

Roman Jambor
Katedra Obecné a anorganické chemie,
Fakulta Chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
Studentská 95, 53002 Pardubice

V Pardubicích 11. 7. 2020

OPONENTSKÝ POSUDEK

na dizertační práci Ing. Jana Bartáčka s názvem „Zakotvené katalyzátory pro enantioselektivní reakce na aktivovaných dvojných vazbách“, která byla vypracována na Ústavu organické chemie a technologie, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice.

Školitel: prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

Předložená dizertační práce koncepčně zapadá do oblasti organické chemie, kterou se již delší dobu zabývá skupina prof. Ing. Miloš Sedláka, DrSc.. Ing. Jan Bartáček se v rámci svého doktorského studia zabýval vědecky aktuální problematikou týkající se syntézy heterogenních katalyzátorů, které byly dále studovány v modelových Sharplessových epoxidacích a 1,4-adicích arylboronových kyselin na konjugované cyklické enony. Ve své práci se především zaměřil na syntézu samotných botnavých perlových kopolymerů. V literatuře jsou obě zmíněné reakce celkem podrobně prostudovány, díky čemuž bylo navrženo také velké množství možných mechanismů. Nicméně lze také konstatovat, že důraz dosavadního studia je zaměřen především na homogenní katalyzátory, tudíž téma předložené dizertační práce lze označit jako vědecky aktuální a neprobádané.

Lze konstatovat, že v rámci dizertační práce bylo připraveno několik nových kopolymerů, které byly následně využity ve zmíněných modelových Sharplessových epoxidacích a 1,4-adicích arylboronových kyselin na konjugované cyklické enony. Těmito reakcemi byly následně připraveny v literatuře známé substráty.

Připravené kopolymery byly charakterizovány především pomocí IČ spektroskopie a SEM mikroskopie. Substráty získané katalytickými reakcemi pak byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a HPLC analýzy.

Předložená dizertační práce má obvyklé členění kapitol. Teoretická část je rozdělena do několika podkapitol týkajících se převážně homogenní katalýzy obou diskutovaných reakcí. Vzhledem k faktu, že v kapitole Cíle a záměry je posléze deklarováno, že se samotná práce bude zabývat převážně přípravou a testováním heterogenních katalyzátorů, postrádám v Teoretické části větší důraz na tematiku příprav či rozdělení typů heterogenních nosičů. Myslím si, že tyto informace, které se týkají samotného tématu této práce, by byly užitečnější než výčet všech možných homogenních katalyzátorů, zvláště s ohledem na fakt, že v práci byl testován pouze $\text{Pd}(\text{TFA})_2$. Velké výhrady mám však k další části této práce. Kapitola Cíle a záměry je dle mého názoru pojata velmi minimalisticky a rozhodně nedává jasnou představu o tom, co má být v této práci studováno. Je otázkou, zda v této formě komise doporučí tuto práci k odevzdání do knihovny. Vzhledem k faktu, že v předešlé Teoretické části není naznačeno prakticky nic o heterogenní katalýze, působí cíl syntézy a testování kopolymerů styrenu s vhodnými monomery poměrně překvapivě a není jasné proč je toto téma nutné studovat. Není jasně definováno, jaké monomery budou vybírány. Čtenář také není seznámen s tím, jaké kopolymery styrenu budou studovány. V následující Experimentální části bohužel tato nedůslednost pokračuje. Sloučeniny jsou pouze číslovány, bez jednoznačných schematických struktur. Kopolymery 3a-d a 4 tak může čtenář dešifrovat až na stranách 68 a 76, tedy v rámci výsledků a diskuze. Tyto nejasnosti prostupují celou experimentální částí (např. připravené sloučeniny 5c-5e jsem nenašel ani v části výsledky a diskuze). Výsledky a diskuze jsou pak prezentovány na cca 20 stranách této práce, což svým rozsahem spíše připomíná diplomovou práci a podtrhuje tak jistou nevyváženost této práce.

K předkládané práci mám následující poznámky a otázky:

- Na str. 15 je diskutován mechanismus s použitím kokatalyzátoru SbCl_3 . Uvažovaná regenerace v přítomnosti kyselých vodíků pomocí HCl není příliš chemicky reálná. Katalytickým centrem je uvažováno $\text{Pd}(0)$. Vzhledem k faktu, že se na str. 64 uvádí, že se katalyzátor 10-12*Pd ihned změnil z nažloutlé na černou. Je možné, že aktivní částicí je $\text{Pd}(0)$ i v případě studovaných systémů 10-12*Pd ?
- Při přípravě kopolymerů 3a-d a 4 bylo využíváno TEG-BVBE jako síťovadla. Na jakém základě byla tato sloučenina zvolena? Jak byl zvolen molární poměr síťovadla, styrenu a monomerních sloučenin?

- V případě kopolymerů 3a-d a 4 nebyly provedeny ani elementární analýzy. (charakterizace pouze pomocí IČ spekter). Jakým způsobem bylo určeno zastoupení monomerních ligandů, které je podstatné pro následné reakce s organokovovou částicí. Pro katalýzu byl zvolen poměr Ti : ligand 1:2. Byl studován i jiný poměr např. 2:1, který by měl vést k tvorbě komplexu typu $\text{RO}_2\text{Ti}(\text{OR}_2)$. Byly provedeny pokusy stanovit koncentraci OH skupin?
- Proč byla provedena charakterizace pomocí ^{13}C CP-MAS pouze pro některé kopolymery a to ještě pouze při jedné rotační rychlosti? Pro určení signálů je třeba provést dva experimenty s jinými rotačními rychlostmi, kdy signály mají stejný posun, naproti tomu „sidebandy“ se projeví změnou chemických posunů.
- Na str. 79 je uvedeno, že bylo pozorováno zvýšení obsahu Ti, což lze jednoznačně přikládat částečnému rozkladu heterogenního katalyzátoru. Jakou výhodu tedy přináší nový heterogenní katalyzátor oproti homogenním?
- Diskutované snížení konverze není v Tabulce 31 příliš patrné. Jedná se o chybu v tabulce?
- Str. 80 – jedná se o produkty 5c-5e?
- Při přípravě kopolymerů 10-12 bylo využíváno DVB, BVPE a BVPC-12 jako síťovadel. Na jakém základě byly tyto sloučeniny zvoleny? Jak byl zvolen molární poměr síťovadel, styrenu a monomerních sloučenin? Proč nebyl studován TEG-BVBE.
- Jak byl stanoven obsah a forma Pd v katalyzátorech 10-12*Pd. Předpokládáte koordinační číslo 4 a čtvercové uspořádání?
- Byly podrobeny stejným reakčním podmínkám uvedeným na straně 64 (příprava 10-12*Pd) samotné kopolymery 10-12, zda nedochází ke změně jejich hmotností?
- Vzhledem k faktu, že se mění katalytická aktivita studované reakce v závislosti na poměru 11/ $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ je asi definice připraveného katalyzátoru 11*Pd nepřesná.
- Byly také testovány jiné Pd komplexy?

I přes tyto nedostatky se jedná o originální vědeckou práci, která byla publikována ve formě dvou článků v mezinárodních časopisech. Na základě uvedených skutečností práci Ing. Jana Bartáčka

doporučuji

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

Roman Jambor