

## Oponentský Posudek Disertační práce

RNDr. Karla Škocha

S názvem: Funkční fosfinoferrocenové ligandy

DSP: Anorganická chemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze.

Doktorská disertační práce RNDr. Karla Škocha je napsána v anglickém jazyce formou komentáře ke čtyřem již vydaným publikacím v prestižních mezinárodních odborných časopisech, má 69 stran a je přehledně členěna. Úvod práce v rozsahu dvanácti stran předkládá rozsáhlý přehled o fosfinoferrocenových ligandech a jejich využití v katalýze. Přehled je založen na rozsáhlé literární rešerši, která čítá 83 prací (celkový počet citací je cca. 150). Tento přehled dokladuje dobrou orientaci autora v dané oblasti chemie. Další části popisují základní studii přípravy disubstituovaných fosfinoferrocenových ligandů, které jsou na cyklopentadienylových kruzích substituovány kromě difenylfosfinové skupiny aminomethylovou skupinou, substituenty strukturně odvozenými od močoviny, či nitrilovou skupinou. Tyto látky, které jsou dále použity jako bidentátní ligandy, byly připraveny za použití originálních syntetických postupů. Na syntézu ligandů navazuje extensivní studium jejich koordinačních vlastností, které bylo provedeno na základě racionálních úvah o výběru vhodných kovů a vlastnostech předpokládaných komplexů pro vybrané typy katalyzovaných reakcí.

Připravené komplexy palladia, mědi, stříbra a zlata v oxidačním stupni I (resp. I a II u mědi) naplňují původní představy a cíle, byť optimalizace jejich struktur a vlastností si vyžádala často vynaložení značného experimentálního úsilí, především s ohledem na výběr vhodného výchozího reagentu kovu, který by poskytl uvažovaný typ koordinace a optimalizaci reakčních podmínek. Při studiu katalyzovaných reakcí se autor zaměřil zejména na optimalizaci konverze (reakční teplota, rozpouštědlo, množství katalyzátoru, množství a charakter použité báze), atd. Studium bylo úspěšné dokončeno ve všech dílčích oblastech, vedlo k často k velmi zajímavým strukturním typům vzniklých komplexů a cenným poznatkům o jejich katalytické aktivitě. Potenciál katalýzy pomocí komplexů zlata byl velmi pěkně demonstrován na příkladech syntézy přírodních látek, rosefuranu a annuloinu. Jednotlivé části práce již prošly náročným testem kvality v podobě recenzního řízení v mezinárodních časopisech.

Výsledky obsažené v disertační práci vykazují charakter základního přínosu pro chemii na ferrocenu založených ligandů a pochopení jejich koordinačního chování. Navazují tak na velmi úspěšnou práci skupiny prof. Štěpničky zabývající se tímto tématem, které je velmi aktuální a má mezioborový přesah do potenciálního využití ligandů v katalýze.

### **K práci mám následující komentář a otázky, které se vesměs týkají formální stránky práce:**

Název práce nevystihuje dobře zaměření práce, že se jedná o asymetricky disubstituované bidentátní ligandy.

Ke stylu disertační práce mám určité výhrady, které souvisejí se zvolenou formou komentáře k publikačním výstupům. Předpisy pro hodnocení disertačních prací na Př. F. UK tuto formu sice umožňují, je však otázkou, do jaké míry se pak kandidát dokáže vypořádat s přepisem a zhodnocením výsledků z již publikovaných prací a jejich doplněním dalšími informacemi, komentáři a souhrny přidanými nad původní rámec. V tomto případě mnohdy převážila snaha o stručnost nad důkladností při zpracování odborného textu. Text práce tak v přehlednosti úvodních textů subkapitol a ve výstižnosti komentářů k výsledkům, poněkud zaostává za úrovní již publikovaných předloh. Značný objem kvalitní výsledků by jistě zasluhoval pečlivější konečnou editaci textu, jak ohledně použité terminologie, tak jazykové stránky. Oproti tomu, oba Autoreferáty disertační práce v českém i anglickém jazyce jsou napsány velmi přehledně, a z hlediska stylu jim nelze prakticky nic vytknout.

Za poněkud nešťastné řešení pokládám praktickou absenci experimentální části a vložení jednotlivých experimentálních detailů do citované literatury ve stylu, který se používá u krátkých sdělení. Zvláště pak, když u dvou publikovaných článků je experimentální část pojednána právě tímto redukovaným

způsobem. Doplnění detailů k použitým metodám a experimentálním postupům by disertační práci nesporně prospělo.

Text v diskusích by měl jednoznačně slovně vymezovat, které výsledky jsou převzaté z literatury, a které jsou založeny na původních postupech. Odlišit je jen vložением čísla citace činí ze čtení téměř detektivní příběh. Příkladem může být poslední a první odstavec na str. 23/24, poslední věta na str. 37, atd.

