



Oponentský posudek disertační práce

Název práce: Zakotvené katalyzátory pro enantioselektivní reakce na aktivovaných dvojných vazbách

Autor: Ing. Jan Bartáček

Pracoviště: Ústav organické chemie a technologie, Univerzita Pardubice

Předložená disertační práce se zabývá vývojem imobilizovaných katalytických systémů pro enantioselektivní reakce. Záměrem řešitele bylo připravit kopolymer s ukotvenou L-vinnou kyselinou a použít jej pro Sharplesovu epoxidaci v heterogenním uspořádání. Dále bylo předmětem výzkumu připravit vhodný kopolymer s ukotveným pyridyl-oxazolovým derivátem a aplikovat jej, opět v heterogenním prostředí, na enantioselektivní Michaelovu adici na α,β -nenasyčené cyklické ketony. Kromě samotné enantioselektivity, resp. stupně konverze byla detailní pozornost věnována účinnosti katalytického systému v opakujících se cyklech.

Předložená práce má rozsah 133 stran, dále je doplněná o výtisky dvou originálních článků v časopise *Reactive and Functional Polymers*, které obsahují vybrané výsledky dosažené při řešení vytyčených záměrů. Práce je celkově standardně členěna do osmi oddílů. Cíle práce jsou jasně a srozumitelně definovány v samostatné podkapitole. Část rešeršní je zaměřena jednak na dosud známé, recyklovatelné katalyzátory použitelné pro Sharplesovu epoxidaci, majoritní část je pak věnována palladiem katalyzovaným, enantioselektivním 1,4-adicím arylboronových kyselin na konjugované cyklické ketony. Domnívám se, že rešeršní část práce je velmi dobře sestavena, její rozsah je optimální a při zpracování byly použity adekvátní a relevantní literární zdroje, které jsou citovány v kapitole č. 7. Dle mého názoru text přehledně shrnuje současný stav problematiky a obsahuje veškeré informace potřebné pro orientaci v diskuzní části.

Těžištěm práce jsou kapitoly č. 4 a 5, v nichž autor diskutuje dosažené výsledky, resp. sumarizuje experimentální postupy a analytická data. V obou vytyčených oblastech se mu nejprve podařilo syntetizovat příslušné monomery a poté provést jejich polymeraci za přítomnosti různých typů bifunkčních síťovadel. Připravil tak pryskyřice o různém stupni loadingu katalyzátorů i síťování a tyto posléze testoval pro jednotlivé enantioselektivní adice. V případě Sharplesovy epoxidace byl po optimalizaci dosažen stupeň enantioselektivity srovnatelný s homogenním prostředím. Ztrátu katalytické účinnosti při opakujících se cyklech autor elegantně vyřešil změnou způsobu ukotvení tartrátu na polymer (záměna esterové funkce za keton), čímž stabilizoval katalytický systém proti nežádoucímu štěpení katalyzátoru z polymerní matrice. I v případě enantioselektivní Michaelovy adice arylboronových kyselin se podařilo optimalizovat podmínky až na úroveň účinnosti v homogenním prostředí a dosáhnout (po zahrnutí vhodného zdroje protonů a vyřešení oxidativní reaktivace katalyzátoru po jednotlivých cyklech) recyklovatelnosti katalyzátoru až do šestého stupně. Pro charakterizace polymerních katalytických systémů byly použity techniky FTIR, CP/MAS NMR a



SEM mikroskopie, pro charakterizaci připravených adičních produktů pak dále konvenční technika 1D NMR a rovněž chirální HPLC pro detailní určení enantiomerní čistoty. Z metodického a experimentálního pohledu jsou tedy závěry pozorování adekvátně podpořeny analytickými daty. Drobná výtka se týká kapitoly Závěr, v níž bych ocenil nějaký výhled do budoucna, např. co se týče potenciální širší aplikovatelnosti vyvinutých systémů nebo jejich další modifikace.

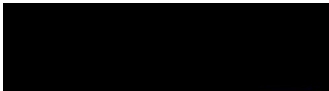
Je zřejmé, že všechny cíle práce se podařilo splnit a byly vyvinuty nové, užitečné nástroje pro heterogenní katalýzu. Tento fakt lze mimo jiné dokumentovat skutečností, že výsledky z obou výzkumných směrů byly publikovány v renomovaném vědeckém časopise. Dle mého názoru z disertační práce vyplývá, že autor disponuje značnými tvůrčími schopnostmi v dané oblasti, je schopen řešit náročné výzkumné úkoly, systematicky pracovat a vyhodnocovat výsledky experimentů a tyto přehledně prezentovat a kriticky diskutovat. Po formální stránce je práce pečlivě sepsána a obsahuje pouze nevýznamné stylistické či formální nedostatky. Předložený spis jako celek splňuje veškeré požadavky standardně kladené na disertační práci v oboru organická chemie. Z výše uvedených důvodů disertační práci hodnotím kladně a **doporučuji ji k obhajobě**.

Dotazy a náměty na diskuzi:

- 1) Je z literatury známo, jestli/jak ovlivňuje velikost polymerních částic průběh katalytických reakcí? Lze podmínkami polymerační reakce velikost polymerních částic měnit, resp. kontrolovat?
- 2) Existuje přímá korelace mezi podmínkami polymerace, typem síťovadla a výslednou botnavostí pryskyřice? Jaká hodnota botnavosti je považována za minimální pro zdárný průběh heterogenních katalýz?
- 3) Koncentrace ligandů v kopolymerech **3a-d** je odhadována z navážek. Není možné definovat loading přesněji, např. odštěpením a kvantifikací ligandu z definovaného množství polymerní matrice? U pryskyřic **10-12** se pak loading počítá z výsledků elementární analýzy. Mohou být v tomto případě výsledky zatíženy omezenou spalitelností polymeru? Jak důležité je znát přesný loading imobilizovaných katalyzátorů?
- 4) Pro testování katalytické účinnosti, resp. stupně konverze byl při adicích použit dichlormethan a dichlorethan, mimo jiné zřejmě také kvůli dostatečné botnavosti pryskyřice. O polystyrenových pryskyřicích je známo, že botnají srovnatelně např. v tetrahydrofuranu. Byla testována aplikace tohoto rozpouštědla, resp. i jiných?



-
- 5) Jakým způsobem byly voleny reakční časy pro polymeraci (4 dny) a komplexaci (3 dny), resp. jakým způsobem byl v těchto případech monitorován průběh reakce?
- 6) Jakým způsobem byla přiřazena identita (*R* nebo *S*) jednotlivým píkům enantiomerů při hodnocení HPLC analýz? Jak bylo určeno, které signály patří enantiomerům a které jiným nečistotám: např. na str. 112 je v prvním spektru přítomen malý pík v ca 10. min, který zde není označen jako jeden z enantiomerů, zatímco v příslušném ¹H NMR není žádná významná nečistota patrná. Nejedná se v tomto případě o enantiomer 2*R*,3*R*?


doc. RNDr. Miroslav Sural, Ph.D.
Katedra organické chemie
PřF UP Olomouc

V Olomouci 11. 6. 2020