

# Oponentský posudek diplomové práce

## Fotopřepínatelné C-H funkcionalizační reakce azosloučenin odvozených od bifenyly

Autor práce: Bc. Anna Hanousková

Předložená diplomová práce se zabývá syntézou a fotochemickou cis-trans izomerizací azosloučenin, odvozených od bifenyly. Velmi zajímavou myšlenkou této práce je možnost využití této izomerizace k ovlivnění regioselektivity C-H aktivačních reakcí. Práce je členěná do pěti kapitol, na které navazuje seznam použité literatury, čítající 48 odkazů. V přílohách jsou NMR a IČ spektra připravených azosloučenin, kromě sloučeniny **5** (odkaz na bakalářskou práci) a záznamy, popisující změnu absorpance v čase při přepínání (E) a (Z) izomerů při ozařování diodami.

Kapitola Úvod stručně popisuje význam C-H aktivačních reakcí a popisuje cíl práce, tj. možnost řízení nebo dokonce přepínání regioselektivity těchto reakcí.

Následuje kapitola Teoretická část, která popisuje význam azosloučenin a jejich fotochemickou (E)-(Z) izomerii. Hlavní pozornost je věnována řízení regioselektivity C-H aktivací, v souladu s cílem práce. V závěru kapitoly je popis C-H aktivací (funkcionalizací) pro případ substrátů, nesoucích azoskupinu. Kapitola je přehledně rozčleněna a obsahuje potřebné informace, ale občas se v ní vyskytují nepřesnosti. Ve Schématu 16 je jako nejlepší ligand popsána poslední sloučenina, lepších výsledků bylo ale dosaženo s 1. ligandem (78:1 oproti 71:1). Je možné, že je to kvůli výtěžku, ale ten není ve schématu uveden. Ve Schématu 19 je uvedeno jiné množství pyridinu než v textu.

V kapitole Experimentální část je popsána syntéza pěti azosloučenin, které sloužily jako vhodné modely pro testování izomerizace a jako substráty pro C-H aktivační reakce. Postup C-H funkcionalizace (ethoxykarbonylace) (E)-azosloučenin **5a** a **6a** a postup měření fotoizomerizace pomocí UV-VIS spektroskopie jsou rovněž popsány. K této kapitole mám následující výhrady/otázky:

- Množství oxonu v gramech a v molech se u jednotlivých reakcí značně liší. Byl oxon používán ve stále stejné formě a ve stejném molárním poměru vůči anilinům?
- Jaké bylo praktické uspořádání UV-VIS spektrometru s LED diodou? Byla spektra snímána ihned po ozáření nebo bylo možné měřit spektra a současně ozařovat LED diodou.



V kapitole Výsledky a diskuse je nastíněna hlavní myšlenka této práce. Následuje popis syntézy azosloučenin a jejich fotochemie, k těmto částem nemám výhrad. V další kapitole je teoreticky popsán průběh palladace azosloučeniny 6, což je podepřeno DFT kalkulací. Závěrem je, že (Z)-izomer by měl podléhat cyklopalladaci ochotněji než (E)-izomer, což bylo následně experimentálně ověřeno. Jestli vznikl pětičlenný nebo šestičlenný palladacyklus ale není z kapitoly zřejmé. Dále byly testovány různé druhy C-H funkcionalizačních reakcí, z nichž úspěšná byla ethoxykarbonylace (E)-izomerů azosloučenin **5a** a **6a**. K této kapitole mám následující otázky:

- Bylo by možné, na základě dosavadních výsledků, popsat, jestli při experimentálních cyklopalladacích (E) a (Z)-izomerů vznikl pětičlenný nebo šestičlenný cyklus (kapitola 4.3)?
- Dle výsledků to vypadá, že (Z)-izomer je reaktivnější při cyklopalladaci, ale C-H funkcionalizace prakticky proběhla pouze na (E)-izomerech. Lze to nějak teoreticky vysvětlit?

V Závěru diplomantka shrnuje výsledky své práce. Předložená diplomová práce představuje zajímavé téma, které lze dále rozvíjet, splňuje zadání a je svým rozsahem adekvátní. Proto ji doporučuji k obhajobě a hodnotím ji známkou

**výborně (A).**

V Rybitví dne 31.5.2023

Ing. Josef Jansa, Ph.D.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

