

Posudek oponenta na bakalářskou práci Michala Šíby
Optimalizace přípravy 2-deoxy-3,4-epoxidů levoglukosanu

Bakalářská práce Michala Šíby se zabývá reduktivním štěpenímⁱⁿ oxiranového kruhu 1,6:2,3-dianhydro-4-*O*-tosyl- β -D-mannopyranosy a navazující přípravou 1,6:3,4-dianhydro-2-deoxy- β -D-hexopyranos konfigurace *D-lyxo* a *D-ribo*. Autor si klade za cíl provést literární rešerši, na jejím základě optimalizovat reduktivní štěpení vhodnou volbou redukčního činidla a reakčních podmínek a připravit oba výše uvedené epoxidy ve větším množství. Přitom se rozhodl vycházet pokud možno z činidel dostupných na svém pracovišti. Práce obsahuje úvod, literární rešerši k dané problematice, dále teoretickou a experimentální část, závěr a přehled literatury. V literárním přehledu se autor zabývá jednak problematikou redukce epoxidů obecně, jednak shrnuje a hodnotí dosud provedené pokusy o reduktivní štěpení 1,6:2,3-dianhydro-4-*O*-tosyl- β -D-mannopyranosy.

Vlastní experimentální práce spočívá v testování tří redukčních činidel: tetrahydridohlinitanu lithného, diboranu a trihydrokyanboritanu sodného, většinou v přítomnosti některé z Lewisových kyselin. Dle nalezených výsledků žádná z testovaných kombinací činidel a Lewisových kyselin neposkytla požadovaný produkt redukce v uspokojivém výtěžku. Relativně nejpoužitelnější se jeví redukce diboranem generovaným *in situ* z natriumborohydridu a etherátu fluoridu boritého, která poskytuje požadovaný produkt ve výtěžku 40 – 50 %, přičemž tento postup byl již publikován, v ostatních případech výchozí látka buď nereagovala nebo redukce poskytla nežádoucí produkty, případně směs látek, které se nepodařilo oddělit nebo charakterizovat. Autor pak provedl redukci diboranem v preparativním měřítku a ze získaného produktu připravil 2-deoxy-3,4-epoxidy konfigurace *D-lyxo* a *D-ribo* na základě publikovaného postupu.

K bakalářské práci mám následující připomínky:

- V experimentální části chybí u izolovaných látek bod tání a hodnota optické otáčivosti a to i u látek dosud nepopsaných nebo poprvé připravených v krystalickém stavu. Pro látku **14** navíc nejsou v práci uvedeny ani hodnoty NMR spektra, třebaže na jeho základě byla určena konfigurace. Při redukci $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{AlCl}_3$ (str. 23) chybí údaj o hmotnosti regenerované výchozí látky i produktu. Dále zde není uvedeno složení eluční směsi při sloupcové chromatografii, stejně jako u redukce $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$. U redukce LiAlH_4 není uveden objem rozpouštědla, ve

kterém bylo suspendováno redukční činidlo, U redukci diboranem není uvedeno, jak dlouho byl diboran zaváděn do reakční směsi.

- V kapitole 2 a 3.1.2 chybí u většiny uváděných poznatků odkaz na literaturu. Na str. 12 je mylně zdůvodněno Füstovo-Plattnerovo pravidlo, neboť tvrzení, že pouze diaxiální uspořádání vazeb dá vzniknout stabilní molekule, není správné. Konfigurační symbol D v názvech sloučenin se píše kapitálkou. Formulace „experimenty se uskutečnily víceméně metodou pokus-omyl“ není vhodná pro písemný projev (str. 16).

Dále bych chtěl posluchači položit následující otázky

1. Uvádíte, že reduktivní štěpení oxiranového cyklu komplexními hydridy se řídí Füstovým-Plattnerovým pravidlem, můžete naznačit jak souvisí přednostní vznik *trans*-diaxiálního produktu s mechanismem reakce?
2. Jaký je hlavní rozdíl v mechanismu redukce mezi komplexními hydridy a činidly jako boran nebo alan?
3. Proč nebyla testována redukce diisobutylaluminumhydridem?

Na závěr chci uvést, že posluchač ve své bakalářské práci prokázal, že je schopen se v dané oblasti orientovat, pracovat s chemickou literaturou a na základě zjištěných poznatků plánovat a provést experimenty. Proto doporučuji přijetí bakalářské práce Michala Šíby k dalšímu řízení.

Mgr. Jindřich Karban, Ph.D.

V Praze 1. 6. 2007

