



## Oponentský posudek doktorské dizertační práce

Student: **Ing. Jan Turek**

Oponent: prof. RNDr. Radek Marek, Ph.D.

Téma dizertační práce: Koordinační sloučeniny stabilizované funkcionalizovanými 1,2,4-triazolovými *N*-heterocyklickými karbeny

Doktorská dizertační práce ing. Jana Turka se skládá z 57 stran textu, 7 stran literárních odkazů a 34 stran příloh obsahujících kopie 5 publikovaných nebo přijatých článků. Teoretická část shrnuje na 19 stranách literární poznatky ve využití *N*-heterocyklických karbenů pro přípravu komplexů přechodných kovů se zaměřením na rhodium, palladium a mincovní kovy. Výsledková a diskuzní část práce je stručným shrnutím výsledků popsaných v publikovaných člancích doplněných komentářem.

K předložené dizertační práci mám následující dotazy a komentáře:

- 1) O jaký typ d-orbitalu kovu se jedná u  $L \rightarrow M \pi$  donace popsané na str. 17, řádek 2?
- 2) Může dizertant vysvětlit, na co odkazuje ref. 50 ve třetí větě na str. 22? Exponenciální růst čeho? Citace 50 se týká prací z let 1960-1991.
- 3) Na str. 45, řádek 4-6 dizertant píše . . . „funkcionalizací donorovou aminoskupinou . . . dochází k větší míře stabilizace vazby (přenosu elektronové hustoty)“. Může dizertant diskutovat, jak souvisí „přenos elektronové hustoty“ se stabilitou vazby? Jaký v této souvislosti očekává „přenos elektronové hustoty“ u „stabilních“ kovalentních vazeb mezi atomy stejného typu, např. v molekule vodíku?
- 4) V souvislosti s předchozím dotazem: Jaký je podíl ostatních termů z EDA, když je v textu diskutován pouze orbitalový příspěvek.
- 5) Byla počítána skutečně volná energie, jak je uvedeno v poslední větě prvního odstavce na str. 55? Můžete popsat uvedený výpočet a diskutovat rozdíl mezi výpočtem formační energie, solvatační energie a volné energie?
- 6) Vzhledem k tomu, že je dizertant spoluautorem článku CEJ, 2014, 20, 734, žádám o komentář, proč byla k optimalizaci struktury  $[(NHC)MX]$  komplexů použita metoda MP2, která obecně poskytuje příliš krátké vazby kov-ligand (např. *J. Phys.*



*Chem.* **1995**, 102, 8474)? Je použita báze aug-cc-pVDZ dostatečná pro uvedené optimalizace? Byl proveden test konvergence báze?

- 7) Článek CEJ 2014, str. 92: Odpovídá vzájemná pozice (NHC)MX v dimerech a vizualizace NOCV-2 skutečně interakci  $M \cdots M$ ? Nejedná se spíše o interakci  $M \cdots \pi(M-HCN)$ ? Proším o komentář.
- 8) Neuvažoval uchazeč o sepsání dizertace v anglickém jazyce? Podle názoru oponenta by sepsání v angličtině výrazně přispělo v celkové kvalitě práce.
- 9) U seznamu konferenčních příspěvků na str. 98 postrádám uvedení alespoň roku konání akce a upřesnění, které příspěvky dizertant osobně prezentoval.

Závěr:

Dizertační práce ing. Turka obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny ve třech sděleních publikovaných v impaktovaných časopisech (*Organometallics*, *Chem. Eur. J.*), další dvě práce byly přijaty do tisku. U čtyř z uvedených prací je dizertant prvním autorem. Ing. Jan Turek podle mého názoru prokázal schopnost systematické vědecké práce, používal vhodné experimentální metodiky a ve spolupráci se skupinou prof. de Profta se pokusil podpořit či vysvětlit experimentální pozorování teoretickými výpočty.

