

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Ondřeje Mrózka:

„Vliv intramolekulární koordinace na hapticitu indenylového ligandu“

Doktorská disertační práce Ing. Ondřeje Mrózka sestává se z 93 stran a je rozdělena na Úvod, Teoretickou část, Cíle práce, poněkud netradičně Diskusi a Závěr, a až pak Experimentální část a Literaturu. K disertační práci jsem obdržel kopie tří publikací.

V Teoretické části jsou stručně vysvětleny základní rozdíly mezi cyklopentadienylovým a indenylovým aniontem a okomentovány důsledky při vzniku, stabilitě a dynamickém chování kovových komplexů odvozených od těchto ligandů. Prvotním problémem je anelace benzenového jádra k cyklopentadienu, tedy problém organické chemie, který ale ve svých důsledcích zasahuje do anorganické chemie, když jsou připraveny deriváty obsahující kovy. Pozornost je zaměřena na možné změny hapticity a studium haptotropního přesmyku v případě indenylových sloučenin.

Cíle a záměry disertační práce jsou uvedené na stranách 40-41, kde jsou detailně specifikovány problémy a způsoby, jak je řešit jak z metodického tak experimentálního hlediska.

V kapitole Diskuse (str. 42 - 63) jsou nejprve stručně komentovány způsoby přípravy látek. Největší pozornost byla věnována postupně smíšeným allyl-indenylovým komplexům s molybdenem a wolframem, jejich protonace a následné reaktivity, a jejím možným koordinacím s dusíkem a sírou v postranním řetězci, dále pak souvislost se změnou hapticity indenylového kruhu. Charakterizace hapticity byla provedena zejména pomocí NMR spektroskopie v roztoku a pomocí rentgenostrukturní analýze v pevném stavu. Výsledky byly podpořeny kvantově-chemickými výpočty.

V Experimentální části (strany 66 – 87) je detailně popsána syntéza osmnácti nově připravených látek v inertní atmosféře argonu a jejich charakterizace s použitím elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, infračervené spektroskopie a NMR spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C a ^{19}F NMR), včetně dvourozměrných experimentů. Rentgenostrukturní analýzy byly provedeny u devíti látek. Výsledky jsou doplněny kvantově-chemickými výpočty.

Následuje Závěr a Literatura se 128 literárními odkazy.

Ing. Ondřej Mrózek v rámci své disertační práce připravil osmnáct nových sloučenin, které charakterizoval odpovídajícím a přesvědčivým způsobem, a výsledky patřičně prezentoval ve formě tří publikací, kde je vždy prvním autorem.

Disertační práce je sepsána poměrně stručně, ale to nelze považovat za nedostatek, protože všechny podstatné údaje jsou v jejím textu uvedeny a případné další informace lze získat v textech publikací.

Jak již bylo uvedeno, získané výsledky byly publikovány ve třech publikacích v prestižních mezinárodních časopisech, kde prošly důkladným recenzním řízením. K práci mám proto jen následující v podstatě formální připomínky a komentáře:

- 1) Str. 11, ř. 11: Formulace, že něco „zvyšuje rychlostní konstantu“ není šťastná, protože ve skutečnosti se zvyšuje reakční rychlost, která je rychlostní konstantou charakterizovaná.
- 2) Str. 11, Schéma 1: Není uvedeno činidlo poskytující skupinu $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$, případně zdroj dalšího karbonylu.
- 3) Str., 29, Schéma 11: Místo jednoho fenylu by ve schématu v dolním řádku velmi pravděpodobně měla zůstat methylová skupina.
- 4) Strana 34, Schéma 14: Má být velmi pravděpodobně uveden pNakol nikoliv pYnakol.
- 5) Strana 50, Schéma 22: Koordinace dusíku by se dala dobře prokázat pomocí ^{15}N chemických posunů v roztoku, kdy u aromatických látek by tato změna měla být okolo 100 ppm.
- 6) Kapitola 3.3: Jako protonační činidlo byl použit HBF_4 , protonace je naznačena kladným nábojem, ale postrádám nebo jsem přehlídl pozici kyselého protonu ve vzorcích vzniklého kationtu.
- 7) Kapitola 5.5: ^1H a ^{13}C NMR data včetně přiřazení jsou publikována v textu u každé jednotlivé sloučeniny, což je forma preferována editory odborných časopisů. Domnívám se, že mnohem úspornější formou prezentace NMR výsledků je uvést je v Tabulkách, kdy dojde k úspoře místa, protože není třeba opakovaně uvádět přiřazení, a bonusem je, že na první pohled je vidět změny v chemických posunech v důsledku změny struktury, které není třeba zdlouhavě vyhledávat. V tomto případě bych se nebránil duplicitě prezentovaných výsledků.
- 8) Str. 92: Celkem zábavná je citace v literárním odkazu 100.

Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které již byly zveřejněny ve dvou publikacích v Dalton Trans. (jedna z nich je v tisku) a jedné v Eur. J. Inorg. Chem., tedy ve velmi kvalitních a respektovaných mezinárodních odborných časopisech. Ing. Ondřej Mrózek tak prokázal schopnost samostatné vědecké práce a splnil cíle a záměry disertační práce výtýčené na stranách 40-41.

Na základě výše uvedených skutečností jsem přesvědčen, že disertant vyhověl požadavkům kladeným na doktorské disertační práce. Proto práci Ing. Ondřeje Mrózka

d o p o r u č u j i

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



Prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.
Výzkumný ústav organických syntéz a.s.
Rybitví 296
533 54 Rybitví

V Pardubicích 23.8.2019

Posudek oponenta na doktorskou práci Ing. Ondřeje Mrózka

Doktorská práce Ing. Mrózka s názvem „Vliv intramolekulární koordinace na hapticitu indenylového ligandu“ se zabývá velmi zajímavou oblastí vlivu navázání různých funkčních skupin s donorovými atomy na vybraný ligand (konkrétně inden) na strukturu následně syntetizovaných koordinačních sloučenin molybdenu a wolframu, respektive na způsob vázání těchto kovů k vybranému substituovanému indenylovému ligandu.

Ing. Mrózek v teoretické části své doktorské práce zpracoval literární rešerši zaměřenou na tematiku syntézu indenylových koordinačních sloučenin s přechodnými kovy a jejich použití v organické syntéze, kde zmiňuje publikované příklady vlivu některých na indenový skelet vázaných funkčních skupin s donorovými atomy na strukturu následně syntetizovaných komplexů molybdenu a wolframu, všímá si především účinku různých činidel na změnu hapticity vazby indenyl-kov.

V praktické části práce Ing. Mrózek úspěšně syntetizoval jak deriváty indenu se 3 různými funkčními skupinami s vázanými donorovými atomy, tak následně z nich i příslušné indenylové komplexy molybdenu a wolframu a tyto koordinační sloučeniny charakterizoval pomocí multinukleární NMR a IČ spektroskopie, dále pak s pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Následně Ing. Mrózek studoval reakci HBF_4 s připravenými koordinačními sloučeninami, kdy vznikaly příslušné tetrafluoroboritany, přičemž v závislosti na druhu heterocyklu vázaného na skeletu substituovaného indenylu dochází nebo nedochází k interakci mezi donorovým atomem a přechodným kovem. Vznikající tetrafluoroboritany koordinačních sloučenin molybdenu a wolframu Ing. Mrózek úspěšně separoval a následně charakterizoval.

Ing. Mrózek dále studoval reaktivitu tetrafluoroboritanů těchto propenových komplexů molybdenu a wolframu, přičemž prokázal změnu hapticity u některých vznikajících produktů z původních η^5 -indenylových koordinačních sloučenin Mo a W na η^3 -indenylové. Ing. Mrózek následně prokázal, že připravené η^3 -indenylové komplexy Mo a W jsou velmi stabilní bez tendence vratné přeměny na příslušné η^5 -indenylové sloučeniny. Jejich stabilitu Ing. Mrózek vysvětlil s využitím kvantově-chemických výpočtů.

K formální stránce předložené práce bych měl několik připomínek:

1. Pro čtenáře, který není odborníkem v Ing. Mrózkem studované oblasti je někdy složité se orientovat v textu, např. ve Schématu 1, str.11, inkorporuje karbonylové skupina do vazby $\text{CH}_3\text{-Mo}$ bez zjevného zdroje tohoto karbonylu. Pokud tato reakce nějak souvisí s mechanismem uvedeným ve Schématu 4, pak ve schématu 1 chybí podstatná informace o reakci se stlačeným oxidem uhelnatým.
2. V reakčním schématu 11, str.29 druhá reakce, došlo k neobvyklé přeměně methylskupiny na fenyl bez bližšího komentáře této zajímavé přeměny.
3. Str. 35, 1. odstavec, jedná se o překlep nebo o transmutaci kovu (Ir-komplex na Co-komplex)?

4. Na str. 47 se autor odkazuje na interakci S → Mo znázorněnou údajně ve Schématu 21, ale v tomto schématu uváděné sloučeniny neobsahují ve své struktuře atom síry.
5. Na str. 49 podobně odkaz na jiné schéma (21 místo 22).

Tyto formální nedostatky však nesnižují odbornou úroveň předložené práce (spíš jen komplikují život nešťastnému čtenáři, který slíbil vypracování posudku).

Na základě v práci předložených výsledků bych měl dotaz:

Ve své práci srovnáváte reaktivitu koordinačních sloučenin Mo a W, které byly připraveny z výchozích substituovaných indenů **1-3**, kde jsou na inden navázány chinolin a methylthiofen. Tyto heterocykly se však kromě velkých rozdílů ve sterických vlastnostech značně liší i svou reaktivitou.

