

Oponentský posudek k doktorské disertační práci Mgr. Jiřího Míška "Syntéza, štěpení, vlastnosti a aplikace azahelicenů"

Předložená disertace je významným příspěvkem k řešení ústředního výzkumného tématu kolektivu Dr. Iva Starého, jímž je příprava helicenů, studium jejich vlastností a možných aplikací. Disertace je extensí tohoto tématu k podskupině azahelicenů, jež díky přítomnosti základního heteroatomu otvírá nové dimenze problému, nové zajímavé aplikace i komplikace. Cíle disertace logicky směřují k osvětlení role tohoto specifického prvku z různých základních hledisek centrálního řešeného tématu. Zvolenými prioritami disertace se tak stává (1) ověření širší využitelnosti osvědčených principů metodologie (2+2+2)cyklotrimerisace acetylenů pro obecné syntetické řešení přípravy azahelicenů, (2) stanovení acidobazických vlastností cílových produktů, (3) praktické řešení otázky štěpitelnosti získaných racemátů na odpovídající enantiomery, (4) určení jejich racemizačních bariér a porovnání s analogickými karbocykly, (5) prověření možností využití rozštěpených azahelicenů jako enantioselektivních ligandů či katalysátorů. Lze konstatovat, že tento náročný soubor metodicky diversifikovaných problémů byl v Míškově disertaci atakován s mimořádným úspěchem. Mimo veškerou pochybnost to dokládá řada pěti výsledných publikací, dominantně zahrnující zveřejnění klíčových výsledků v prestižním časopise *Angewandte Chemie*. K chvále disertanda, jeho školitele, i celého řešitelského kolektivu netřeba dodati více.

Recensentu nezbyvá než na okraj vyslovit několik kritických poznámek:

- (1) K volbě cílových syntetických modelů. Racionalita volby triády azahelicenů 83,84 a 85 k prioritnímu studiu není uspokojivě zdůvodněna. Problematičnost volby vyvstává zejména v kontextu studia racemizačních bariér. K jednoznačné interpretaci by nepochybně bylo žádoucí porovnat experimentální bariery v isosterní sekvenci interakcí volný elektronový pár/volný elektronový pár; volný elektronový pár/vodíkový atom; vodíkový atom/vodíkový atom. Ke kompletaci řady (6)helicenů 73 a 84 však chybí odpovídající 1,16-diazanalogue. V řadě pentahelicenů ke kompletaci zase chybí příslušný 1-monoazaanalogue.
- (2) Ke štěpení racemátů. Postrádám zmínku o úspěšném či neúspěšném pokusu o štěpení diazapentahelicenu 83, jež by m.j. zčásti mohla osvětlit námitku sub (1).
- (3) K neúplné deuteraci cíleně isotopicky značeného modelu (7,8-d₂)-84. Dosazený výsledek (t.j obsah pouze 1.6 D) lze považovat vzhledem k demonstrovanému způsobu využití za krajně neuspokojivý, a z hlediska experimentální praxe za překvapivý. Kompletní deuterace acetylenů představuje obvykle zcela bezproblémovou operaci. Vzhledem ke spektakulárním komplikacím, jaké nekompletní deuterace modelu 84 v návazné řadě experimentů vyvolala, si diskutabilní výsledek nepochybně zaslouží alespoň ex post hlubší analýzu. Na základě jednoduché mechanistické analýzy v disertaci vcelku dobře popsaného výsledku lze dospět k plausibilnímu objasnění a navrhnout jednoduché nápravné řešení.
- (4) Způsob presentace výsledků v recensované disertaci i v doprovodných synopsích pokládám za vcelku zdařilý i po stránce formální. Nicméně, pro úplnost několik drobných nedostatků následně zmiňuji:
 - (a) Nesystémové číslování krystalových struktur helicenů 73, 84 a 85. Pro chemickou i krystalovou strukturu helicenu je použito identické číslování (73), zatímco pro odpovídající azahomology je číslování chemických a krystalových struktur nedůvodně odlišeno.
 - (b) Tvzení autora (str. 44), že absolutní konfigurace helicenu 73 byla určena X-ray analýzou je nepřesné: ve skutečnosti byla určena korelací se známou konfigurací odpovídajícího 2-bromoanalogue, jež byla stanovena Bijouvetovou metodou. Podobně úvodní tvrzení autora (str.5), že(6)helicen je prvním členem helicenové rodiny je zjevným úletem.

V závěru lze konstatovat, že předložená doktorská disertace Mgr. Jiřího Míška nadstandartně splňuje veškerá předepsaná kritéria a lze ji tudíž bez výhrad doporučit k dalšímu řízení.

V Praze 5. listopadu 2008


RNDr. Jiří Závada, DrSc.