

## Posudek oponenta diplomové práce

Autorka	<b>Bc. Eva Prokopová</b>
Název	<i>Kondenzované a přemostěné deriváty pyrazinu</i>
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Konzultant práce	Ing. Milan Klikar, Ph.D.

Předložená diplomová práce Bc. Evy Prokopové se zabývá syntézou kondenzovaných a přemostěných derivátů pyrazinu jako potenciálních fotoredoxních katalyzátorů. Práce je členěna klasickým způsobem – Úvod, Teoretická část, Experimentální část a Závěr – a je podpořena 86 citacemi převážně z posledního desetiletí, což dokládá, že autorka zvolila velmi aktuální a nepříliš probádané výzkumné téma.

V Úvodu je čtenáři nastíněn kontext fotoredoxní katalýzy, struktura známého fotokatalyzátoru 5,6-bis(5-methoxythiofen-2-yl)pyrazin-2,3-dikarbonitrilu (**DPZ**) a plánovaná strukturní změna vedoucí ke kondenzaci heteroaromatických jednotek (**PDPZ**).

Na začátku Teoretické části autorka shrnuje výhody fotoredoxní katalýzy a dále pak pokračuje stručným, ale výstižným představením několika skupin organokovových a organických fotokatalyzátorů. Na této části práce oceňuji její čtivé a kvalitní zpracování. V následující podkapitole je blíže představen **DPZ** katalyzátor, možnosti jeho syntézy a již provedené strukturní obměny a vlivy těchto změn na katalytické vlastnosti, kterým se věnovala její pracovní skupina. Vše je přehledně shrnuto v *Obrázku 12*, kde autorka připomíná její plánovanou změnu, spojení thiofenových jednotek vazbou mezi 3 a 3' atomy uhlíku. V další podkapitole je podrobně popsána syntéza takovýchto kondenzovaných derivátů, a to kondenzačními reakcemi ketonů a aminů za přímé tvorby pyrazinového cyklu nebo dehydrogenativními cyklizacemi thiofenových jader na již zkonstruovaném pyrazinovém skeletu. Autorka tuto podkapitulu prokládá vysvětlováním mechanismů cyklizačních reakcí na povětšinou polyaromatických derivátech, kde by bylo vhodné do schémat doplnit i schéma mechanismu, obzvláště protože občas v textu chybí plné znění mechanismu, tak jak ho navrhnul autor v citované literatuře. Podkapitola končí syntézou kondenzovaných derivátů imidazolu **41** a thiadiazolu **42**, které nemají ze strukturního ani syntetického hlediska nic společného s autorčinou prací. Následuje podkapitola syntéz kondenzovaných derivátů benzenu a pyrazinu, kde v úvod autorka popisuje syntézu s fenanthrendionem, který dle autorkou zavedeného úzu nevede k derivátu benzenu a pyrazinu, a jeho syntéza není popsána v referenci 59. Závěrečná podkapitola je věnována syntéze přemostěných derivátů thiofenu. K této pasáži bych jen chtěla podotknout, že u látek **68**, **69** a **71** se nejedná o crown-ethery, protože nejsou cyklické. Na tomto místě diplomové práce bývá zvykem stanovit cíle práce a alespoň schematicky uvést plánované struktury. Čtenáři by to usnadnilo orientaci v Experimentální části a během diskuze výsledku, která tak působí lehce zmatečně, protože autorka v Závěru shrnuje, že připravila 8 planárních derivátů pyrazinu, kde ne všechny z nich odpovídají plánované strukturní obměně dříve zmiňované v textu (*Obrázek 12*), fyzikální vlastnosti ale diskutuje pouze u tří z nich a plánovaná syntéza „přemostěného“ pyrazinového derivátu vycházející z látky **80** je zmíněna pouze jednou větou.