Neuvažovali jste možnost (nebo nezkoušeli jste) syntetizovat sloučeniny indenu s vázaným benzothiofenovým (případně benzofuranovým) skeletem, které by si z hlediska struktury byly více podobné s připravenými sloučeninami **2** a **3** (nebo naopak místo methylchinolinu vázaného v **2** navázat methylpyridin a připravit tak ligand strukturně více podobný ligandu **1**), čímž by se potlačil vliv sterických efektů a více projevil elektronový efekt použitých donorových atomů, aby bylo možné lépe donorové efekty N, S (případně O) srovnat?

Předloženou práci doporučuji k obhajobě.

Doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.



Oponentský posudek na disertační práci

Disertand: Ing. Ondřej Mrózek
Téma práce: Vliv intramolekulární koordinace na hapticitu indenylového ligandu
Pracoviště: Katedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice

Vedoucí práce: prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.
Oponent: Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., PŘF MU, Ústav chemie

Předložená disertační práce ing. Ondřeje Mrózka, vypracovaná na Katedře obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice, je součástí rozsáhlého výzkumu, který je, v souladu se zaměřením pracoviště, směřován do oblasti metallocenových derivátů, které mohou být potenciálně využity pro chemickou katalýzu. Práce je zaměřena na studium indenylových komplexů molybdenu a wolframu, které obsahují intramolekulární koordinaci.

Interakcí těchto kovů s 1-(chino-8-yl)indenyllovým ligandem se podařilo připravit stabilizované η^2 -propenové komplexy. Tyto komplexy byly úspěšně izolovány a plně charakterizovány. Další studium reakcí těchto sloučenin (substituce propenu v nich) vedlo nejen k substitučním derivátům a zároveň byl při použití vybraných monodentálních ligandů, indukován $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ haptotropní přesmyk. Taktó nově vzniklé sloučeniny byly charakterizovány pomocí multinukleární NMR a podpořeny kvantově-chemickými výpočty.

Téma této práce rozhodně patří do okruhu témat vysoce aktuálních, nejen z hlediska teoretického, ale především praktického, neboť tyto sloučeniny mohou nalézt uplatnění v chemické syntéze jako katalyzátory.

Cíle práce byly formulovány do několika bodů, které zahrnovaly jednak vypracování literární rešerše na téma indenylový efekt a použití indenylových sloučenin v organické syntéze. Na základě zhodnocení literárních dat pak byly připraveny a charakterizovány organokovové sloučeniny Mo a W, které obsahují indenylový ligand substituovaný různými donorovými atomy. Tyto sloučeniny pak bylo nutné charakterizovat pomocí infračervené a multinukleární NMR spektroskopie, případně rentgenové difrakční analýzy a popsat vliv intramolekulární interakce na hapticitu indenylu. V případě užitečnosti popsat energeticky profil haptotropního přesmyku pomocí kvantově-chemických výpočtů (DFT/B3LYP).

Syntézní strategie byla pořízena konečnému cíli. Zahrnovala přípravu od výchozích prekurzorů až po žádané produkty. Celkem bylo připraveno 18 nových sloučenin Mo a W, které byly dostatečně a průkazně charakterizovány zmíněnými fyzikálně-chemickými metodami.

Disertační práce je členěna v podstatě klasicky. Má 93 stran, včetně úvodních partií a seznamu literatury. Text je patřičně doprovázen na příslušných místech kvalitními schématy, grafy a obrázky, je připojen užitečný seznam zkratk. Počet citovaných prací (128) dostatečně dokumentuje teoretickou přípravu disertanda a podporu jeho vlastních experimentálních výsledků.

Teoretická část práce se podrobně věnuje popisu struktury a vlastností samotného indenylového ligandu, pojmu hapticita, indenylovým komplexům řady kovových prvků a

jejich reaktivitě. Je zřejmé, že disertand touto podrobnou rešerší a jejím kvalifikovaným zhodnocením dospěl k adekvátním závěrům, které pak mohly být využity v praktické části.

Experimentální část obsahuje popis toho, jaké materiály, syntézní postupy a metody identifikace produktů reakcí byly použity. Nejobsáhlejší v disertační práci je kapitola věnovaná výsledům a diskusi. Tato kapitola je poněkud méně tradičně zařazena před informace o přípravě jednotlivých sloučenin a metodám jejich identifikace a charakterizace.

