



Dr. Ivo Starý

Posudek školitele bakalářské práce

Jiří Klívar: Syntéza a studium vlastností azahelicenů (Azahelicenes: Their synthesis and properties)

Bakalářská práce Jiřího Klívara je zaměřena na vývoj nového syntetického přístupu k azahelicenům majícím dusíkový atom uprostřed helicenového skeletu. V literatuře jsou tyto helikální heterocykly popsány, k jejich přípravě však nebyla nikdy použita [2 + 2 + 2] cyklotrimerizace. Cílem bakalářské práce bylo prozkoumat, zda je možno využít intramolekulární [2 + 2 + 2] cyklizace aromatických alkyň/nitrilů katalyzované komplexy tranzitních kovů. Za tímto účelem byly vybrány dvě cílové struktury tj. monoaza[5]helicen a diaza[5]helicen.

Jiří Klívar výše uvedené látky připravil a charakterizoval, a tím cíle bakalářské práce splnil. Autor ukázal, že monoaza[5]helicen může být připraven v 5 krocích (s celkovým výtěžkem téměř 40%) z komerčních chemikálií (pro srovnání, dosud publikovaná syntéza čítá 10 syntetických stupňů a výtěžek pod 5%), přičemž klíčová [2 + 2 + 2] cyklotrimerizace alkyň/nitrilu za katalýzy Co^I komplexem probíhá ve vysokém výtěžku s využitím mikrovlnného ohřevu. Následnou aromatizaci pomocí dvojnásobné kyseliny katalyzované eliminací kyseliny octové lze provést buď jako samostatný syntetický krok, anebo je možné s výhodou aplikovat novou metodiku – fluidní průtokový reaktor, kdy jsou v jedné operaci spojeny dva syntetické stupně (cyklizace a následná aromatizace). V této souvislosti je nutné zdůraznit, že se jedná o první provedení [2 + 2 + 2] cyklotrimerizace alkyň/nitrilů ve fluidním reaktoru za vzniku helikální struktury. Dosažený výtěžek byl vyšší než při klasickém provedení cyklizace a aromatizace. Alternativní postup založený na přípravě tetrahydromonoazahelicenu a jeho oxidace na žádaný plně aromatický monoaza[5]helicen se ukázala jako krajně obtížná, neboť se nepodařilo najít vhodné oxidační činidlo. Je třeba rovněž zmínit, že Jiří Klívar samostatně navrhl a optimalizoval selektivní odchránění trimethylsilylové chránící skupiny u diynnitrilu v přítomnosti acetátu pomocí Ag^I iontů.

Syntéza diaza[5]helicenu představovala zajímavou výzvu. Jedná se totiž o symetrickou molekulu, kdy se nabízí pro přípravu využít intramolekulární [2 + 2 + 2] cyklotrimerizace alkyň/dinitrilů, která není v literatuře popsána. Jiří Klívar se výborně zhostil i tohoto úkolu. Syntézu cílové látky provedl ve 3 krocích, kdy finální cyklizaci a aromatizaci provedl též pomocí fluidního reaktoru.

V průběhu vypracování bakalářské práce se Jiří Klívar seznámil s moderními metodami organické syntézy, izolací a strukturní analýzou připravených látek. Byl schopen zvládnout metodiku multistupňové syntézy nových látek i použití fluidního reaktoru, který zatím nepatří ke standardním nástrojům v syntetické laboratoři. Jiří Klívar prokázal dostatečnou péči, samostatnost a systematické snažení při řešení náročného tématu jeho bakalářské práce.

Školitel i konzultantka, která se významně podílela na vedení projektu, shodně doporučují práci Jiřího Klívara k obhajobě.

Praha, 12. září 2011

RNDr. Ivo Starý, CSc.
školitel

RNDr. Irena G. Stará, CSc.
konzultantka