

### **Příprava a využití komplexů s helikálními ligandy**

Předložená disertační práce se zabývá syntézou a využitím helicenů a tématicky spadá do problematiky dlouhodobě řešené na pracovišti školitele. Cílem bylo vypracovat nový syntetický postup, jenž by umožnil přípravu helicenů nesoucích vhodnou funkční skupinu, která by sloužila k připojení heteroatomů a tím získat přístup k nové třídě chirálních ligandů pro přechodné kovy. Připravené komplexy pak měly být testovány v různých katalytických reakcích.

Práce je v podstatě řazena zaběhlým způsobem a podle obvyklých pravidel. V kapitole zabývající se úvodem do problematiky, jsou probrány různé metody přípravy helicenů a rovněž jejich využití jako ligandů v katalytických reakcích. Toto uspořádání není příliš šťastné a bývalo by bylo lepší tuto kapitolu rozdělit na dvě části. A to na kapitolu zabývající se syntézou helicenů a kapitolou zabývající se jejich využitím v katalýze. Toto uspořádání by zcela jistě přispělo k lepší přehlednosti.

Samotné výsledky jsou rozděleny do tří oddílů v kapitole 3, jenž se zabývají a) syntézou helicenů, b) jejich využitím v homogenní katalýze a c) a přípravou komplexů s přechodnými kovy. V části 3.1 je detailně popsána syntéza jednotlivých helicenů s hlavním důrazem na cyklotrimerizační reakci, jež je klíčovou reakcí pro tvorbu základního helikálního skeletu. V části 3.2 jsou pak následně popsány pokusy o využití helikálních ligandů v asymetrické katalýze. A to jak s využitím jejich komplexů s přechodnými kovy, tak jako organokatalyzátorů. Aplikace byla testována pouze v několika reakcích: a) v aminační reakci allylkarbonátů katalyzované příslušnými palladiovými komplexy, b) při kinetickém dělení sulfoximinů a c) jako modifikátorů heterogenního platinového katalyzátoru pro enantioselektivní hydrogenaci pyruvátu. Nejlepší výsledek by získán při aminaci, kde bylo dosaženo 82% enantiomerního přebytku. Obecně lze konstatovat, že získané výsledky jsou velice skromné a asymetrická indukce ve většině případů zcela zřejmě zůstala daleko za předpokládanými očekáváním. Samozřejmě disertant nemůže nést odpovědnost za to, jak funguje příroda. Nejskromnější je část 3.3 týkající se přípravy komplexních sloučenin. Kromě jednoho případu se nepodařilo připravit kýžené monokrystaly pro rentgeno-strukturní analýzu. V kapitole 4 disertant shrnuje v jednotlivých bodech dosažené výsledky (celkově je možné shrnout řešení projektu do konstatování, že kromě syntézy helicenů jsou velmi skromné). Experimentální část, kapitola 5, je velmi špatně uspořádaná. Velmi špatně se v ní hledají jednotlivé postupy. Bývalo by prospělo, aby byla odpovídala uspořádání v kapitole 3.

#### **Komentáře**

##### **Grafické uspořádání**

1. Hlavním problémem je úprava textu. Někdy není jasné, kde začínají a končí odstavce, nebo zda text pod obrázkem (schématem či tabulkou) je samostatný odstavec či komentář k příslušnému obrázku či schématu.

2. Dalším nedostatkem je nesladěnost velikosti fontů textu a uváděných schémat a obrázků. Nevím, proč by měl být font textu v obrázku větší než font samotného textu.

3. Dalším problémem je, že velikost struktur ve schématech se od jednoho k druhému liší. Neměl by být velký problém schémata udělat tak, aby byla všude stejně velká. Samozřejmě je nutné tomu věnovat čas. Dále v některých případech má síla čar ve schématech jinou tloušťku.

4. Navržený způsob prezentace tabulek, není šťastný a připomíná zamřížovaná okna.

5. Neškodilo by některá schémata sjednotit do jednoho a přehlednějšího. To se týká některý syntéz helicenů (např. 3.43 a 3.44, 3.49 a 3.50, atd.).

Výše uvedené poznámky týkající se grafického zpracování se mohou zdát být lpěním na podružných podrobnostech, pokud ale činí recenzentovy problém se v textu snadno orientovat vinou nedbalého uspořádání, tak jistě z četby předloženého textu nebude mít potěšení. Z tohoto vjemu bude ovšem vyplývat i jeho názor na samotnou práci. Jestliže disertant postupuje při sepisování a úpravě práce nedbale, tak se vkrádá oprávněná otázka, zda nepostupoval nedbale i při provádění experimentů a jejich vyhodnocení. Doporučoval bych disertantovy, až příště bude zase něco tvořit, aby se podíval do odborné literatury (např. JOC a podobné časopisy) jak postupovat s grafickou úpravou.

### Jazyk

Za zvláštní komentář stojí použitá angličtina, která je někdy značně podivná. Disertant si měl nechat práci před odevzdáním zkontrolovat.

