

Oponentský posudek

Uchazečka: **Mgr. Lucie Jašíková**

Název doktorské disertační práce: **Výzkum reakcí katalyzovaných zlatem**

Na úvod konstatuji, že doktorská dizertační práce Mgr. Lucie Jašíkové má přiměřený rozsah a je sepsána, po formální stránce velmi pečlivě. Našel jsem pouze jeden překlep a vytknout lze snad jen nižší kvalitu některých obrázků. Z věcného hlediska je tato dizertační práce rekapitulací tří publikovaných článků, která je doplněna o teoretický úvod do problematiky organozlatných komplexů a jejich využití v organické syntéze a o stručný popis použitých experimentálních a teoretických metod a technik.

Za velký klad předložené práce považuji skutečnost, že uchazečka v ní kombinuje experimentální výzkum s teorií, a že v duchu Komenského zásad postupuje od jednoduššího ke složitějšímu, tedy konkrétně od studia relativně jednoduchých interakcí zlatného kationtu s modelovými nenasycenými uhlovodíky, přes studium struktury “reálných” organozlatných komplexů až po studium složitého mechanismu adice methanolu na 1-fenyl propyn katalyzované organozlatnými komplexy.

Velkým kladem je rovněž skutečnost, že výsledky této práce byly publikovány ve velmi kvalitních časopisech (J. Am. Chem. Soc. a 2 × Organometallics), a že Lucie Jašíková je na všech třech publikacích uvedena jako první autorka.

Již při prvním prolistování předložené dizertace mne rovněž zaujalo, jak obrovské množství často úmorné a mravenčí práce se za ní ve skutečnosti skrývá.

Fakt, že práce již byla kompletně publikována, a navíc ve výše uvedených prestižních časopisech, však staví oponenta do velmi nevděčné, a někdy možná až delikátní role – znovu oponovat (tzn. jak praví encyklopedie, „odhalovat nedostatky, objektivně zajišťovat správnost, optimalizovat a odstraňovat subjektivní vlivy autorů projektů nebo řešení atd.“) práci, která již prošla, byť po částech a v jiné formě, náročným oponentním procesem.

S lítostí musím konstatovat, že předložený, česky psaný svazek dizertační práce, mi tuto roli, bohužel, poněkud usnadnil. Je velká škoda, že uchazečka předložený text před odevzdáním dostatečně nekonzultovala, neboť tento text obsahuje řadu problematických míst.

Tyto nedostatky bych zde rozdělil podle závažnosti. Z těch méně závažných bych jmenoval například:

- nekonzistence používaných zkratk (zavedené anglické akronymy MS, CID, BSSE vs. IČMFD, proč ne IRMPD?)
- terminologie: “polymerický”, “1,3-vodíková migrace”, “hyperplocha”, “mateřský ion”.

Další skupinou nedostatků jsou poněkud neobratné, či nepřesné formulace:

- Používání termínu zlatný kation, když se ve skutečnosti jedná o $(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}^+$
- Několikrát je použit nesprávný termín “rozlišovací schopnost kinetické energie“. Kinetická energie jako fyzikální veličina nemá rozlišovací schopnost.
- „Teoretické vazebné energie jsem spočítala pomocí metody ..., která byla korigována pomocí single-point výpočtu na úrovni ...“ (poznámka po tabulkami 4.2.1 a 4.2.2). Metoda nebyla korigována, ve skutečnosti byla geometrie optimalizovaná na nižší úrovni použita pro single-point výpočet na vyšší úrovni. Což navíc ne vždy nutně vede ke správnějšímu výsledku.
- „...v experimentálním spektru ... je vidět pouze jedna vibrace odpovídající karbonylovým skupinám...“. Vidět je jeden pík (pás) ve spektru.
- „enthalpie protonu v methanolu“ : chybí slovo „solvatační“
- Popisek k obrázku 2.1.5: „Značený intermediát by přidán do reakční směsi...“. Nebyl přidán značený intermediát, nýbrž značený reaktant.
- Extrapolace na nulový tlak by měla znamenat, že odečítány byly hodnoty BDE v průsečíku proložených přímk s osou y (tj. pro relativní intenzitu fragmentů = 0). Je to tak? Pokud ano, jsou obrázky 4.1.3 zavádějící. Osa x by měla začínat v nule a proložené přímky by měly být protaženy až k ose y. A mimochodem, proč jsou proloženy právě přímky? Je závislost poklesu experimentální BDE na tlaku xenonu lineární?
- Nešťastné je rovněž dělení sudých označených intervalů na osách grafů (např. po 2 nebo 4 eV) na lichý počet menších úseků (typicky 5) jako je např. na obrázku 4.1.3, ale i na mnoha jiných.
- Co je zlatný kation a co zlatný acetylid v komplexu $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$ (str. 59), když je ten komplex symetrický a tím pádem oba atomy zlata ekvivalentní?

Z dalších, již závažnějších, nedostatků bych jmenoval faktické omyly:

- Hmotnostní spektrometr TSQ 7000 standardně nemá Dalyho detektor (tj. kombinaci konverzní dynody, scintilátoru a fotonásobiče).
- Kolizní energie není dána rozdílem potenciálů mezi Q1 a O, jak je uvedeno na straně 26.

Pro ortodoxního hmotnostního spektrometristu je iritující neustálé používání obrátů typu „ztráta $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ “.

Za nejzávažnější nedostatek považuji používání termínu BDE (bond dissociation energy) pro přesmykovou a pravděpodobně víceřadovou reakci tvorby iontu $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ z komplexu $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$. K jaké chemické vazbě se příslušná experimentální a vypočítaná energie v tomto případě vztahuje?

A ještě jedna poznámka na závěr: Na straně 91 je uvedeno: „Výsledky teoretických výpočtů nenaznačují, proč je regioselectivita první adice methanolu na 1-fenylpropyn mírně posunuta...“.

To může být dáno tím, že nebyly spočítány aktivační bariéry jednotlivých kroků. Na druhou stranu, i kdyby spočítány byly, mírný posun v regioselektivitě může být ve skutečnosti způsoben jen velmi malými rozdíly v aktivačních energiích pro C1 a C2 adice a tyto rozdíly jsou pravděpodobně menší, než je „přesnost“ použitých výpočetních metod.

Závěrem bych rád konstatoval, že výše uvedené dílčí nedostatky nikterak nezpochybňují závěry předložené dizertační práce, že Mgr. Lucie Jašíková dostatečně prokázala vědeckou erudici a tvůrčí schopnosti, a že její práce splňuje požadavky kladené na doktorskou disertační práci v oboru organická chemie.

Otázky do diskuze:

1. Fragmentační výtěžek je zde definován jako součet intenzit všech fragmentových iontů? Byly pozorovány změny ve fragmentačních spektrech (tj. relativní intenzity fragmentů) v závislosti na vlnové délce?
2. Popis experimentu na straně 35 mi není jasný („...Referenční výměnnou reakcí mezi methanolem a fenylacetylenem jsem snižovala efekt možného měnicího se tlaku...“). Bylo by možné to lépe vysvětlit.
3. Jak byly připraveny komplexy $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ s acetylenem a ethylenem zmiňované na str. 39? Byly měřeny jejich příslušné BDE?
4. Jaké je rozložení náboje (konkrétně na Au) v komplexech se styrenem, benzenem, atd. uvedených na prvních třech řádcích na obr. 3.2.1?
5. Jak je to tedy s existencí komplexů s η^6 koordinací arenu ke zlatnému kationtu? Existují?

V Praze, dne 13.5.2016

Mgr. Miroslav Polášek, Ph.D.