



Dr. Ivo Starý

Posudek oponenta disertační práce

Disertant	Mgr. Lucie Jašíková
Pracoviště	UK Praha, Katedra organické chemie
Disertační práce	"Výzkum reakcí katalyzovaných zlatem"
Oponent	RNDr. Ivo Starý, CSc.
Pracoviště	Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo nám. 2, Praha 6

Text posudku:

Disertační práce Mgr. Lucie Jašíkové je zaměřena na studium mechanismů reakcí katalyzovaných komplexy jednomocného zlata s využitím metod hmotnostní spektrometrie, infračervené multifotonové disociační spektroskopie, nukleární magnetické rezonance a kvantově chemických výpočtů. Zvolené téma disertační práce je moderní a koresponduje se zvýšeným zájmem o katalýzu komplexy Au^I v nedávné době. Využití komplexů Au^I v organické syntéze bylo až na výjimky po dlouhou dobu přehlíženo, neboť dominoval zájem zejména o reakce katalyzované komplexy Pd⁰ a Pd^{II}. Bylo však prokázáno, že se komplexy Au^I (v kombinaci s π-elektronovými systémy jako reaktanty) vyznačují pozoruhodně bohatou reaktivitou a neslouží jen jako drahá náhrada Brønstedovské kyseliny H⁺. Vzhledem ke stoupajícímu syntetickému významu reakcí katalyzovaných komplexy Au^I vystupuje naléhavěji potřeba znalosti jejich reakčního mechanismu. Disertační práce Mgr. Lucie Jašíkové významně přispívá k řešení vybraných problémů katalýzy komplexy Au^I a jedná se tak o vědecké dílo, které se vyznačuje vysokou odbornou kvalitou i v mezinárodním srovnání. O tom svědčí odborné publikace Mgr. Lucie Jašíkové, které se vztahují k předkládané disertační práci a které byly otištěny v prestižních mezinárodních časopisech s vysokým IF: *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13647, *Organometallics* **2013**, *32*, 7025 a *Organometallics* **2012**, *31*, 1935.

Disertační práce se skládá ze šesti kapitol: (1) V úvodní části je popsána přehledným způsobem interakce komplexů Au^I s různými π-elektronovými systémy včetně uvedení jejich rentgenových struktur známých z literatury. Pozornost je věnována též dinukleárním komplexům zlata a adici nukleofilů na alkyne katalyzované komplexy Au^I. Literární přehled výstižně shrnuje současné poznatky a odpovídá vlastní experimentální/teoretické činnosti popisované v disertační práci. (2) Experimentální a teoretické metody, které jsou při vypracování disertační práce použity, jsou adekvátně popsány v příslušné metodické části. (3) V části týkající se vlastního výzkumu je pozornost věnována určení vazebných energií částice Au(PMe₃)⁺ s alkeny, alkyny a aromáty pomocí ESI-MS experimentů (s využitím rozpadových diagramů/L-CID programu a kompetičních experimentů) jakož i kvantově chemických DFT výpočtů. Je přesvědčivě ukázáno, že vazebná energie závisí na typu π-elektronového systému, jeho substituci a umístění v molekule a že závěry vyvozené z nejjednodušších modelů (acetylen, ethylen) mohou být zavádějící. (4) Pozornost je věnována dále diaurovaným komplexům odvozených od alkynů jakož i analogickým smíšeným

Au^I/Ag^I komplexům, které jsou studovány pomocí ESI-MS/L-CID, infračervené multifotonové disociační spektroskopie a kvantově chemických DFT výpočtů. Je ukázáno, že komplexy Au^I i Ag^I se vážou silněji k zlatným acetylidům než k nativním alkynům a že u smíšených komplexů je preferována σ -komplexace Au^I a π -komplexace Ag^I. Zajímavé je též zjištění deaktivace diaurovaných (resp. Au^I/Ag^I komplexů) alkynů vůči nukleofilní adici. (5) V rámci disertační práce je detailně studován mechanismus nukleofilní adice na alkyny (tj. adice methanolu na 1-fenylpropyn) katalyzované komplexy Au^I s využitím metod ESI-MS, NMR, kinetických experimentů a nově zavedené metody "delayed reactant labelling" jakož i a kvantově chemických DFT výpočtů. Autorka zjistila, že u fosfinových komplexů Au^I jsou diaurované intermediáty součástí katalytického cyklu, zatímco v případě použití stericky objemných NHC ligandů se v katalytickém cyklu uplatňují monoaurované intermediáty. (6) Vyvozené závěry odpovídají experimentálním výsledkům, o jejichž věrohodnosti nejsou pochyby.

Vytčené úkoly disertační práce Mgr. Lucie Jašíkové splnila, o čemž svědčí i publikované práce vztahující se k náplni disertace a prošlé příslušným recenzním řízením. Předkládaná data jsou bezpochyby původní (použité literární postupy jsou řádně citovány) a rozsah disertační práce je adekvátní. Práce je vhodně členěna a vyznačuje se přehledností jak z hlediska obsahu tak i vyjadřování. Disertační práce je pečlivě sepsána a v textu resp. obrázcích je minimum formálních chyb. Po této stránce není prakticky nic, co by bylo nutné disertaci vytknout.

Za hlavní přínos disertační práce lze vedle zjištěných experimentálních poznatků označit vývoj a praktickou demonstraci nové metody pro řešení reakční kinetiky katalyzovaných reakcí nazvanou "zpožděné značení reaktantů", která umožňuje věrohodnou korelaci zastoupení reagujících složek v kapalně fázi s ESI-MS analýzou v plynné fázi. Z hlediska pedagogického je nutné ocenit výborné zvládnutí různých experimentálních technik a teoretických metod dokumentujících vysokou odbornou způsobilost Mgr. Lucie Jašíkové.

Dotazy oponenta k obhajobě disertační práce

1. Proč je u terminálních alkynů v případě smíšených komplexů preferována σ -komplexace Au^I a π -komplexace Ag^I a nikoliv naopak (za předpokladu možné ekvilibrace příslušných komplexů)?
2. Co je příčinou odlišných výsledků měření vazebných energií ligand-Au⁺ získaných pomocí studia výměnných reakcí v plynné fázi vs. CID experimenty (např. u styrenu a Au(PMe₃)⁺)?

Závěr

Disertační práce Mgr. Lucie Jašíkové „Výzkum reakcí katalyzovaných zlatem“ **splňuje** požadavky standardně kladené na disertační práce v oboru organická chemie, a proto doporučuji práci k obhajobě.

Praha, 20. května 2016

RNDr. Ivo Starý, CSc.