### Konkrétní připomínky (výběr).

- Str. 33, schéma 1.33. Proč má jedna látka tři čísla?
- Str. 55-56. Není vysvětlen vztah mezi 1,3-allylovým pnutím a helicenem.
- Str. 61, řád. 7.  $\text{CpRh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$  (*Inorg. Chem.* **1963**, 528-531) není analog  $\text{CpCo}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$  (German Patent **1978**, CODEN:GWXXAW; DE2724111).
- Str. 61-62. Chybí tabulka 3.9.
- Str. 65, odst. 3. Nevím, co si mám přestavit pod pojmem „centrally chiral triynes“. Zřejmě se jedná o triyny obsahující prvek či prvky centrální (středové) chiralitu, ale ne o centrálně chirální triyny.
- Str. 65, poslední věta. Jedná s mimořádně nepovedené výrazy.
- Str. 66, odst. 1. Místo výrazu „reaction did not work“ by bylo lepší používat výrazy jako „reaction did not proceed“
- Str. 67, schéma 3.17. Není jasný rozdíl mezi podmínkami „a“ a „b“.
- Str. 69, poslední věta. Zde je třeba autorovy poděkovat, že čtenáře v textu upozorňuje, kde má hledat tabulku 3.23.
- Str. 70, poslední věta. Tato věta nedává smysl.
- Str. 80, odst. 3. Nevím, co si mám představit pod pojmem „other structures“. Autor tím zřejmě myslí „other compounds“.
- Str. 80, odst. 1, poslední věta. Je hezké, že se disertant snažil vyšperkovat svoji práci s textem latinským výrazem „ceteris paribus“. Nicméně, tento výraz se používá zejména ve společenských vědách, zejména v ekonomii. Nejsm si jist, zda jeho použití je v tomto případě zrovna o šťastný počín.
- Str. 86, odst. 1. Sloveso „overcome“ se skloňuje: overcome, overcame, overcome.

- Str. 88. Proč začíná první věta slovem „It is obvious that ...“, vždyť to pak nedává smysl.
- Str. 92, řád. 1. Má se používat výraz „the sole“ a ne „a sole“.
- Str. 99, Figure 3.68. Zaprvé, nejedná o „Figure“, ale o tabulku. Za druhé, není mi jasné, jak je možné generovat asymetrickou indukci, když systém neobsahuje žádný prvek chiraloty (viz řádky, kde není uveden katalyzátor).

### Otázky

1. Str. 91, schéma 3.57. Skutečně se reakce prováděla 9 hodin v mikrovlnném reaktoru?
2. byly někdy testovány i jiné katalyzátory, třeba na bázi Ir? Nemůže souviset jejich katalytická i s iontovým poloměrem kovu příslušných katalyzátorů? A co vliv struktury fosfinu na katalytickou aktivitu?
2. Kolik je potřeba kroků pro přípravu helicenů? Například pro helicen **210** a ostatní?
3. Proč byla aplikace helikálních ligandů vyzkoušena pouze na třech reakcích a proč byly vybrány zrovna tyto reakce?
4. Proč chybí experimentální část ke kinetické rozlišení sulfoximů? Podle text byly tyto reakce prováděny na spřáteleném pracovišti, znamená to snad, že disertant osobně tyto vůbec reakce neprováděl?
5. Proč chybí experimentální část k oddílu 3.3. Pouhé konstatování v textu, že reakce byly prováděny s miligramovým množstvím helicenů je nedostačující.

Závěrem lze konstatovat, že disertant jistě musel odvést velké množství práce a obrnit se trpělivostí, aby dotáhl syntetickou část práce ke kýženému cíli. Vzhledem k získaným výsledkům se však zdá, že využití ligandů s helikální strukturou pro asymetrickou katalýzu, tedy alespoň pro zkoušené reakce, je zřejmě slepá ulička. Zaprvé, získané asymetrické indukce jsou nízké a zadruhé, syntéza těchto ligandů je obtížná a obsahuje příliš mnoho kroků. Nicméně i tyto výsledky jsou z celkového hlediska důležité pro širší poznání a vědomosti. Bohužel, celkově je disertační práce sepsaná nepříliš šťastným způsobem a mohla (měla) být koncipována mnohem lépe.

Dále je nutné poznamenat, že velká část prezentovaných výsledků je důsledkem práce disertantových kolegů a spolupracovníků Tyto výsledky se týkají testování katalytických reakcí (sulfoximiny), teoretických výpočtů (modelování atd.) a fyzikálně-chemických měření (NMR, acido-bázická měření, atd.). Bez jejich uvedení by obsah disertace byl možná jenom poloviční.

K práci mám mnoho výhrad, protože její nízká úroveň zpracování neodpovídá ani významu studovaného tématu a ani dosaženým výsledkům. Osobně si myslím, že by její přepracování a doplnění rozhodně prospělo jak samotné práci, tak i disertantovi. Přes všechny tyto výtky jsem přesvědčen, že by disertant měl mít šanci předloženou práci obhájit před širším odborným publikem a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Praze

dne 10. 5. 2015

Prof. RNDr. Martin Kotora, CSc