

## Posudek na disertační práci

Název práce: Syntéza a využití Dewarových benzenů  
Jméno autora(ky): Mgr. Štěpánka Janková  
Oponent: Doc. Mgr. Jana Roithová, Ph. D.

Disertační práce Štěpánky Jankové je věnována syntéze a výzkumu vlastností a použití Dewarových benzenů. V úvodu práce autorka přehledně shrnuje dosavadní poznatky z literatury a různé syntetické přístupy k přípravě Dewarových benzenů. Následuje kapitola o reaktivitě Dewarových benzenů, která v podstatě ukazuje, že v této oblasti je místo na další výzkum a formulace základních principů reaktivity. Už úvodní schéma, které je převzaté z literatury, obsahuje diskutabilní struktury. Během přesmyků skeletu se objevují nebo mizí methylové skupiny, nebo vodíky. Myslím, že autorka mohla celkově přijmout více kritický přístup a zaujmout stanovisko k občas překvapivým výsledkům popsáným v této kapitole. V poslední části úvodu je popsáno využití Dewarových benzenů v syntéze.

Vlastní práce je rozdělena do čtyř úkolů. První úkol je zaměřený na základní výzkum vlastností Dewarových benzenů. Konkrétně byla studována kinetika jejich přesmyku na benzeny v závislosti na substituentech. Byla připravena řada fenyl Dewarových benzenů, přičemž fenyl nesl různé substituenty v poloze *para*. Bylo ukázáno, že substituenty odtahující elektrony zvyšují rychlost přesmyku. Strategie přípravy Dewarových benzenů je většinou v práci založena na reakci derivátů esterů kyseliny propargylové s komplexem chloridu hlinitého a alkyl substituovaného cyklobutadienu. Jaké je vysvětlení pro fakt, že elektron-odtahující esterová skupina je nutná, aby došlo k vytvoření Dewarova benzenu? V následující studii přípravy a vlastností konjugátů Dewarových benzenů a ferrocenů se podařilo uskutečnit reakci s komplexem mezi  $\text{AlCl}_3$  a tetramethylcyklobutadienem, kde místo esteru ferrocenylpropargylové kyseliny bylo možné použít 1-ferrocenylpropyn. Nicméně reakce vedla rovnou k derivátu klasického benzenu a nikoliv k Dewarovu benzenu. Podle autorkou zjištěných závislostí a také podle dat z literatury v tabulce 2 (str. 19) by se dalo očekávat, že pokud reakce probíhá, tak vytvořený Dewarův benzen bude velmi stabilní. Máte vysvětlení pro průběh pozorované reakce?

Konjugáty ferrocenů a Dewarových benzenů jsou velmi stabilní, což je vysvětleno pomocí konjugace, která je možná v daných konjugátech, ale dochází k jejímu přerušení po přesmyku Dewarova benzenu na klasický benzen. Jako jeden z důkazů jsou uvedeny změny v IČ spektrech obou izomerů (str. 47). Pro derivát Dewarova benzenu je vlnočet CO vibrace  $1718\text{ cm}^{-1}$ , po přesmyku dochází k posunu CO vibrace na  $1687\text{ cm}^{-1}$ . Pozorovaný jev považuji za zajímavý, protože výsledek je přesně opačný než bych očekávala. Máte vysvětlení, proč dochází po přesmyku k červenému a nikoliv k modrému posunu?

Na str. 51 a 52 jsou popisovány meziprodukty při přípravě polyfenylenů obsahující Dewarovy benzeny. U sloučeniny 47 je popisována *cis/trans* izomerie vzhledem k rovině benzenového kruhu. Opět v souvislosti s dříve zmíněnými konjugáty Dewarových benzenů a ferrocenů by mě zajímalo, zda jsou dvojné vazby Dewarových benzenů, které jsou přímo vázané na centrální fenylene, v konjugaci s benzenovým jádrem, či nikoliv (tzn. geometrie by byla jako u bifenyly, respektive jako u přesmyknutého produktu 51). Každopádně podle času a teploty, které jsou potřebné pro přesmyk by se dalo říci, že dané sloučeniny Dewarových benzenů jsou stabilní téměř jako konjugáty s ferroceny.

Poslední část práce je věnována využití Dewarových benzenů pro syntézu nesymetricky substituovaných fluorenů. Úspěšná strategie vedla přes přípravu substituovaných bifenylkarboxylových kyselin, z nichž byl připraven fluorenon, který byl následně zredukován na požadovaný produkt. Zajímalo by mě, jestli by bylo možné postup obrátit a provést hydrolýzu esteru a následnou cyklizaci na „Dewarův fluorenon“ ještě před přesmykem na klasický benzen.

Disertační práce se mi celkově líbila, autorka zvládla řadu náročných reakcí a připravila řadu nových látek. Vzhledem k exotičnosti studovaných sloučenin musela často volit různé postupy a zkoušet mnoho reakcí, než se podařilo připravit požadovaný produkt. Práce jednak představuje zajímavé čtení a jednak inspiruje k dalším otázkám, což jenom ukazuje, že se jedná o zajímavou chemii. Cíle práce byly splněny a já ji doporučuji k obhajobě.

Drobné chyby a překlepy

Schéma 38: v druhém činidle přebývají fosfory

Schéma 42: produkt má navíc methylovou skupinu

Schéma 62: špatné značení

Str. 24, 5. ř. zdola: nesymetricky

Str. 47, 9. ř. zdola: došlo

Str. 51: první věta kapitoly 4.3.2 není správně

Str. 63: Opravdu byl po reakci fluorenu s BuLi a komplexem  $Rh^{II}$  izolovan fluorenon?

V Neratovicích dne 24. 9. 2011

.....  
podpis oponenta