#### Úroveň dizertační práce

- **odpovídá** požadavkům standardně kladeným na dizertační práce v uvedeném oboru

#### Dizertační práce doktoranda

- **prokazuje** jeho schopnost samostatné tvůrčí činnosti v oboru anorganická chemie

#### Dizertační práci k obhajobě

- **doporučuji**

V Brně dne 17.9.2014

Prof. Radek Marek  
Přírodovědecká Fakulta MU, Brno

## Recenzní posudek na disertační práci Ing. Jana Turka

Název práce:

**Koordinační sloučeniny stabilizované funkcionalizovanými 1,2,4-triazolovými N-heterocyklickými karbeny**

Místo vzniku disertace: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická  
Obor disertace: **Anorganická chemie**

Školitel: Prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

Recenzent: Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., Ústav chemie, PŘF MU, Brno

---

Disertační práce Ing. Jana Turka svými výsledky úspěšně navazuje na práci pardubické výzkumné skupiny, která se již delší dobu věnuje chemii těžších nepřechodných i přechodných kovů. Skupina soustředěná kolem prof. A. Růžičky, velmi plodná především v oblasti chemie organokovových cínu, má své výrazné vědeckovýzkumné výsledky i v oblasti koordinačních sloučenin mnoha dalších kovů.

Cílem této disertační práce bylo připravit nové N-heterocyklické karbenové (NHC) ligandy obsahující 1,2,4-triazolový motiv. Tyto sloučeniny mají zajímavé komplexotvorné vlastnosti, vzniklé koordinační sloučeniny mohou najít uplatnění při katalýze organických syntéz. To ostatně byl i jeden z cílů této disertační práce. Ukázalo se, nejzajímavější je NHC ligand, kdy jeden atomů dusíku, vázaných na karbenové centrum, je substituovaný alifatickou aminovou skupinou.

Studium struktury připravených komplexů s Rh(I) prokázalo, že může docházet buď k monododentátní nebo k bidentátní vazbě karbenového ligandu k atomu kovu. Všechny ligandy, připravené v rámci této disertace, byly dále využity pro přípravu palladnatých komplexů. Rentgenostrukturní analýzou komplexů s funkcionalizovaným ligandem byl, stejně jako v případě rhodných komplexů, potvrzen vznik silné intramolekulární koordinace aminoskupiny k centrálnímu atomu kovu a s ní spojený vznik sedmičlenného diazametacyklu.

V poslední části této práce byly studovány komplexy mědi, stříbra a zlata (zde pojmenováno jako mincovní kovy). V případě stříbrných sloučenin se prokázala značná variabilita vazebných stavů, pro stříbro typické, což vedlo ke vzniku neutrálních mono(karbenových) či bis(karbenových) komplexů, tak i iontového bis(karbenového) komplexu. Při detailnějším zkoumání strukturního uspořádání byl u mono(karbenových) komplexů všech tří mincovních kovů pozorován vznik dimerů spojených slabou metalofilní interakcí.

K identifikaci produktů reakcí byly využity klasické fyzikálně-chemické metody, a to multinukleární NMR a především rentgenová strukturní analýza.

Práce sama je v podstatě komentovaným výkladem získaných výsledků o objemu 53 stran, včetně seznamu literatury (116 citací), součástí práce jsou na konci práce v 5 přílohách kopie publikací, které se vztahují k tématu práce. Disertační práce je doplněna úctyhodným seznamem 13 publikovaných prací, výčtem příspěvků na zahraničních konferencích (celkem 20 příspěvků).

**Teoretická část práce** v souladu s tématem disertace věnována N-heterocyklickým karbenům obecně, metodám jejich funkcionalizace a jejich vlastnostem. Další část této práce je věnována přípravě komplexů Rh(I), Pd(II) a komplexům tzv. mincovních kovů – Ag(I), Au(I) a Cu(I).

V práci nelze nalézt tzv. **experimentální část** v klasickém slova smyslu, neboť o provedení experimentů si lze podrobně počíst v kopiích 5 publikací (v přílohách). Obecně lze shrnout, že popis jednotlivých syntéz, charakteristika připravených sloučenin pomocí adekvátních fyzikálně-chemických metod (zde především multinukleární NMR, rtg strukturní analýza) dostatečně podrobně charakterizuje postup práce na zadaném tématu a svědčí o cílevědomém a propracovaném přístupu disertanda a jeho školitele k syntézám. Charakterizace jednotlivých připravených sloučenin je dostatečná a věřím, že i reprodukovatelnost jednotlivých syntéz.

