

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.
Katedra Obecné a Anorganické chemie,
Fakulta Chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
Studentská 95, 53002 Pardubice

V Pardubicích 9. 2. 2016

O P O N E N T S K Ý P O S U D E K

na dizertační práci RNDr. Hany Charvátové s názvem „Fosfinoferrocenové ligandy s polárními amidovými substituenty“, která byla vypracována na Katedře anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Karlovy.
Školitel prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Předložená dizertační práce koncepčně zapadá do oblasti anorganické chemie, kterou se již delší dobu zabývá skupina prof. Štěpničky. RNDr. Hana Charvátová se v rámci svého doktorského studia zabývala vědecky aktuální problematikou týkající se fosfino-ferrocenových sloučenin. Ve své práci se zaměřila na syntézu v literatuře nepříliš známých amidových a hydrazidových derivátů 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny. Nově připravené sloučeniny byly následně využity jako ligandy pro přípravu čtyř typů palladnatých a jednoho typu ruthenatých komplexů. V případě palladnatých komplexů byl kladen důraz na jejich využití jako katalyzátorů v reakcích aromatických acylchloridů a boronových kyselin. Reakce byly testovány v bifázovém systému toluen/voda. Naproti tomu, u připravených ruthenatých komplexů byla testována jejich protinádorová aktivita.

Lze konstatovat, že v rámci dizertační práce bylo připraveno velké množství nových fosfino-ferrocenových sloučenin. Připravené sloučeniny byly charakterizované pomocí multinukleární NMR spektroskopie v roztoku, IČ spektroskopie, hmotnostní spektrometrie (ESI-MS) a ve většině případů byla struktura nových sloučenin jednoznačně určena pomocí rentgenové difrakční analýzy na monokrystalickém materiálu.

Předložené dizertační práce má obvyklé členění kapitol. Teoretická část je rozdělena do několika podkapitol, nicméně převážná část se zabývá katalýzou a protirakovinnými účinky komplexů přechodných kovů. Postrádám zde větší důraz na

seznámení s tematikou fosfin-ferrocenových sloučenin. V práci samotné postrádám taktéž seznam publikací, který je však uveden na konci autoreferátu. Součástí předložené dizertační práce také není příloha sedmi publikovaných vědeckých prací.

K předkládané práci mám následující poznámky a otázky:

- V práci se vyskytuje relativně větší množství drobných nepřesností. Např. neustálé používání desetinné tečky; záměny výchozích sloučenin s produkty (viz. experimentální část str. 113 – 125, seznam zkratk); chybně nakreslený komplex KP1019 na str. 24; na str. 30 je uvedeno, že „ pro syntézu doposud nepopsaných močovin **12a-e**“ jedná se však o fosfino-ferrocenové sloučeniny; ve Schématu 3.15 (str. 62) jsou tři výchozí komplexy **Hdpf**, **4**, **13**, které vedou k syntéze dvou nových produktů **25f** a **25g**; v Tabulce 3.1 (str. 69) jsou chybně uvedené vzorce apod. Tyto drobné nepřesnosti však nesnižují kvalitu předložené práce.
- Domnívám se, že pro větší přehlednost, by bylo žádoucí v komplexních sloučeninách zakreslovat donor-akceptorové vazby pomocí šipek.
- Větší výhrady mám k diskuzi NMR spekter. V dizertaci se používá označení uhlíková, či fosforová spektra, místo tradičního označování ^{13}C či ^{31}P NMR spektra. V experimentální části jsou chemické posuny ^{13}C NMR spekter uváděny s přesností na dvě desetinná místa. Na str. 46 není uvedeno, o jaké spektrum se jedná (diskuze pod Schématem 3.11). Jsou zde také diskutovány signály NH a NH_2 skupin jako „široké singlety popřípadě triplet“ pro sloučeniny **14**, **14·HCl** a **15**. Ve sloučenině **14·HCl** je však také skupina NH_3^+ , která není diskutována. Na str. 49 se uvádí „...projevují intenzivním signálem šesti ekvivalentních vodíků dvou CH_3 skupin a typickým dubletem CH_2 skupiny“. Toto tvrzení však není v souladu s daty v experimentální části. Prosím o krátký komentář k přiřazení těchto signálů. Byla měřena VT-NMR spektra těchto sloučenin? Došlo k nějakým změnám v ^{31}P NMR spektrech při koordinaci volných fosfin-ferrocenových sloučenin na atomy Pd a Ru? Celkově v diskuzi NMR spekter postrádám snahu o srovnání nejdůležitějších NMR dat (např. pro NH funkční skupinu, ^{31}P NMR) v připravených sériích.

- V diskuzi rentgenových struktur nejsou údaje o diskutovaných vazebných úhlech a vzdálenostech. Také v těchto pasážích postrádám snahu o vzájemné srovnání nalezených vazebných délek a úhlů v připravených sériích či s obdobnými komplexy nalezenými v literatuře.
- Na str. 51 je diskutováno pořadí délek vazeb Pd-donor. Lze očekávat, že kovalentní vazba Pd-Cl bude kratší než kovalentní vazba Pd-C? V diskuzi by se spíše mělo objevit porovnání několika vazebných vzdáleností stejných atomů.
- Na str. 53 v diskuzi IČ spekter sloučenin **21** a **22** je uvedeno, že se zásadě neliší od spekter svých prekurzorů. Toto pozorování se celkem překvapující, vzhledem k faktu, že sloučeniny **21** a **22** ve své struktuře obsahují karbonylovou C=O skupinu vázanou na atom Pd.
- Jakým způsobem bylo dosaženo různých velikostí částic pro měření NLO? Jakým způsobem byla velikost určena?
- Jakým způsobem byl určen obsah počtu molekul rozpouštědel v připravených sloučeninách?
- Pro testování katalytické aktivity byly vybrány komplexy **18**, **19**, **20**, **25**, **26** a **27**. Byla testována rozpustnost těchto komplexů ve vodě? Byly provedeny nějaké pokusy o možné zvýšení rozpustnosti připravených sloučenin ve vodě?
- Z tabulky 3.1 je patrné, že komplex **25c** nevykazoval nejlepší výsledky katalýzy. Proč byl následně vybrán pro další testování při přípravě různě substituovaných substrátů?

I přes drobné nedostatky se jedná o velmi zdařilou a ucelenou práci. Na základě uvedených skutečností hodnotím předkládanou dizertační práci jako velmi dobrou a kvalitně zpracovanou. Posuzovaná práce má charakter původní vědecké práce a získané výsledky představují nový příspěvek k problematice z oblasti fosfino-ferrocenových sloučenin. Podíl autorky na získaných výsledcích a jejich prezentaci v odborných časopisech pokládám za výborný.

Na základě výše uvedených skutečností dizertantka splnila požadavky kladené na doktorské dizertační práce z hlediska kvalitativního i kvantitativního a práci RNDr. Hany Charvátové

doporučuji

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.