

Oponentský posudek disertační práce **Mgr. Martina Lamače: Chiral Ferrocene Phosphanyl-carboxylic Ligands.**

Disertační práce Martina Lamače vychází z problematiky dlouhodobě řešené na vynikající úrovni v pracovní skupině doc. Petra Štěpničky na Katedře anorganické chemie Př.F. UK. Práce si klade za cíl studium chirálních, od ferocenu odvozených, ligandů využívajících jako donory fosfanovou a karboxylovou skupinu a jejich deriváty. Kromě studia koordinačních vlastností těchto nových ligandů bylo cílem i testování vybraných komplexů v asymetrické katalýze.

Za tímto účelem byla v opticky čisté formě syntetizována ( $R_p$ )-2-[( $R$ )-1-(difenylfosfanyl)ethyl]ferrocenkarboxylová kyselina, která je planárně chirální s dalším centrem chiralit v postranním řetězci. Byly rovněž připraveny její amidy, včetně amidů s chirálním 1-fenylethylaminem, což přináší do molekuly další centrum chiralit. Dále byla připravena izomerní ( $S$ )-2-[( $S_p$ )-2-(difenylfosfanyl)ferrocenyl]propionová kyselina, kterou se však nepodařilo připravit v diastereoizomerně čisté formě. Podařilo se však získat čistý diastereoizomer odpovídajícího fosfan-oxidu. Kromě toho byly připraveny amidy známých ferocenových fosfanyl-karboxylových kyselin: kyseliny ( $S_p$ )-2-(difenylfosfanyl)ferrocenkarboxylové a 1'-(difenylfosfanyl)ferrocenkarboxylové kyseliny a to s benzylaminem a s oběma enantiomery 1-fenylethylaminu. Dále byly štěpením racemátu syntetizovány oba enantiomery 1',2-bis(difenylfosfanyl)ferrocen-1-karboxylové kyseliny a jejich amidy s výše uvedenými aminy. Poslední část práce je věnována studiu reakce fosfanyl-karboxylových kyselin s karbodiimidem, s cílem potlačit tvorbu vedlejších produktů: N-acylmočoviny a anhydridu fosfanyl-karboxylové kyseliny při použití těchto činidel pro přípravu odpovídajících esterů a amidů.

Syntetizované kyseliny a jejich deriváty byly využity pro přípravu jejich komplexů s Rh(I), Rh(III) a Pd(II), tedy s kovy, které se v současnosti nejvíce využívají v katalýze. Přitom se ukázalo, že se připravené ligandy mohou, podle očekávání, koordinovat několika způsoby v závislosti na kovu a reakčních podmínkách. Řada takto připravených komplexů byla charakterizována pomocí rentgenové difrakce. Vybrané komplexy byly studovány jako katalyzátory v enantioselektivní katalýze. Pokusy o asymetrickou hydrogenaci ethyl-2-acetamidocinnamátu na připravených komplexech Rh(I) a Rh(III) byly neúspěšné. S úspěchem se setkala palladiem katalyzovaná allylová substituce katalyzovaná Pd-komplexy připravených ligandů. Ve standardní reakci racemického 1,3-difenylprop-2-en-1-yl-acetátu s dimethylmalonátem se dosažené enantiomerní přebytky pohybovaly v rozmezí 10-90% ee.

Nejlépe se přitom osvědčily deriváty ( $S_p$ )-2-(difenylfosfanyl)ferrocenkarboxylové kyseliny. Získané výsledky ukazují, že pro asymetrickou indukci má rozhodující význam planární chiralita.

Vlastní práce je tvořena souborem šesti článků, kterých je Mgr. Martin Lamač hlavním autorem, a které byly publikovány v renomovaných časopisech (*Inorg. Chem. Commun.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*; *Collect. Czech. Commun.*, *Organometallics* (2x), *J. Organomet. Chem.*). Tyto práce jsou doprovázeny úvodem (17 stran), který shrnuje základní poznatky v oblasti ferrocenových ligandů a předcházející výsledky pracovní skupiny doc. Petra Štěpničky. V další části jsou definovány cíle disertační práce a stručnou formou uvedeny výsledky a vyplývající závěry (cca 20 stran). Disertační práce je psána velmi dobrou angličtinou a prakticky bez formálních chyb. Zde měl však autor situaci značně usnadněnou tím, že výsledky již byly publikovány.

Mgr. M. Lamač rozšířil chemii ferrocenů o několik zcela nových typů chirálních ligandů a syntetizoval řadu komplexů těchto ligandů s Rh a Pd. Prokázal, že připravené ligandy jsou katalyticky účinné v Pd-katalyzované allylové substituci a neúčinné při pokusech o enantioselektivní hydrogenaci ethyl-2-acetamidocinnamátu. Dosažené enantiomerní přebytky v případě Pd-katalyzované allylové substituce sice nebyly vynikající - maximálně 90% ee, ale těžko se soutěží v disciplíně, kde bylo dosaženo 99% ee. Přínosem tohoto studia jsou však důležité informace o vlivu chirálního centra v postranním řetězci na enantioselektivitu reakce. Ukázalo se, že rozhodující roli hraje planární chiralita ferrocenu, což do budoucna jistě ovlivní cesty, kudy se bude ubírat hledání nových chirálních ligandů na bázi ferrocenu.

Předkládaná práce je výjimečné dílo a to jak objemem provedené práce, tak kvalitou. Mgr. Martin Lamač jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce. O jeho neobyčejné produktivitě svědčí i to, že je kromě uvedených šesti prací spoluautorem dalších osmi prací a rovněž spoluautorem kapitoly v knize: *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, Wiley, Chichester, 2008. Disertační práci Mgr. Martina Lamače proto s potěšením a bez výhrad **doporučuji přijmout k obhajobě** a dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti.

V Praze 23. 10. 2008

Prof. Ing. Dalimil Dvořák, CSc.