Poměrně obsáhlá je kapitola věnovaná diskusi výsledků a zamyšlení nad možnými mechanismy vzniku jednotlivých sloučenin. Diskuse výsledků, zvláště pak struktur, je vedena seriózně a poskytuje dodatek informací o molekulových strukturách komplexotvorných sloučenin či komplexů.

Použitá literatura je citována v hojném počtu velmi dobře, skýtá tak pro potenciální uživatele této disertace a případné pokračovatele slušný základ pro další studium.

Samotná práce je psána pěkným jazykem. Je prosta překlepů, vytknout lze snad jen psaní některých pojmů, např. aniont (str. 12 a 33) by měl být uváděn jako anion, nejednotnost v psaní názvů některých prvků (chlór vs. chlor – doporučuji se přiklonit k chloru) či sloučenin (fosfán vs. fosfan). Také není na několika místech správně užito znaménka pro % (např. na str. 28 by měla být mezi číselným údajem a znaménkem % mezera). Občas je v práci použit slang, např. spojení methylenové protony (str. 35, 2. odst.).

K práci nemám jinak žádné připomínky, protože je prostě ani nelze mít.

#### **Dotazy:**

1. Proč je v práci používán pojem „mincovní kovy“, když se téma práce elementárních těchto kovů, natož mincí, netýká.
2. Byla syntetizována řada sloučenin. Které z nich, případně další (typově), které ještě budou syntetizovány, mají největší perspektivu použití? (jako katalyzátory reakcí, apod.)

3. Je možná nějaká biologická aplikace připravených sloučenin?

**Závěrem** lze konstatovat, že Ing. Jan Turek předložil k obhajobě velmi solidní a obsáhlé dílo, k jehož vzniku bylo nutno vykonat mnoho poctivé práce. Výsledky syntéz a charakterizace nových sloučenin působí velmi přesvědčivě. Řada výsledků již byla publikována a prošla tudíž recenzním řízením. Práce svědčí o svědomitém a odpovědném přístupu disertanda k vědecké práci. Cíle práce tak byly splněny. Občasné drobnosti nijak nesnižují odbornou úroveň práce, a proto doporučuji práci k obhajobě. Po úspěšné obhajobě pak udělení titulu Ph.D.

V Brně 29. 8. 2014





**Oponentský posudek disertační práce**

**Autor:** Ing. Jan Turek  
**Školitel:** prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.  
**Název:** Koordinační sloučeniny stabilizované funkcionalizovanými 1,2,4-triazolovými N-heterocyklickými karbeny

Předložená disertační práce se zabývá syntézou a reaktivitou nových N-heterocyklických karbenových ligandů založených na derivátech 1,2,4-triazolů. Celkem byly připraveny tři nové ligandy, lišící se substitucí na základním skeletu, a tyto ligandy byly dále využity pro syntézu řady komplexů rhodia a palladia. Krystalografická analýza vzniklých komplexů prokázala značnou variabilitu vazebných možností nových ligandů v tuhém stavu, NMR experimenty pak ukázaly podobnou situaci v roztoku. Důležitou část disertační práce představuje studium katalytických vlastností nově připravených metalokomplexů, obzvláště v Suzuki-Myaura cross-couplingových reakcích.

Dizertační práce je napsána v českém jazyku a má z mého pohledu neobvyklou strukturu. První kapitola tvoří teoretická část (21 stránek), která nás zavádí do současného stavu techniky v oboru chemie N-heterocyklických karbenů. Kapitola se zabývá nejen možnostmi přípravy těchto látek, ale také jejich sterickými a elektronickými vlastnostmi, možnostmi přípravy různých metalokomplexů a jejich využití v katalýze.

