

# OPONENTSKÝ POSUDEK DIPLOMOVÉ PRÁCE

## Studium fotokatalyzované oxidace substituovaných 1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-thiolů

Autor: Bc. Matouš **BALDA**

Diplomová práce Matouše Baldy se zabývá studiem fotochemické aerobní desulfurizace substituovaných 1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-thiolů a fotochemické aerobní oxidace odpovídajících *S*-benzylderivátů. Autor se zaměřil nejprve na syntézu výchozích látek a přípravu standardů produktů desulfurizace na příslušné 1*H*-benzo[*d*]imidazoly a oxidace sulfidů na sulfoxidy a sulfony. Hlavním tématem práce bylo studium fotochemických procesů a vlivu fotokatalyzátorů a aditiv na průběh reakce. Složení výsledných reakčních směsí bylo kvantitativně hodnoceno na základě <sup>1</sup>H NMR spekter. Práce navazuje na předcházející výzkumy prováděné na Ústavu organické chemie a technologie FCHT a přináší nové poznatky k dalšímu studiu mechanismu těchto fotochemických dějů.

Práce je rozdělena do šesti kapitol a doplněna Seznamem použité literatury a Přílohami. Úvod seznamuje čtenáře s významem studované problematiky. Teoretická část stručně shrnuje novější publikace zabývající se řešeným tématem. Samostatná část je věnována fotochemickým katalyzátorům se zaměřením na kumarinové deriváty.

Experimentální část začíná soupisem technik využitých pro hodnocení připravených látek. Kapitola pokračuje popisem přípravy výchozích látek, osmi substituovaných 1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-thiolů. Ve výpisech <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR a přiložených spektrech jsem shledala některé nepřesnosti. V zápisu <sup>1</sup>H NMR pro látku **1a** chybí -SH proton, ve spektru, uvedeném v Příloze, je přítomen společně s -NH, integrálně 1,90. U látky **1e** nejsou tyto protony ve výpisu vůbec, v Příloze je pouze výsek příslušného <sup>1</sup>H NMR spektra. Pro látku **1h** je v příloze pouze výsek <sup>13</sup>C NMR se čtyřmi signály. Pro přípravu látky **1b** a **1d** je uvedena jako surovina látka **11**. Použity ale musely být diaminy **12** a **10**. V přípravě látky **1e** není uvedena navážka 3,4-diaminobenzonitrilu.

Kapitola 4.3 je věnována syntéze substituovaných 1*H*-benzo[*d*]imidazolů. Část látek byla připravena cyklizací z diaminobenzenů, část desulfurizací příslušných 1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-thiolů. V Příloze publikovaná <sup>13</sup>C NMR jsou vesměs velmi nekvalitní (**2a**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**), opakují se chyby v zápisu <sup>1</sup>H NMR (**2b**, **2g**), spektra pro látku **2g** jsou v příloze označena jako **2h**.

Dále byla připravena sada pěti substituovaných sulfidů a k nim příslušných sulfoxidů a sulfonů. Opakují se podobné nesrovnalosti v NMR spektrech jako v předchozích případech (**3a**, **4b**, **4c**, **5b**, **5c**). Výtěžky reprodukováných postupů jsou vesměs velmi nízké. V poslední části je popsána příprava fotokatalyzátoru **Oxabo2**, 4-Cl- a 4-OMe-benzen-1,2-diaminu a benzimidazol-2-onu, který je střídavě označován jako látka **14** nebo **15**, ve *Schematu 6* dokonce jako **11**, zde je číslem **15** označen disulfid.

Kapitola Výsledky a diskuse v první části komentuje syntézu jednotlivých skupin sloučenin. Na tomto místě bych se ráda zeptala autora na příčinu nízkých výtěžků požadovaných produktů při popisované úplné konverzi výchozích látek. Identifikoval jste v surovém izolátu další látky nebo se jedná pouze o ztrátu hmoty při snaze o získání kvalitních standardů studovaných sloučenin?

Druhá část je věnována diskuzi výsledků studia fotochemické oxidativní desulfurizace. Zde bych uvítala podrobnější popis použité aparatury a postupu práce. Úroveň konverze látky **1a** na produkt **2a** byla stanovena z  $^1\text{H}$  NMR spekter. Princip je jasný, bohužel vysvětlení postupu na str. 70 a Obrázky 7 a 8 jsou nesourodé, např. látka **1a** nemá signály 8.49 a 6.54 ppm. Stejně hodnocení výsledků shrnutých v *Tabulce 6* obsahuje nesrovnalosti. Např. pro řádky č.1 a 2 je zapsáno stejné složení aditiv, ale v komentáři jsou popsány rozdílné. V prvním experimentu zjevně NaCl nebyl přidáván. V následujícím řádku č.3 je uvedena úplná konverze pro systém MeOH/H<sub>2</sub>O, v komentáři je uveden systém methanol/voda/NaCl. Tento systém se v tabulce vůbec pro vlnovou délku 450 nm nevyskytuje, je zde pouze podobný systém s NaBr, kde je uváděna také úplná konverze. Mechanismus nekatalyzované oxidativní desulfurizace nebyl zatím jednoznačně vysvětlen a bude vyžadovat další experimenty.


V poslední části Kapitoly Výsledky a diskuze je hodnocena fotochemická aerobní oxidace substituovaných 2-benzylsulfanyl-1*H*-benzo[*d*]imidazolů. Produkty opět nebyly izolovány, konverze byla hodnocena z  $^1\text{H}$  NMR spekter. Jako nejlepší byl vyhodnocen experiment č.15 v *Tabulce 8* na str. 78. Experiment č.1 se zdá být minimálně srovnatelně úspěšný.

Závěr stručně shrnuje získané poznatky. Především zjištění, že fotochemická desulfurizace v studovaném uspořádání nevyžaduje přítomnost fotokatalyzátoru k dosažení úplné konverze, je velmi zajímavé.

V práci jsem našla ještě další nesrovnalosti, např.:

1. str. 23: Odštěpení oxidu siřičitého je ze sulfinoné ne sulfenové kyseliny.
2. str. 31: Oxidovaný sulfid není **3j**, ale **3f**.
3. str. 35: V textu je komentována *Tabulka 4*, ne *Tabulka 1*.
4. str. 60: Diskutuje se rozpustnost v bazickém prostředí látek **1a-1h** ne látek **2a-2h**.
5. str. 69 Obrázek **6**: V názvu spektra *Bengal rose* a **OxaBo**, v Obrázku **OxaBo1** a **OxaBo3**, o kterém není nikde žádná zmínka.
6. str. 80: *Tabulka 10* uvádí podmínky oxidace na omeprazolu pro látky **3-5f**, v záhlaví jsou uvedeny konverze **3-5a**.

Oceňuji, že autor odvedl značné množství experimentální práce, připravil 40 látek, z toho 9 dosud nepopsaných, provedl sady fotochemicky katalyzovaných pokusů a splnil všechny body zadání. Bohužel zpracování je zatíženo řadou chyb, což snižuje mé celkové hodnocení diplomové práce na klasifikaci „C“.



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

Pardubice 27.5.2025