



**Oponentní posudek disertační práce Ing. Martina Kocúrika
„Kopolymery styrénu ako selektívne sorbenty a katalyzátory v prietokových systémoch“**

Předložená doktorská disertační práce Ing. Martina Kocúrika sestává ze dvou částí. V první části se kolega věnuje designu a přípravě polymerních materiálů pro selektivní sorpci naftalen-1-karboxylové kyseliny. Ve druhé části se pak zabývá syntézou chirálního ligandu, jeho využitím k přípravě enantioselektivního katalyzátoru na bázi palladia, a to jak v homogenní, tak heterogenní variantě. Práce patří rozsahem spíše k těm kratším (100 stran, 87 citací) nicméně přináší nové poznatky, které byly publikovány v kvalitních impaktovaných časopisech, Ing. Kocúrik je prvním autorem obou publikací.

Teoretická část práce (46 stran) je rozdělena do dvou kapitol. V první kapitole se kolega věnuje molekulárně imprintovaným polymerům a metodám jejich přípravy, nekovalentní a kovalentní. Přestože se následně soustředí na méně běžné kovalentně připravené systémy, je čtyřstránkový přehled ve značném nepoměru k druhé kapitole teoretické části, ve které kolega diskutuje různé typy palladiových katalyzátorů v asymetrické syntéze (42 stran). Tato část je zpracována přehledně s dostatečným množstvím příkladů z literatury, byť bych v této části ocenil větší důraz na adici arylboronových kyselin, která je hlavní náplní disertační práce, proti allylové substituci. Lepší přehlednosti by posloužil i odkaz na výpočet hodnot TON a TOF (na str. 66) u jejich uvedení jako podstatných parametrů v tabulce 23 na str. 46. Celkově však teoretický úvod dokládá dobrou orientaci disertanta ve studovaných problematikách.

Cíl práce je podle mého názoru příliš stručný a zcela jistě by mu prospělo zobrazení předpokládaných cílových struktur. Zařazení experimentální části za cíle práce je pak poněkud nešťastné, protože čtenář nemá potřebný kontext. Všechny syntetizované sloučeniny jsou uvedeny až v následující kapitole, proto je čtenář nucen experimentální část přeskočit a vrátit se k ní po prostudování kapitoly 5.

Design molekulárně imprintovaných polymerů v kapitole 5.1 je dobře diskutován a syntéza je přehledně popsána. Charakterizace připravených polymerních materiálů je rovněž kvalitně zpracována a dosažené výsledky jsou dobře diskutovány. K této části mám následující dotazy:

1. Proč dochází u polymeru 6b ke snižování množství zachycené NAA při zvýšení navážky nad optimálních 40 mg? Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 39.
2. Na str. 98 diskutujete selektivitu polymeru vůči kyselině salicylové. Byla provedena kvantitativní analýza zachyceného množství KS vůči NAA, jinými slovy, kolik KS a kolik NAA bylo zachyceno ve směsném vzorku o stejných koncentracích kyselin?

Syntéza a katalytické vlastnosti palladiových katalyzátorů připravených s využitím nově syntetizovaného ligandu jsou přehledně uvedeny. V tabulkových přehledech výsledků katalytických reakcí postrádám sloupec s číslem látky, který by výrazně zjednodušil orientaci v experimentální části. Diskuse k jednotlivým katalyzátorům je jinak přehledná. Především je potřeba ocenit metodický přístup k přípravě modifikovaného polymeru, kdy byl chirální ligand připraven s různým spojovacím prvkem opatřeným násobnou vazbou pro kopolymeraci. Byť se nabízí, že flexibilnější ligand bude mít nižší sterické bránění polymerní maticí, je ověření tohoto předpokladu velmi přínosné. Vlastnosti finálního katalyzátoru Pd•14 jsou velmi nadějně a výsledné průtokové uspořádání katalytického systému, které vykazuje vysokou enantioselektivitu a katalytickou účinnost, je onou důležitou třešničkou na dortu enantioselektivní katalýzy. K této části práce mám následující otázky:



1. Z hlediska průmyslového provedení enantioselektivní reakce, je důležitějším parametrem reakční doba nebo enantioselektivita reakce? Jaké jsou možnosti dočištění Vašich produktů na enantiomerní čistotu >99 %?
2. V případě látky 19h (2-hydroxyfenyl) vzniká stejný nebo opačný enantiomer? Pokud vzniká stejný enantiomer, proč dochází ke změně elučního pořadí enantiomerů na použité chirální koloně?
3. Na str. 180 a 181 je uvedena HPLC analýza *p*-tolyl derivátu za shodných podmínek, avšak s různým elučním pořadím enantiomerů. Jak k tomu došlo?

Experimentální část práce je napsána standardním způsobem. Připravené látky jsou dostatečným způsobem charakterizovány a je prokázána jejich struktura. Nicméně rušivěji, než ve zbytku práce zde působí soudobý nešvar nadužívání slova „pomocí / pomocou“. Slovo „pomocou“ se v práci vyskytuje celkem 129krát, avšak například v popisu experimentu na str. 72 je uvedeno v jednom odstavci 7krát.

Podobně rušivě pak působí rozdílná velikost vzorců mezi kapitolami, kdy v přílohách jsou vzorce různé velikosti. Podobnou situaci lze ale nalézt i v textu, např. struktury na str. 88 a 89.

Dále se v experimentální části vyskytuje nekonzistentní užívání symbolu „–“ pro teplotu (např. str. 77) anebo výrazy složené z čísla a značky, jako jsou 10% a 10 %, které jsou v práci používány ve stejném významu.

Z drobných chyb a překlepů, namátkou uvádím:

Str. 19: (Templát:EDGMA) versus (templatu:EDGMA)

Str. 26: pozorování nárast výřažku

Str. 55: reakciu

Str. 61: indexy v popisu schématu 32

Str. 72: do skleněj vialky

Str. 73/74: filtrace přes plug vs plak

Str. 95: požitie MIP

Str. 100: Tabulka 43 (11) – není zřejmé, zda je er 97:3 nebo 96:4

Str. 112: Tabulka 48, desetinná tečka místo čárky

apod.

Přes uvedené dotazy a připomínky musím závěrem konstatovat, že předložená disertační práce obsahuje množství původních výsledků, které byly publikovány v prestižních vědeckých časopisech. Ing. Kocúrik při řešení disertační práce prokázal potřebné tvůrčí a organizační schopnosti. Disertační práce splňuje všechny požadavky nutné pro její obhajobu.

V souladu s §47 odst. 5 zákona č. 111/1998 Sb. disertační práci **doporučuji** přijmout jako podklad k dalšímu řízení a po její obhajobě k udělení titulu Ph.D.

V Praze dne 12. 8. 2024



prof. Ing. Michal Kohout, Ph.D.
Ústav organické chemie
VŠCHT Praha