Experimentální část začíná rozsáhlým soupisem všech úspěšných i neúspěšných syntéz, po kterých následuje diskuze výsledků. Autorka nejprve popisuje syntézu kondenzovaných derivátů **PDPZ**, kde nejvyšších výtěžků dosáhla planarizací odpovídajících **DPZ** analogů ozařováním RoyalBlue 450 nm

diodou a touto metodou připravila tři deriváty s rozdílnou substitucí na thiofenových jádrech (-H, -OMe a OHex pro zvýšení rozpustnosti). Přístup autorky k syntézám a jejich optimalizaci je velmi metodický, v diskuzi systematicky popisuje všechny zvolené postupy, které vychází ze známých syntéz uvedených v Teoretické části. Autorka dokonce připravila sérii kondenzovaných derivátů benzenu a pyrazinu vycházející z fenanthrendionu, aby získala více informací k předchozím neúspěšným analogickým reakcím s benzodithiofen-4,5-dionem. Závěrečnou částí kapitoly je popis syntéz monoethylenglykolových nebo tetraethylenglykolových řetězců zakončených na obou stranách vždy jedním thiofenovým jádrem. K této pasáži mám několik výhrad (i) i v tomto případě (tetra)ethylenglykolový řetězec není crown-etherem, protože není cyklický, (ii) protože thiofenové jednotky jsou připojené na koncích řetězců a nejsou navzájem spojené jednou vazbou, nejedná se o bithiofen, (iii) a proto diskutované deriváty nelze označit za přemostěné.

Dále autorka diskutuje výsledky termické analýzy, UV-Vis spektroskopie (absorpční i emisní spektra) a elektrochemického měření. Všechna získaná data nových **PDPZ** derivátů jsou přehledně a logicky interpretována a porovnána vůči jejich nekondenzovaným **DPZ** analogům. Předpokládám, že z časových důvodů autorka již nemohla provést měření fotokatalytické aktivity **PDPZ** a určit tak vliv planarizace molekuly, což by bylo elegantním završením celé diplomové práce.

K předložené práci mám následující dotazy:

- (1) Na základě  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spekter (*Příloha 20 a 21*), látka **78** obsahuje značné množství 1,4-dioxanu (reakční rozpouštědlo). Byl zde nějaký důvod, proč látka nebyla řádně odpařena?
- (2) V textu diplomové práce dvakrát zmiňujete, že přemostění thiofenových jader (poly)ethylenglykolovými můstky nemá vliv na optoelektronické vlastnosti. Neměla by tato strukturní změna mít podobný vliv na emisní vlastnosti, jako kondenzace thiofenových jednotek? A není změna v optoelektronických vlastnostech jedním ze chtěných cílů při přípravě nového fotokatalyzátoru, obzvláště pokud upravujete strukturu již zavedeného fotokatalyzátoru?
- (3) V diskuzní části o emisním solvatochromismu se neshodují data v *Tabulce 6* se spektry v grafu B *Obrázku 23*. Proč?

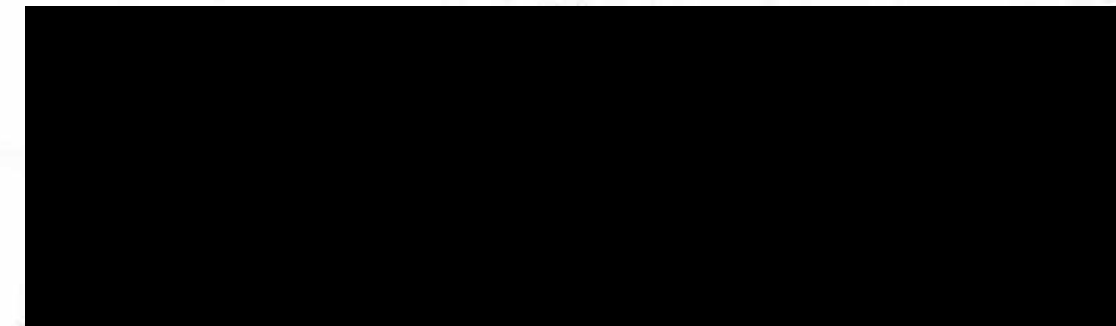
Závěrem bych chtěla vyzdvihnout fakt, že autorka v rámci svého výzkumu provedla 65 různých reakcí, což je obdivuhodné množství práce. Autorka tak předvedla, že je schopna velmi metodické činnosti v laboratoři i s odbornou literaturou, schopnost provádět různorodé chemické reakce a adaptovat strategii syntéz na základě dříve získaných dat. Mé výhrady vůči diplomové práci mají pouze minoritní charakter a nikterak nesnižují jinak pečlivý a rozsáhlý autorčin výzkum, a proto diplomovou práci Bc. Evy Prokopové

**doporučuji k obhajobě**

a hodnotím ji známkou

**výborně**

V Českých Budějovicích 19. 5. 2023

  
Ing. Michaela Fecková, Ph.D.  
VŠTE ČB  
Okružní 517/10  
370 01 České Budějovice