniny **40** na str. 99 je pravděpodobně zmatený a název sloučeniny **41** nepřesný.
4. Autor v několika případech používá nesprávně označení „racemic“ pro směsi více stereoizomerů, např. str. 70, 71, 77, 93. Z definice lze označení racemát, ze kterého je toto adjektivum odvozeno, použít jen pro ekvimolární směs dvou enantiomerů.
5. Olefinová metathese byla použita pro možnost termodynamické kontroly rovnováhy vznikajících oligomerů. Možná interkonverze cyklického tetrameru v odpovídající trimer byla testována experimentem (str.40). Byl prováděn podobný experiment také v přítomnosti ethylenu v reakční soustavě? Jaký by to podle autora mohlo mít vliv na výsledek experimentu?
6. Autor často zmiňuje konformační flexibilitu tritylové skupiny, ale konformaci „stilbenového“ vinylenu ne, a ve všech strukturních vzorcích makrocyclů v práci zobrazených je tato konformace jednotná. Byla různá konformace stilbenových linkerů ve výpočtech a strukturních úvahách zohledněna?
7. Poslední odstavec na str. 71 uvádí autor větou „that adlayers formed from racemic mixtures and from pure (-)-(P,P,P)-**31** enantiomer are rather similar“, aby na konci odstavce došel k závěru, že malé změny v enantiomerním složení způsobují podstatné změny ve struktuře studovaných adsorbátů. Může se k tomu vyjádřit?
8. Inverzní bariera helicenových podjednotek je poměrně nízká. Lze podle autora předpokládat, že po adsorpci na povrchu se chiralita makrocyclů zachová pro případné následné aplikace. Je možné to ověřit po desorpci molekul z povrchu?
9. V práci je často zmiňována tvorba agregátů studovaných makrocyclů, což se projevuje v posunu signálů protonů v  $^1\text{H}$  NMR spektrech bohužel nejsou uvedena spektra při různých koncentracích ilustrující tuto skutečnost. Mohl by se autor vyjádřit k tomu, zda k asociaci dochází v důsledku interakce makrocyclického jádra nebo jeho postranních tritylových skupin?
10. Tvorba agregátů ruší DOSY NMR měření směsi trimeru a tetrameru. Byla provedena také příslušná měření čistých makrocyclů pro zjištění jejich difúzních parametrů a jejich srovnání?