



Oponentský posudok na dizertačnú prácu Mgr. Filipa Horkého

„*Electronically dissymmetric ferrocene bisphosphines*“

Predložená doktorandská dizertačná práca sa zaoberá štúdiom elektónovo diferencovaných ferocén-fosfánových ligandov. Mgr. Filip Horký vypracoval svoju dizertačnú prácu pod vedením prof. RNDr. Petra Štěpničku, Ph.D., DSc. Tematika inovatívnych ligandov, ich koordinačné vlastnosti a využitie v katalýze patrí k jedným z pilierov modernej anorganickej, organokovovej aj organickej chémie. Z tohto pohľadu považujem tému práce za vysoko aktuálnu. Autor si pre svoju dizertačnú prácu vytýčil za cieľ preštudovať elektronicky dissymetrické ferocenové difosfánové ligandy. Špecificky, autor dizertácie sa rozhodol zamerať na preštudovanie syntéz a koordinačných vlastností fosfiferocénových ligandov na báze 1,1'-bis(difenylfosfino)ferocénu (dppf), ktoré obsahujú metylénový mostík medzi fosfánovou skupinou a ferocénovou jednotkou. Ďalším cieľom bolo pripraviť a preštudovať 1'-(difenylfosfino)ferocen-1-fosfonovú kyselinu (PPh₂fcPO₃H₂) hydrolyzou korešpondujúceho fosfonátu. Neoddeliteľnou súčasťou práce mali tiež byť detailná charakterizácia pripravených derivátov a ich kovových komplexov pomocou spektrálnych metód a X-ray kryštalografickej analýzy.

Práca je koncipovaná ako komentovaný súbor publikovaných prác doktoranda a celkovo je napísaná na vynikajúcej úrovni. V úvodnej časti autor spracoval prehľad ferocénových fosfánov, fosfán-oxidov, difosfánov a polárnych fosfánových derivátov. Zameral sa pri tom predovšetkým na koordinačné vlastnosti a využitie ako ligandov v kovmi-katalyzovaných reakciách. V začiatku tejto pasáže autor predstavil základné vlastnosti, klasifikáciu a reaktivitu derivátov fosforu so zameraním na typy štruktúr relevantné pre koordinačnú chémiu. Podrobnejšie sa zameral na rozobratie tém blízkych samotnej dizertačnej práci. Primárne a sekundárne fosfány a fosfán-oxidy sú menej známe ale veľmi zaujímavé zlúčeniny. V poslednej dobe boli napríklad uvedené aj chirálne ferocénové sekundárne fosfán-oxidy ako napr. JoSPOphos ako efektívne ligandy v asymetrickej katalýze. Difosfánové deriváty, predovšetkým 1,1'-bisfosfiferocény sú jednými z privilegovaných štruktúr v kovovej katalýze. V centre záujmu doktoranda boli predovšetkým nesymetrické deriváty. Veľmi zaujímavé sú časti venované novším typom fosfánových derivátov ako sú „cage phosphines“, alebo fosfány nesúce polárne skupiny umožňujúce ich immobilizáciu alebo separáciu.

Jadrom práce je časť „Summary of the results“ kde autor diskutuje dosiahnuté výsledky práce. Prvá časť diskusie je venovaná syntéze nesymetrického dppf-analógu s metylénovou skupinou a zároveň s primárnou fosfánovou skupinou. Veľmi zaujímavou skutočnosťou je, že táto zlúčenina je stabilná na vzduchu hoci mnoho podobných zlúčenín čo i len s jednou P-H





väzbou je veľmi citlivých alebo dokonca pyroforických. Pri štúdiu tejto zlúčeniny sa autorovi podarilo získať aj korešpondujúci fosfín-oxid. Zároveň preštudoval aj katalytickú účinnosť týchto derivátov v Ru-katalyzovaných cyklozomerizáciách enínolov.

Neočakávaná stabilita primárneho fosfinu a jeho fosfín-oxidu motivovala doktoranda k preskúmaniu aj analogických chalkogenidov. S fosfín-oxidom pripravil aj Zn a Ru-komplexy, ktoré vykazujú očakávanú koordináciu v súlade s HSAB princípom, teda Zn-O a Ru-P. Z bisfosfinu Ph₂PfcCH₂PH₂ pripravil kondenzačnou reakciou mimoriadne zaujímavý ferocénový „cage fosfín“ s 1,3,5,7-tetrametyl-2,4,6-trioxa-8-fosfaadamantylovou skupinou. Korešpondujúce Pd-komplexy vykazovali zaujímavé aktivity v C-H arylácii benzoxazolov s aryl chloridmi a kyanácií aryl bromidov.

Pokusy o prípravu polárnych fosfinov boli tiež úspešné, ale pripravené zlúčeniny boli nestabilné čo bránilo ich detailnejšiemu preštudovaniu.

K experimentálnym metódam a postupom nemám žiadne výhrady; sú na najvyššej úrovni. Zlúčeniny sú charakterizované požadovanými spektroskopickými metódami. Oceňujem, že pre viaceré deriváty boli získané aj ich elektrochemické charakteristiky. Štruktúry mnohých zlúčenín boli preukázané pomocou X-ray štruktúrnej analýzy. Už samotný fakt, že experimentálne výsledky práce prešli náročným recenzným konaním v popredných medzinárodných časopisoch ako sú *Organometallics*, *Chemistry European Journal*, *ChemCatChem* a *Journal of Organometallic Chemistry* len ďalej podčiarkuje experimentálnu kvalitu aj celkovú vysokú vedeckú hodnotu práce.

K práci mám nasledovné otázky do diskusie:

1. Máte nejaké vysvetlenie stability voči kyslíku pri stabilných stericke nebránených fosfínoch ako je váš derivát **1**?
2. Neskúšali ste alebo neuvažujete o preštudovaní tautomérnych foriem fosfín-oxidov a ich chalkogenidových analógov a ich komplexov pomocou kvantovo-chemických výpočtov?
3. Aký typ C-H aktivačného mechanizmu predpokladáte pri arylácii benzoxazolov s vašimi fosfánovými ligandami s fosfatrioxaadamantyl substituentami?
4. Ako uvádzate „cage-phosphines“ sú chirálne. Bolo by možné uvažovať o nejakej stereoselektívnej syntéze? Skúste navrhnúť možnú stratégiu.

Záverom konštatujem, že dizertačná práca Mgr. Filipa Horkého je po vedeckej stránke mimoriadne kvalitná a prináša množstvo užitočných nových poznatkov pre anorganickú a organokovovú chémiu ako aj katalýzu. Toto dokazuje fakt, že doktorand je spoluautorom štyroch publikácií a zatiaľ jedného rukopisu v renomovaných zahraničných karentovaných časopisoch *Organometallics*, *Chem. Eur. J.*, *ChemCatChem* a *J. Organomet. Chem.*





Vypracovaním tejto práce doktorand jednoznačne preukázal schopnosť tvorivej vedeckej práce od naplánovania, uskutočnenia až po vyhodnotenie experimentov aj s následným vypracovaním relevantných uzáverov. Som preto presvedčený, že predložená doktorandská dizertačná práca spĺňa všetky kritéria pre tento typ prác a preto ju odporúčam k obhajobe a po jej úspešnom absolvovaní navrhujem, aby Mgr. Filipovi Horkému bola udelená vedecko-akademická hodnosť „philosophiae doctor“ (Ph.D.).

Bratislava 04. 11. 2021

Prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc.

