

OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

Syntéza a fotoizomerizace 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů

Autor: Bc. Pavel KRYL

Diplomová práce Bc. Pavla Kryla se zabývá přípravou substituovaných 1-(fenanthren-4-yl)-2-fenyldiazenů, fotoizomerizací a termickou izomerizací jejich diazenové skupiny a *o*-aktivací C-H vazby. Jedná se o novou oblast studia katalýzy komplexy přechodných kovů ve Skupině reakčních mechanismů na Ústavu organické chemie a technologie FCHT Univerzity Pardubice a poznatky získané v rámci této práce budou významnou inspirací pro další výzkum.

Práce je členěna do pěti kapitol a je doplněna výčtem Použité literatury a bohatými Přílohami. Úvod výstižně popisuje význam a použití aromatických diazenů. Teoretická část nejprve přehledně a podrobně shrnuje přístupy k jejich syntéze a poté se věnuje metodám přípravy fenanthrenového skeletu. Pozornost je věnována také (*E*)- a (*Z*)- izomerii aromatických diazenů a možnostem *o*-aktivace C-H vazby diazenovou skupinou.

Experimentální část uvádí přehled provedených syntéz vedoucích k přípravě sedmi studovaných molekul. Autor nejprve připravil cykloadiční reakcí substituované fenanthreny. Syntéza vyžaduje inertní prostředí, velmi nízké teploty a čištění produktů sloupcovou chromatografií včetně separace polohových izomerů. Následně byly požadované diazeny připraveny azokopulací a následnou methylací (**2a-2c**) a modifikovanou *Buchwald-Hartwigovou* reakcí (**3a,b** a **4a,b**). Výtěžky druhého postupu jsou poměrně nízké (16 – 21 %). Zde bych se ráda autora zeptala, zda a jak monitoroval konverzi a jestli se pokoušel analyzovat složení výsledné reakční směsi např. metodou LC-MS. Látky jsou charakterizované body tání, ¹H a ¹³C NMR, HRMS a elementární analýzou. Zápis ¹H a ¹³C NMR spekter u látky **1a** (str. 49) neodpovídá uvedené struktuře ani uvedenému spektru v Přílohách. Pro látku **1c** je uvedeno pouze ¹H NMR spektrum.

Kapitola Výsledky a diskuse je psána velmi čtivě. V první části uvádí první, bohužel neúspěšnou, strategii přípravy fenanthren-1- a -4-aminů z naftalenu. Prakticky žádný v literatuře popsáný stupeň neproběhl podle očekávání a vyžadoval úpravy. Je obdivuhodné, kolik energie autor vložil do experimentální práce a hledání východisek. Druhá strategie, popsána v Experimentální části, vedla k cíli a je diskutována stručně a jasně, stejně jako příprava cílových diazenů.

Další část je věnována studiu fotoizomerizace a termické izomerizace připravených sloučenin. Podrobně popisuje provedená měření a analyzuje data. Sledována byla také reverzibilita a kinetika fotoizomerizace. Tepelná izomerizace byla studována při teplotách 25 °C a 40 °C. Byl vyhodnocen vliv substituce jak na benzenovém jádře, tak i na fenanthrenu. Kinetická měření byla prováděna pomocí UV/VIS a ^1H NMR. Oběma metodami získané poločasy a rychlostní konstanty vykazují stejné trendy.

Poslední diskutovaná tematika aktivace C-H vazby představuje nadějný úvod do dalšího výzkumu a bude jistě předmětem dalšího studia.


Práce je doplněna obsáhlým seznamem literatury a podrobnými přílohami s NMR a MALDI spektry, fotoizomerizačními a termoizomerizačními daty a ^1H NMR spektry sledování vzniku Pd komplexů.

Po formální stránce je Diplomová práce zpracována velmi pečlivě a přehledně s pěknou grafickou úpravou. V textu jsem našla jen drobné překlepy:

1. str. 33: ...byla popsána **syntézafenenthren-9,10**-diolu... neoddělená slova
2. str. 70: ...pás (Z)-formy je je z velké část... 2x je

Rozsah provedených experimentů a vysoká úroveň celkového zpracování mne vede k návrhu doporučit tuto diplomovou práci Bc. Pavla Kryla k ocenění v některé ze soutěží diplomových prací.

Vzhledem k tomu, že diplomant splnil všechny body zadání a prokázal schopnost samostatné tvůrčí práce a dokázal nalézt řešení ve chvíli, kdy zvolená strategie syntézy selhala, hodnotím jeho diplomovou práci jak po stránce rozsahu a kvality provedených experimentů, tak po stránce zpracování jako **výbornou**, klasifikace **A**, a doporučuji ji k obhajobě.



MVDr. Ing. Ludmila Hejtmánková, Ph. D.
Zentiva k.s. Praha
Pobočka Pardubice-Doubravice

Pardubice 30.5.2023