

Oponentský posudek na disertační práci Mgr. Jiřího Míška s názvem „On Azahelicenes: Synthesis, Resolution, Properties and Applications“

Obsah práce je v souladu s jejím názvem. Syntéza azahelicenů je sice podstatnou, ale ne převažující částí disertace. Naopak, podle diskuse se zdá, že až na několik málo problematických stupňů byla syntéza zcela bez komplikací. Vždyť příprava karbocyklických helicenů [2+2+2] cyklotrimerizací triynů byla již odzkoušena a publikována. Tak jednoduché to ale disertand určitě neměl. Na syntetické části oceňuji moderní přístup, práci v semimikroměřítku a perfektní charakterizaci připravených látek.

Přinejmenším rovnocennou částí disertace je studium vlastností připravených azahelicenů. Jedná se studium velmi pestré: chirální separace, rentgenovou strukturní analýzu, kvantově chemické výpočty, studium koordinačních vlastností, bazicity v plynné fázi i v roztoku, kinetiky racemizace. Disertand proto přizval ke spolupráci na této široké problematice řadu odborníků v příslušných oborech, jak o tom svědčí velmi rozsáhlé poděkování. Konečná výpověď o vlastnostech připravených látek je skutečně komplexní.

Disertace je sepsána velmi pečlivě a přehledně a těžko k ní mít nějaké vážnější připomínky, až na Úvod, snad poněkud dlouhý, ale dobře zpracovaný, dává čtenáři, který není odborníkem v oboru možnost orientovat se. Jen pár poznámek.

Ke stanovení pK_a konjugovaných kyselin v roztoku. Nevím, zda nebylo možno stanovit hodnoty pK_a v methanolicých puffech spektrofotometricky. Nelze totiž souhlasit s tím, že by spektrofotometrické stanovení pK_a bylo omezeno pouze na vodné roztoky. Potřebné koncentrace azahelicenů v methanolu na úrovni 10^{-4} až 10^{-5} mol l^{-1} jsou asi dosažitelné. Přepočtení hodnot pK_a změřených v methanolu na vodné roztoky považuji za dost nejistý. Ostatně tabulka hodnot pK_a (Table 3.4) je poněkud neúplná. Nevěřím tomu, že v literatuře nebylo možno nalézt hodnoty pK_a konjugovaných kyselin pyridinu a triethylaminu a dalších v methanolu. Pak by bylo možno lépe diskutovat hodnoty ΔpK_a mezi methanolem a vodou. Hodnoty pK_a pyridinia, případně dalších kyselin z uvedené tabulky v methanolu mohl také autor stanovit stejnou metodou, jako pK_a azahelicenů a diskutovat přímo tyto hodnoty. Vyhnul by se tak nejistému přechodu s methanolu do vody a závěry by byly rigorosnější. Ostatně, myslím, že přepočtení hodnot pK_a z methanolu do vody nemá ani smysl, protože azaheliceny se ve vodě vůbec nerozpouštějí. V této kapitole zůstal autor čtenáři dost dlužen.

Pokud se jedná o kinetiku racemizace konjugovaných kyselin azahelicenů. Pro vztah mezi racemizací báze a její konjugované kyseliny by měl platit Hammettův-Curtinův princip. Je

ovšem pravda že protonující kyselina (HBF_4) je přítomna ve velkém molárním nadbytku proti azahelicenu. Je ale také pravda, že racemizace bazí a konjugovaných kyselin byla provedena ve velmi rozdílných rozpouštědlech, což nepochybně mohlo výsledky ovlivnit. Diskuse změn ΔG v řádu 1 kcal/mol je pak bezpředmětná. Jinak, na základě studia úplně odlišných reakcí, souhlasím s autorem, že volný elektronový pár na dusíku asi představuje pro inverzi menší překážku, než skupina C–H.

1-Aza[6]helicen nebylo možno v preparativním měřítku dělit chromatograficky, pro příliš malý rozdíl v retenčních časech (p. 43), ale příslušný dideuterioderivát tímto způsobem rozdělen byl. Byla to jen otázka množství dělených racemátů?

V určitých ohledech působí disertace poněkud nekonsistentním dojmem. Proč jsou dvakrát uváděny kinetické záznamy racemizace a jednou jsou hodnoty ΔG uvedeny v kcal/mol, podruhé v kJ/mol? Jistý rozpor je v číslování látek na p. 48. Překvapující je ovšem závěr experimentální části na p. 100. Zatímco u jiných použitých metodik disertand alespoň stručně komentuje použité postupy, u posledních tří pouze odkazuje na příslušnou literaturu. Dvě kopie dosud nepublikovaných prací jsou přiloženy v příloze, ale práce o stanovení pK_a v methanolu metodou, která není zrovna běžná schází. Pokud by čtenáři nebyl časopis J.Sep.Sci. dosažitelný, jak by zjistil, za jakých podmínek bylo stanovení pK_a provedeno? Jaké pufrů byly použity, jaké hodnoty pK_a pufrů byly vzaty, jaká teplota, jaká iontová síla, atd. Tento nedostatek považuji za závažný a očekávám, že disertand svůj ne zcela standardní postup u obhajoby vysvětlí.

Abych ale jen nekritizoval, partii o komplexaci v plynné fázi považuji za mimořádně kvalitní.

Celkově považuji předloženou disertační práci Mgr. Jiřího Míška, až na výše uvedené výhrady, za kvalitní dílo, které splňuje požadavky kladené na tyto práce. Výsledky disertace již zčásti byly publikovány ve velmi kvalitním časopise (Angewandte Chemie) a dalších, nebo jsou k publikování nabídnuty. Cíle disertace formulované na p. 33 byly nesporně splněny. Doporučuji proto práci k obhajobě. Po jejím úspěšném průběhu doporučuji udělit Mgr. Jiřímu Míškovi titul Ph.D.

V Pardubicích 7.11.2008

Vladimír Macháček