

Oponentský posudek disertační práce **RNDr. Jiřího Tauchmana: Phosphinoferrocene Conjugates of Selective Amino Acids.**

Disertační práce RNDr. Jiřího Tauchmana rozvíjí chemii ferrocenu, kterou se dlouhodobě zabývá skupina školitele - profesora Petra Štěpničky na Katedře Anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university. Práce si klade za cíl připravit amidy fosfinoferrocenkarboxylových kyselin (1,1'- i izomerní 1,2-) s chirálními aminokyselinami. Od těchto látek byla očekávána zajímavá koordinační chemie (přítomnost několika různých typů donorových atomů – N, O, P; možnost různých koordinačních módů) a vzhledem k chiralitě (chirální centrum nebo kombinace centrální a planární chiralita) i možnost uplatnění jako chirálních ligandů v enantiosektivní katalýze.

Vlastní disertační práce je psána anglicky a je tvořena souborem čtyř prací, kterému předchází úvod do problematiky (celkem 22 stran). Následuje stručný komentář k jednotlivým pracím a závěr (15 stran). Práce dále obsahuje úctyhodných 104 odkazů na původní literaturu.

V rámci své disertační práce Jiří Tauchman připravil, s využitím kondenzačních činidel vhodných pro tvorbu peptidové vazby, množství amidů 1'-difenyfosfinoferrocen-1-karboxylové kyseliny a obou enantiomerů jejího planárního 1,2-izomeru s glycinem a řadou chirálních aminokyselin L- i D-řady. Tyto amidy pak byly využity jako ligandy při asymetrické, mědi katalyzované konjugované adici diethylzinku na *trans*-chalkony. Po optimalizaci reakčních podmínek dosahoval v nejlepších případech enantiomerní přebytek 90%. Struktura komplexů jednoho z připravených ligandů s mědi byla studována pomocí NMR a rtg strukturní analýzy. Tyto výsledky byly publikovány v *Eur. J. Org. Chem.*

Další část disertační práce je věnována využití připravených ligandů při palladiem katalyzované allylové substituci. Jako modelová reakce byla zvolena reakce 1,3-difenyallylacetátu (případně ethylkarbonátu) s diethyl, případně di-*tert*-butyl malonátem. Nejvyšší enantioselektivity (až 80%) bylo v tomto případě dosaženo s ligandy nesoucími stericky nejméně náročné postranní řetězce (glycin, alanin). Pokusy o využití vyvinutého katalytického systému pro N a O nukleofily byly neúspěšné. Buď byla enantioselektivita velmi nízká (benzylamin), nebo reakce neproběhla vůbec (benzylalkohol). Vzhledem k tomu, že se nepodařilo získat komplex ligandů s η^3 -1,3-difenyallylovým ligandem, byly rtg-strukturní analýze podrobeny obdobné komplexy nesoucí η^3 -methallyl. Tyto výsledky byly publikovány v *Dalton Trans.*

Třetí část práce je věnována syntéze, charakterizaci a katalytickým vlastnostem komplexů (η^6 -aren)Ru(II) a konjugátů 1'-difenyfosfino-ferrocen-1-karboxylové kyseliny s deriváty glycinu. V tomto případě vystupovaly připravené ligandy jako P-donory a připravené komplexy se ukázaly jako velmi účinné katalyzátory pro oxidaci sekundárních alkoholů na ketony (0.001 mol % katalyzátoru, TON 100 000). V tomto případě byla provedena i kinetická studie a studie závislosti TON na pH. Práce byla publikována v *Organometallics*.

Poslední část disertační práce se věnuje přípravě, charakterizaci, krystalové struktuře a elektrochemickým vlastnostem nové -od ferrocenu odvozené- aminokyseliny: 2-[(methoxykarbonyl)methyl]-2-aza[3]ferrocenophanu. Tyto výsledky byly publikovány v *Inorg. Chem. Commun.*

Celkově práce působí velmi dobrým dojmem, s minimem formálních nedostatků. Jediné, co se dá podle mého názoru vytknout je, že snaha o maximální stručnost je někdy na úkor srozumitelnosti a přiřazení struktur někdy vyžaduje zdlouhavé hledání v textu. V některých případech by pomohla struktura nebo obrázek navíc. Vzhledem k tomu, že je práce napsána anglicky, musel se autor utkat i s tímto problémem. Této části mohlo být, podle mého názoru, věnováno více pozornosti. Vždyť již anglický název neodpovídá plně tomu českému. To však v žádném případě nesnižuje vysokou odbornou úroveň předkládané práce. Dokladem je to, že všechny zde uvedené výsledky byly již publikovány v renomovaných zahraničních časopisech. Dále uvádím několik málo připomínek formálního rázu:

Str. 17: ... conjugate addition to cyclohexanone ... má být cyclohexenone.

Str. 28: ... bearing only central chirality at the amide nitrogen **69** ... dusík není chirálním centrem.

Str. 30: První věta je poněkud složitá.

Str. 35, Schéma 31: chybná struktura isoleucinu.

Str. 41: Table 5, entry 10: má být 1-methylcyklohexanol.

Prosím o zodpovězení následujících dotazů:

- Existuje vysvětlení pro snížení enantioselektivity při snížení teploty při adici diethylzinku na chalkony?
- Při diskusi na str. 34 se mluví o směsi Cu(I) triflátu a ligandu, charakterizovaný komplex je komplex Cu(I), ale pro jeho přípravu se používá Cu(II)triflát. Jak dochází k redukci?
- Probíhá oxidace sekundárních alkoholů na ketony rovněž působením samotného RuCl₃ bez přítomnosti ligandu?
- Pokud byla při oxidaci sekundárních alkoholů na ketony v přítomnosti chirálních komplexů neúplná konverze, lze očekávat obohacení zbývajícího alkoholu o jeden enantiomer. Bylo něco takového pozorováno?

Na závěr rád konstatuji, že předkládaná disertační práce je velmi zdařilé vědecké dílo, a že RNDr. Jiří Tauchman jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce. Jeho disertační práci proto bez výhrad **doporučuji** přijmout **k obhajobě**.

V Praze 28. 6. 2012

prof. Ing. Dalimil Dvořák, CSc.