Jednotlivé syntézy jsou popsány dostatečně podrobně, trochu na závadu čtivosti je časté použití chemického slangu, zvláště v kapitole věnované syntézám jednotlivých sloučenin (např. že roztok byl zchlazen, rozpouštědla nasušena, apod.) Charakterizace sloučenin (elementární analýza, NMR, IR, rtg. strukturní analýza, aj.) je doložena pouze číselnými daty (časopisecký styl). Domnívám se, že pro účely této práce by bylo pro všechny čtenáře užitečnější uvádět místo pouhých čísel také přehledné obrázky spekter.

Diskuse k jednotlivým experimentálním výsledkům je vedena logicky a věcně a dokumentuje schopnost disertanda nejen manuálně pracovat v chemické laboratoři, ale i jeho dovednost výsledky kriticky utřídit, zhodnotit, vyvodit odpovídající závěry a nakonec také publikovat, o čemž svědčí dodatečně dodaný seznam publikací. Tři z nich souvisí s tématem této disertační práce a ing. Mrózek je v nich prvním autorem, zcela nepochybně byly podrobeny recenznímu řízení Kromě těchto prací se disertand podílel i na jiných výzkumných tématech pracoviště – je spoluautorem dalších 5 publikací. Rovněž účast na odborných setkáních svědčí o tom, že ing. Mrózek je schopen své výsledky adekvátně prezentovat.

Pokud jde o práci samotnou – je psána poněkud hutně, celkem dobrým jazykem. V textu se však vyskytují celkem zbytečné formální chyby (i hrubé), které nemá smysl vypočítávat. Jde o překlepy či chybějící nebo přehozená písmena, chybějící nebo naopak nadbývající čárky (což je s podivem, protože v podobných jiných situacích je interpunkce správně – jde o nedůslednost), občas se tato nedůslednost projevuje i v chemických názvech – ethyl-ethyl, kationt, aniont, Markovnikovský produkt bych napsal s malým raději jako markovnikovský, sušící systém – správně sušící systém, dělicí nálevka, nikoliv dělicí, pokud vyjadřujeme koncentraci v %, pak je třeba symbol procent uvádět hned za číselný údaj (např. 30% se pak čte jako 30ti procentní), údaj o objemu je někdy uváděn jako mL, jindy jako ml, doporučuji cm^{-3} . Anilín a jeho obdoby, chinolín v chemických názvech nutno psát jako anilin, chinolin.

Také bych doporučovat příště, aby jednoduché předložky s, z, v, apod. nebyly osamoceny na konci řádku, ale byly převedeny na další řádek společně s podstatným jménem, podobně by tomu mělo být i u rovnic a vztahů. Slang se projevuje i ve formulacích jako např. koordinované acetonitrily (správně molekuly acetonitrilu), další příklad vyplývá z formulace „snížení elektronové hustoty na centrálním kovu“, správně na atomu kovu (str. 37).

K práci mám následující poznámky a připomínky, z nichž některé si zaslouží vysvětlení při obhajobě:

- Str. 13 – s tvrzením, že cyklopentadienyl je organokovovým ligandem bych příliš nesouhlasil.
- Str. 20 – se zařazením sloučenin typu $\text{P}(\text{OR})_3$ mezi fosfiny nesouhlasím. Prosím uvést na pravou míru.
- Str. 37 – „kde $\text{N}^{\text{N}}\text{L}$ je bidentátně vázaný N,N -chelát“, zřejmě mělo jít o ligand.

- Str. 62 a i jinde – kcal/mol bych doporučil uvádět v jednotkách SI, i když je zřejmé, že jde o přepis z originální literatury
- Str. 62 – věta „Acetonitril má obecně slabé koordinační vlastnosti a v roztoku může docházet k jeho náhradě za další molekulu CH_3CN “ asi nerozumím.
- Str. 74 – „Matečný louh byl oddekantován“, řekl bych, že matečný louh se např. odlévá, dekantace se týká pevné fáze.
- Elementární analýza – nejsou uvedeny podrobnosti o stanovení, nikde jsem nenašel údaje o analýze na obsah kovu (Mo, W)
- Str. 77- občas se něco rekrystaluje ze směsi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ – asi by bylo užitečné uvést, v jakém poměru byla rozpouštědla smíchána.
- Mohl by ing. Mrózek konkrétněji nastínit možnosti využití jím připravených sloučenin?

Závěrem tohoto posudku lze konstatovat, že ing. Mrózek prokázal schopnost pracovat samostatně i ve výzkumném týmu na vědeckém problému. Zcela nepochybně byl platným členem výzkumného týmu. Drobné, vesměs formální, chyby v disertaci nejsou závažného charakteru a nikterak nesnižují odbornou kvalitu práce. Disertand dokázal touto svou prací i publikacemi, že dokáže experimentální poznatky utřídit a zpracovat do publikační podoby. Počet publikovaných prací považuji dostatečný.

Práci doporučuji k obhajobě. Po jejím úspěšném průběhu pak udělit titul Ph.D.



Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.

V Letonicích dne 26. 8. 2019