Abstrakt, str. 5/6: 2. Odst. Poslední věta v anglickém abstraktu naznačuje, že vznikají jen benzamidy, z českého abstraktu vyplývá, že jsou jen vedlejším produktem. Co z toho platí? Poslední odstavec: mělo by být vymezeno, co je míněno pod pojmem anion.

Str. 21, poslední odst.: Autor konstatuje, že směs ferrocenylaminu, jeho alkylovaného analoga a methylenhydroxy derivátu nelze rozdělit. Jaké metody pro separaci použil?

Str. 22, Poslední odstavec: tato věta je nejasně formulovaná.

Str. 23, 3. Řádek trimethylamin je zřejmě špatně už kvůli těkavosti, podle schématu byl zřejmě použit triethylamin. Odst. 2: čísla 11 a 12 u acetamidového a močovinnového derivátu jsou na prvním řádku přehozena, dále v textu, ve schématu a Tab. 5 jsou správně

Str. 26, Tab. 2: Formulace PdCIL, s vysvětlivkou co je L v popisku dole, je značně nepřehledná. Co znamená: ....performed significantly worse? Dále: lowering/ decreasing,...was stopped,

Str. 28 V Tab. 5 je substituent na thiomčovinnovém zbytku u látky **10** cyklohexyl, ve schématu na str. 23 fenyl. Konec str. 28, začátek str. 29: Text přeskakuje od substituentů k substituovanému aromátu a zpět, což snižuje přehlednost, podobně nepřehledně jsou uvedeny substituenty v Tab. 6.

Str. 41 nahoře: Při absenci experimentální části by např. právě zde měly být uvedeny podmínky pro krystalizaci, jiná soustava rozpouštědel může vést minimálně k odlišným poměrům látek. Lze samotná IČ spektra pokládat za dostatečně průkazná pro prokázání analogie? Podobným příkladem je text na str. 43, kde jsou detailní podmínky také třeba pro pochopení dějů a složení produktů, nebo na str. 54, kde chybí v textu podmínky pro izolaci produktů cyklizačních reakcí.

Str. 43/44: Ukázka vlivu typu málo koordinujícího aniontu na koordinační okolí stříbra na základě řady krystalových struktur je opravdu jedinečnou ilustrací jejich nukleofilních vlastností. Mohl by kandidát uvést, jaké další anionty kromě BARF by připadaly v úvahu pro dosažení stejného efektu?

Str. 45 Výrazy „acute“ angle nebo „encountered“ angle jsou expresivní a v odborné literatuře nejsou zavedené. Podobně Conclusion, str. 56: „encountered“ geometry.

Str. 48 Fig. 14: V popisku by mělo být cationic complexes, podobně i jinde.

Str. 51 Tab. 10: Chybí popis u 1. Sloupce.

Str. 52 Scheme 21, struktura látky **48** by měla být pro lepší pochopení pootočena o 180°.

Str. 53 a Popisek nad šipkou schématu 23 a v autoreferátu: N-oxide se týká atomu dusíku v aromatických aminech. Z důvodu přehlednosti by to mělo být adekvátně vyznačeno, např. Py-O. Tab. 11: Znamená zkratka „n.a.“ že reakce neproběhla, nebo že nebyla prováděna?

Str. 97: Omylem je zde uveden název článku z první přílohy.

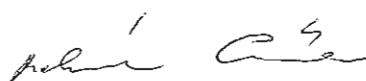
U všech NMR dat, kde jsou uvedeny chemické posuny, by mělo být přinejmenším uvedeno rozpouštědlo. Popisky pod obrázky struktur by měly být doplněny vybranými meziatomovými vzdálenostmi a úhly.

### Shrnutí

Předložená práce obsahuje velké množství kvalitních experimentálních výsledků pojednaných s ohledem na současný stav poznání. Z výsledků práce a přiložených publikačních výstupů, na nichž je RNDr. Karel Škoch vždy prvním autorem, lze předpokládat, že příspěvek kandidáta ke vzniku této práce a jeho podíl na publikovaných výsledcích je plně prokazatelný. Předpokládám, že hlavní podíl kandidáta spočíval především ve volbě vhodných experimentálních metodik a analýze a interpretaci výsledků, což považuji za plně adekvátní pro obhajobu.

**Podle mého názoru, předložená disertační práce nesporně naplňuje odborné požadavky pro udělení titulu Ph.D., a proto doporučuji, aby byla přijata k obhajobě.**

V Praze 24. 8. 2016



RNDr. Bohumír Gruner, CSc.  
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i.  
E-mail: [gruner@iic.cas.cz](mailto:gruner@iic.cas.cz)  
Tel. 266173120