Následující kapitola Výsledky a diskuze velmi kondenzovaným způsobem popisuje hlavní výsledky dizertace. Vzhledem k délce této kapitoly (24 stránek) lze tento text chápat spíše jako komentář k přiloženým publikacím, které tvoří závěrečnou část dizertace. Vezmeme-li v úvahu kvalitu časopisů, v nichž byly práce publikovány, je zřejmé, že práce pana Ing. Turka byla mezinárodní chemickou komunitou rozpoznána jako velmi závažná a důležitá.

Dizertační práce neobsahuje žádnou Experimentální část.

K práci samotné mám několik následujících připomínek a námětů do diskuze:

- Str. 21 „při hydrosilylaci nenasycených sloučenin jako jsou karbonyly, alkeny a alkyny...“ Karbonyly samozřejmě nejsou žádné sloučeniny a do zmíněného výčtu se nehodí.
- Str. 32 kvarternizace „2-chloro-2methylpropanem“ – správně „2-chlor-2-methylpropanem“.
- Na straně 40 se hovoří o „pravděpodobné konverzi trans izomeru na cis izomer“. Chybí tu ovšem jakékoliv podpurné důkazy včetně např. příslušného NMR spektra, které by tuto skutečnost ilustrovalo? Nedal by se zmíněný proces spíše vysvětlit vznikem různých atropoizomerů heteroaromatických ligandů *syn* versus *anti*?
- Na straně 41 se popisuje komplex B4c' (obrázek 7) jako *trans-anti*. Je to správně? Co je vůči čemu v postavení *anti*?
- Obrázek 8 ukazuje kinetický profil Suzuki-Myiaura cross-couplingu v různých rozpouštědlech. Působí až skoro humorně, že jako nejlepší rozpouštědlo byl vybrán EtOH, který na obrázku vůbec není?
- Strana 48: co je česky lepší? Hlava-pata nebo hlava-ocas?
- Moje nejzásadnější námitka ovšem míří trochu mimo autora disertační práce. Musím říci, že komentář k souhrnu publikací je více méně standardní formou habilitační práce, ovšem u prací disertačních jsem se s tím setkal poprvé. Jsem si jist, že na VŠCHT Praha by podobný typ



# VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

## Fakulta chemické technologie

### Ústav organické chemie

dizertace vůbec nebyl přijat k obhajobě. Je k tomu hned několik důvodů: (i) Z publikace málokdy vyplývá, co je prací jednoho konkrétního autora. (ii) Publikace obvykle nepíše ten jeden konkrétní autor (doktorand). Vzhledem k tomu, že je korespondujícím autorem obvykle vedoucí skupiny, lze předpokládat, že se na vzniku textu zásadním způsobem podílí, pokud to rovnou nenapíše sám. Klasická forma dizertace má tedy také ukázat schopnost autora psát vědecký text, pracovat s fakty, vyvozovat závěry z experimentálních dat a pod. (iii) Naprostá absence experimentální části je zarážející, až dosud jsem považoval tuto část za zásadně důležitou a neoddělitelnou součást dizertace. (iv) Dizertační práce obvykle obsahuje i výsledky negativní, tedy různé slepé a vedlejší cesty, které nevedly k požadovaným výsledkům. Tyto údaje se často do samotných publikací nedostanou a přitom představují velmi cennou informaci pro ostatní chemiky rozvíjející danou oblast (obvykle v rámci skupiny).

V této souvislosti tedy doporučuji všem zainteresovaným, aby zvážili možnost návratu ke klasické formě dizertační práce.

Přes uvedené připomínky mohu konstatovat, že autor odvedl velký kus práce a byla získána řada zajímavých výsledků. O jejich významu svědčí i fakt, že byly publikovány v několika prestižních vysoce impaktovaných časopisech.

Z výše uvedených důvodů **d o p o r u č u j i** podle § 47, odst. 4, zákona č. 111/1998 Sb. přijmout předloženou disertační práci pana Jana Turka k obhajobě jako podklad pro získání vědecké hodnosti **Ph.D.**

V Praze  
dne 15. září 2014

prof. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

Ústav organické chemie  
VŠCHT Praha  
Technická 5, 166 28  
Praha 6