

Posudek na diplomovou práci

Název práce: II-Konjugované oligomery obsahující helikálně chirální jednotky
Jméno autorky: Václav Houska
Oponent: Aleš Machara

Předložená diplomová práce sepsaná v anglickém jazyce se zabývá vývojem syntetických postupů vedoucí k takzvaným rigidním makrocyclům. Autor navázal na svojí velmi působivou bakalářskou práci, ve které popisuje dlouhou a nepříliš úspěšnou syntézu makrocyclu s helikálně chirálními jednotkami. V diplomové práci zůstal vytčený cíl stejný, ale retrosyntetický přístup byl výrazně pozměněn.

Práce má klasické členění, nadstandardní je již úvod kde autor velmi dobře popisuje silné a slabé stránky syntetických nástrojů které použil. Přečíst tuto část vřele doporučuji každému, kdo by uvažoval o použití například Sonogashirovy reakce, Suzukiho kaplingu či McMurryho reakce. Již z úvodu je tedy zřejmé, že Václav Houska nic neponechal náhodě a pro řešení jeho výjimečně složitého projektu si nastudoval literaturu a mohl tak využít nejúčinnější dosud publikované katalytické systémy.

Kapitola „Výsledky a diskuze“ přehledně popisuje jeho úsilí a autor dobře vysvětluje, proč a jak musel změnit původní plán syntézy. Celkový dojem je opět velmi působivý. Autor prokázal schopnost provádět velmi složité reakce, učit se z předchozích nezdarů a popsal použití nemalé části chemie přechodných kovů používané k tvorbě C-C vazeb.

Ve zkratce lze konstatovat, že původní syntetický plán byl, jak je tomu v syntéze pravidlem, několikrát pozměněn. Klíčové kroky byly nakonec realizovány jinými transformacemi a podařilo se tak i připravit intermediát, jenž pomocí kruhotvorné metathese poskytl zcela nerozpustný materiál. Pohledem na hmotnostní spektrum se můžeme přesvědčit, že po mnoha letech úsilí pan Houska připravil cílovou látku. Její nerozpustnost však vylučuje purifikaci a i případné použití. Zde bych chtěl zmínit diplomantovo odhodlání nalézt vhodné rozpouštědlo. Seznam kapalin, které vyzkoušel je působivý, bohužel žádné rozpouštědlo není ani trochu dobré.

K práci mám dvě otázky. Použití oktyloxy (etherických) řetězců se ukázalo jako nedostatečné pro zlepšení rozpustnosti. Na konci práce však uvádíte možnost jejich náhrady za 4-alkoxyfenylové zbytky. Proč se domníváte, že tato modifikace Vám dá lépe rozpustný trimer? Jaké jiné postranní řetězce přicházejí ještě v úvahu?

Až budete opakovat syntézu helikálních jednotek s novými, lépe rozpustnými postranními řetězci neplánujete jít přes první syntetický přístup? O-Demethylace pomocí ethanthiolátu je překonaná, doporučuji z vlastní zkušenosti použít průmyslový postup založený na kombinaci *t*-dodekanthiolu s *t*-butoxidem sodným (reagent má lepší selektivitu).

Ačkoliv byl text napsán pečlivě, bez chyb, tak o schématech to samé říci nemohu. Chyby při popisu podmínek byly časté stejně tak jsou některé popisky nedokončené (něco chybí). Odkazují na chyby ve Schématech 2, 22, 24, 25, 40. Na straně 16, horní odstavec popisuje dva katalytické systémy. Jeden upřednostňuje arylchloridy druhý zase aryltrifláty. Je zde rozkol mezi tímto textem a schématem přičemž při kontrole v odkazované literatuře zjišťuji, že schéma je správně překreslené z článku.

Při letmé kontrole experimentální části mojí pozornost upoutal výpis uhlíkových spekter psaný na dvě desetinná místa. Pravidlem bývá vypisovat na desetiny. Ve vodíkových spektrech často nedávají smysl integrální intenzity. Například methoxyskupina látky **137** má intenzitu 4 vodíky. Nebo nedává smysl integrální intenzita i štěpení současně. Kupříkladu u látek

s triisopropylsilylethylovým fragmentem (TIPS acetylen) se vyskytují údaje jako „1.11 (d, $J = 20$ Hz, 21 H)“-**142**, „1.14 (s, 22H)-**142** nebo „1.11 (d, $J = 11,7$ Hz, 22H)“-**168**. Zajímalo by mne, jak je možné, aby u látky **129** byl signál na 1,36 ppm štěpen 36,1 a 20,8 Hz. Či u analogické látky **148** zase ten samý signál štěpen 32.0 Hz. Látka **155** má zase neobvyklé štěpení v aromatické oblasti (19,5 Hz). Ve výpisu infračervených spekter se často vyskytuje bludný symbol „;“ asi jako důsledek kopírování. Hodnoty IR signálů u různých látek se naštěstí liší.

Předloženou práci doporučuji k obhajobě.

Hodnocení: výborně

V Praze dne 25. 5. 2015

.....
podpis oponenta