

OPONETSKÝ POSUDEK

na disertační práci pana Ing. Michala Amana

Organokovové deriváty 1,8-dibromonaftalenu

Předložená disertační práce se zabývá studiem syntézy a charakterizace nových derivátů 1,8-dibromonaftalenu. Tyto sloučeniny jsou zamýšleny jako nové příklady frustrovaných Lewisových párů (FLP) založených na vybraných dvojicích vhodných substituentů umístěných v *peri* pozicích naftalenového skeletu. Cílem práce je připravit nové sloučeniny s prvky 13. (B, Al – Lewisovy kyseliny, LK), 14. (Sn, Pb) a 15. (P – Lewisovy baze, LB) skupiny, které by vykazovaly charakter Lewisovké kyseliny nebo baze. Prvky 14. skupiny v oxidačním stavu E^{2+} (tetryleny) jsou známy svým LK chováním, ale díky volnému elektronovému páru by se měly chovat i jako LB, což zatím nebylo pozorováno. V oxidačním stavu E^{4+} se chovají jako LK. Příprava takovýchto látek je intenzivně studovanou oblastí. Velký význam syntézy aktivních FLP vyplývá ze zájmu o náhradu přechodných kovů v katalyzátorech pro transformaci malých molekul a organických sloučenin. Téma předložené disertace tedy velmi aktuální a dobře zapadá do všeobecné snahy vyvinout vysoce aktivní, levné a bezpečné katalyzátory.

Disertační práce je napsána v češtině na 120 stranách hlavního textu a obsahuje dalších pět příloh formou publikací autora. **Úvod** podává definici FLP a jejich dělení. **Teoretická část** na 32 stranách rešerše na téma FLP obsáhla širokou paletu příkladů různých typů FLP od původních sloučenin B-P, přes těžší prvky 13. skupiny a lehčí a těžší prvky 14. skupiny, až po příklady FLP obsahující vzácné zeminy a těžké přechodné kovy Au-Pt. Autor popsal základní typy reakcí FLP s malými molekulami (H_2 , HCl, CO_2 , CS_2 , SO_2 , N_2O) a také s organickými substráty (alkeny, alkyny, aldehydy, azidy, cyklickými molekulami). Celkově provedená rešerše dává dobrý přehled o struktuře a chemické reaktivitě FLP a jejich aplikacích.

Poznámky k teoretické části:

Drobné překlepy a chyby byly označeny přímo v kopii disertační práce.

Str. 14, 16: Pojem aktivovaný komplex je rezervován v kinetice pro nezachytitelný stav, což není případ sloučeniny 7. Hydrogenace alkenů musí poskytnout alkan 8, ne alkyn.

Str. 15, 40: Mes = 2,4,6,- $Me_3C_6H_2$ (správně je na str. 76).

Str. 17: Alkyn ve Schématu 6 a 7 by měl být nakreslen lineární.

Str. 17, 26: Zkratka Ph je rezervována pro fenyl, nelze použít pro fenylen C_6H_4 .

Str. 18: Lze molekulu 24 považovat za derivát kyseliny uhlíčitě?

Str. 19, 21: Zaměňování pojmů inter- a intramolekulární FLP: 31, 22 a 2.

Str. 20: Molekula 39 tvoří enantiomery (S^*), zatímco 40 diastereomery ($S^* + C^*$).

Str. 23: Přebytný atom P ve vzorci 60 a 62?

Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta

Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Česká republika

T: +420 549 49 1410, E: info@sci.muni.cz, www.sci.muni.cz

Bankovní spojení: KB Brno-město, ČÚ: 85636621/0100, IČ: 00216224, DIČ: CZ00216224

V odpovědi, prosím, uvádějte naše číslo jednací.

Str. 26: Název **82** obsahuje N,N-dimethyl, ale ve vzorci je Mes?

Str. 29, 31: V aniontech **91** a **101** je uváděna vazba s vodíkovým můstkem, lépe s můstkovým atomem H.

Str. 30: Asi lépe Lewisovsky kyselý atom In.

Str. 33: Skupiny C_2F_5 jsou pentafluoroethylové, ne ethylenové skupiny ve sloučeninách **112-115**.

Str. 36: Sloučenina **131** tvoří dva enantiomery, ne diastereomery.

Str. 39: Dochází při adici **147** a **148** ke vzniku rozdílných izomerů hlava-hlava **156** a hlava-ocas **157**?

Z teoretické části vyplývají cíle práce shrnuté na dvou stranách. Kapitola **Cíle a záměry** vytyčuje tři oblasti výzkumu: syntézu nových FLP na skeletu 1,8-dibromonaftalenu se zavedením skupin fungujících jak LB (PR_2) a LK (BR_2) v blízkých *peri* pozicích 1 a 8. Speciální skupinou jsou teryleny Sn a Pb s ligandem 2,6- $(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$, jehož funkce je zaplnit volné p orbitaly na atomu kovu. Dále mají být prozkoumány reakce s malými molekulami k ověření FLP reaktivity. Následně mají být připravené sloučeniny použity v reakcích s komplexy přechodných kovů, kde mohou sloužit jako bidentátní ligandy.

