

# Oponentský posudek diplomové práce

## Recyklovatelné katalyzátory pro palladiem katalyzované reakce

Autor práce: Bc. Jan Hruběš, DiS.

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou komplexů palladia s ligandy, ukotvenými na heterogenním nosiči a možnostmi jejich využití jako katalyzátorů cross-coupling a C-H aktivačních reakcí. Práce je členěná do pěti kapitol.

Úvod práce stručně pojednává o heterogenní katalýze. Následuje teoretická část, kde jsou uvedeny obecné informace o cross-coupling reakcích, jejich mechanismu a základních typech. V podobném duchu následuje popis C-H aktivačních reakcí s příkladem reakce acetanilidu se substituovanými benzaldehydy, katalyzované octanem palladnatým. Další podkapitola teoretické části popisuje heterogenní katalýzu, kde jsou výstižně popsány jednak obecné informace, tak materiály, používané jako heterogenní ligandy palladia. Zde jsou popisované katalyzátory doplněny příklady jejich použití při katalýze Suzuki-Miyaura reakcí a C-H funkcionalizací. Kapitulu hodnotím jako zdařilou, avšak mám následující připomínku:

- Schéma 9 popisuje reaktant Y, bylo by vhodné obecně specifikovat o jaký typ sloučeniny se jedná.

Experimentální část popisuje čtyřstupňovou syntézu magneticky aktivních mikročastic komplexu palladia a třístupňovou syntézu Pd komplexu na bázi malonátu, kotveného na Merrifieldově pryskyřici. Tyto komplexy byly testovány na dvou typech C-H aktivačních reakcí a dvou typech Suzuki-Miyaura cross-couplingu. K této části mám následující připomínky a otázky:

- Jsou postupy, uvedené v kapitolách 3.1.1. a 3.1.2. převzaty z literatury? Citace uvedena není.
- Připravené sloučeniny by bylo vhodné očíslovat, což by zpřehlednilo následnou diskuzi.
- Pro případ komplexu z kap. 3.1.6. postrádám stanovení obsahu Pd. Byly provedeny pokusy o měření obsahu?
- V kapitole 3.3.3 je popsána katalýza komplexem z kapitoly 3.1.2, v této kapitole ovšem není popsána syntéza komplexu, ale aminu. O jaký komplex se jedná?

Kapitola Výsledky a diskuse je rozdělena na syntézu a testování magneticky aktivních komplexů a komplexů na bázi Merrifieldovy pryskyřice. Je zde zhodnocena příprava Pd komplexů, ilustrovány změny v IČ spektrech po jednotlivých reakčních stupních

a porovnány DSC záznamy. Následně je popsána katalytická aktivita připravených komplexů na modelových reakcích (2 typy C-H funkcionalizací a Suzuki-Miyaura syntéza pěti substituovaných bifenyly). K této části mám následující připomínky a otázky:

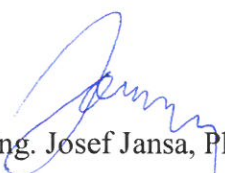
- Na Obrázku 4 nejsou označeny jednotlivé snímky ze SEM. Snímky jsou hodnoceny jako srovnatelné z pohledu tvaru částic. Na první pohled mi snímek vpravo nahoře přijde odlišný. Jedná se o snímek, pořízený po dvou promytích TFA?
- V pracích věnovaných katalýze je zvykem uvádět dávku katalyzátoru v mol %. Tato práce dávky katalyzátoru takto neuvádí. Při známém obsahu Pd v heterogenním katalyzátoru je možné dávky vypočítat a uvést v mol % Pd, vztažených na substrát zkoušené reakce. V kapitole 4.1.1 je uvedeno, že množství katalyzátoru odpovídalo octanu palladnatému používanému v literatuře [21]. V ostatních reakcích byly dávky katalyzátoru rovněž odvozeny z literatury?
- Pro případ Suzuki-Miyaura reakce, katalyzované Pd malonátem na Merrifieldově pryskyřici došlo k neobvyklému zlepšování katalytické aktivity během 4 recyklací katalyzátoru. Čím by to mohlo být způsobeno? Mohlo by např. docházet ke zlepšování dostupnosti aktivních míst vlivem botnání?
- Bylo by možné prodloužením reakční doby dosáhnout vyšších konverzí Suzuki-Miyaura reakce?

V Závěru diplomant konstatuje, že připravil a v praxi ověřil tři typy katalyzátorů. Příprava dvou typů je dobře popsána, ale o třetím katalyzátoru je v práci jen zmínka. Zřejmě byl připraven komplexací aminu z kap. 3.1.2 s palladnatou solí dle literatury [32].

Co se týká obsahu, diplomant předložil kvalitní práci, kladně hodnotím pokusy o heterogenní katalýzu při C-H funkcionalizacích, kde zatím není příliš obvyklá. Po stránce gramatické je práce v pořádku. Po stránce formální jsou v ní určité nedostatky, např. obrázek na str. 51 nemá nadpis, v kap. 4.2.1 jsou v textu popsány jiné podmínky než na obrázku. Celkový dojem kazí menší přehlednost kvůli absenci číslování sloučenin, chybí postup přípravy třetího katalyzátoru nebo alespoň jeho přesná struktura. Diplomant Bc. Jan Hrubeš, DiS. splnil zadání práce, jeho diplomovou práci doporučuji k obhajobě a hodnotím ji známkou

**velmi dobře (C).**

V Rybitví dne 22.5.2019

  
Ing. Josef Jansa, Ph.D.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.