



Dr. Irena G. Stará

## Posudek školitelky diplomové práce

### **Jiří Klívar: Cyklotrimerizace alkynů a nitrilů v syntéze helikálních chirálních látek (Cyclotrimerization of alkynes and nitriles in the synthesis of helically chiral compounds)**

Diplomová práce Bc. Jiřího Klívara je zaměřena na studium cykloisomerizačních reakcí aromatických alkynů s nitrily v přítomnosti komplexu kobaltu  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  poskytujících azaheliceny. Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci a dále ji rozvíjí.

Cykloisomerizace tří alkynů katalyzovaná komplexy tranzitních kovů si vydobyla důležité postavení mezi často používanými metodami pro výstavbu aromatických kruhů. Totéž platí o reakci dvou acetylenů s nitrily, která je dobře prostudovaná a rutinně se používá pro konstrukci pyridinového kruhu. Z literatury není známo její využití pro výstavbu pyridohelicenového skeletu. Proto se J. Klívar zaměřil na syntézu klíčových výchozích diydnitrilů pro konstrukci regioisomerních monoaza[6]helicenů. Podařilo se mu potřebné diydnitrily připravit, nicméně z důvodů nestability meziproductů bylo nutno pečlivě optimalizovat podmínky jejich syntézy a tak z časových důvodů tato studie zůstala zatím nedokončená a J. Klívar na ní v současnosti pracuje.

V průběhu vypracování bakalářské práce se podařilo J. Klívarovi provést zajímavou reakci, která zatím v literatuře není popsána – reakci alkyndinitrilů za vzniku pyridazinového skeletu. V rámci diplomové práce se J. Klívar zaměřil na hlubší studium této nové reakce vedoucí k 3D  $\pi$ -konjugovanému hybridu polyaromatické sloučeniny a pyridazidového skeletu. Tomuto projektu byla posléze dána priorita. Bylo nutné ověřit, zda je pozorovaná transformace obecnější, jaké jsou elektronové, resp. sterické nároky na výchozí substrát, za jakých reakčních podmínek ke kýžené reakci dochází.

J. Klívarovi se podařilo připravit alkyndinitril pro syntézu diaza[6]helicenu, nicméně pokusy o cykloisomerizaci tohoto substrátu zatím selhaly. Proto se diplomant zaměřil na přípravu alkyndinitrilů, jejichž cykloisomerizací by měl vzniknout rozsáhlejší aromatický skelet diazadibenzohelicenů. Připravil také dva výchozí alkyndinitrily s kyslíkovou spojkou, jeden nesoucí methylový substituent na dvouatomové spojce, jako modely elektronicky bohatých substrátů. Všechny zmíněné aromatické alkyndinitrily se podařilo J. Klívarovi zcyklizovat s využitím nové metodiky – průtokového reaktoru - za vzniku pyridazino[5]-, [6]- a [7]helicenu v dobrém výtěžku. Dále J. Klívar připravil sérii aromatickoalifatických a alifatických alkyndinitrilů a ve spolupráci s dr. Sergejem Cherchejou se podílel na cykloisomerizačních experimentech, přičemž bylo zjištěno, že ani jeden ze zmíněných alkyndinitrilů neposkytuje žádaný pyridazinový kruh. Tyto reakce byly důležité pro úvahy o mechanismu reakce.

J. Klívar připravil řadu látek, které charakterizoval a vypracoval nové syntetické postupy. Cíle diplomové práce tak splnil.

V průběhu diplomové práce Jiří Klívar ukázal, že je velmi schopným experimentátorem, který zvládl moderní metodiku multistupňové syntézy, izolaci a strukturní analýzu připravených látek i použití průtokového reaktoru, který zatím nepatří ke standardním nástrojům v syntetické laboratoři.

Prokázal také dostatečnou péči při řešení náročného tématu diplomové práce, systematickosti při optimalizaci syntéz a samostatnosti při práci s literaturou. Jím rozpracovaná tematika vzniku pyridazinového kruhu bude v našem týmu i nadále studována.

Školitelka doporučuje práci Jiřího Klívára k obhajobě a navrhuje stupeň A výborně.

Praha, 8. září 2013



RNDr. Irena G. Stará, CSc.  
školitelka