Experimentální část v oblasti syntézy představuje popis přípravy a charakterizační údaje pro 27 sloučenin, 21 z nich bylo charakterizováno rentgenovou strukturální analýzou. Další důležitou použitou technikou byla multinukleární NMR spektroskopie, v případě komplexů karbonylů IČ spektroskopie a cyklická voltametrie.

Poznámky k experimentální části:

Všechny popisky obrázků molekulových struktur jsou uvedeny jako Rentgenová struktura... Toto je příklad laboratorního slangu, který by se do disertace neměl dostat.

Str. 49: Pojem degasování/degasace by měl být nahrazen slovem odplynění.

Str. 54: Chybí závorka) ve vzorci sloučeniny **2**.

Str. 69: Krystalografické výsledky rozděleny do mnoha tabulek, stačila by jedna, ale s více daty.

Dále následuje obsáhlá kapitola **Diskuze** s výsledkovou částí. Kapitola podává optimalizovaný návod na přípravu výchozích látek, tetrylenů $LSnCl$, $LPbCl$. Dalším krokem byla příprava a charakterizace sloučenin 1-Br-8-Y-naftalenů s elektrodeficitními skupinami $Y = B, Al$ a elektrodonorními skupinami P, Sn. Tyto látky byly dále použity v reakcích cílených na přidání druhé skupiny na naftalenový skelet. Koordinace sousedních LK a LB skupin byla prokázána pouze u B-Sn, slabá u B-Pb. Sloučenina **5** je prvním B-Sn koordinovaným stannylenem. Přídavek BH_3 byl proveden s cílem vyvážit z koordinace NMe_2 skupiny. Přídavek BH_3 k **6** bez Sn-P koordinace vedl ke vzniku **11** se zesílenou Sn-P koordinací. Charakterizace elektronového obsahu atomů kovů pomocí CV ukázala na snadnou oxidaci Sn(II) ve sloučenině **6**. Oxidace Sn(II) na Sn(IV) byla realizována pomocí reagentu se zdrojem síry.

Protože reakce připravených sloučenin s malými molekulami H_2 , CO_2 a dimethyl acetylendokarbonylát nevedly k úspěchu, byla sloučenina **6** (Sn-P) vybrána jako nejvhodnější reagent pro reakce s karbonyly přechodných kovů. V těchto reakcích byl zjištěn

jiný mechanismus, než byl dříve publikován pro podobné reakce. Jako první se koordinuje atom Sn a tvoří se monojaderný karbonylový fragment. Byla připravena první sloučenina **14** s koordinací Sn-Mn, dále první sloučenina **15** s koordinací Sn-Co a zároveň první SQPY koordinace Co v tomto typu molekul. Dále byly studovány reakce **6** s halogenidy kovů Fe, Ru(II, III), X = Cl, I. Molekula **6** funguje jako κ^2 -Sn,P-koordinující bidentátní ligand ale i Sn(II) se může oxidovat na Sn(IV) v reakci s Ru(III). Bylo zjištěno, že neprobíhá předpokládaná inserce Sn,P do vazby M-X. Reakce **6** s komplexy Ir a Rh probíhají jako transmetalace za eliminace stannyleny LSnCl a vzniku vazeb kov-naftalen, přičemž LSnCl se zpětně koordinuje na centrální atom kovu. Také reakce **6** s MCl_2 , M = Pt, Pd probíhají s eliminací LSnCl a vzniku komplexů *cis*-M(naftalen)₂. Reakce **6** s $PdCl_2(CH_3CN)_2$ probíhá jako transmetalace, zatímco v reakci s $PtCl_2(SEt_2)_2$ se **6** chová jako κ^2 -Sn,P-koordinující bidentátní ligand. Při studiu katalýzy oxidace benzylaminu sloučeninami Ru se ukázal komplex **19** jako nejaktivnější.

Poznámky k výsledkové části:

Str. 73,74: Výtěžek 67% sloučeniny **2** svědčí o jiném zdroji O₂ než nečistoty v rozpouštědle.

Str. 76: Tvary koordinačních polyedrů by bylo možno lépe popisovat pomocí parametrů v programu Shape.

Str. 77: Chybí Sn ve vzorci (o-C₆H₄CH₂PPh₂)₂SnW(CO)₅.

Str. 87: Oktaedr nemůže mít ekvatoriální a axiální pozice.

Str. 89: Chybí Co ve vzorci [(LBi)₂Co(CO)₃]⁺.

Str. 94: Schéma 69 – kde je kladný náboj?

Str. 99: Výrok...Molekulová struktura prokázala existenci sloučeniny...by se měl přeformulovat.

Str. 105:katalyzátor s ruthenium....? Ve vzorci [Et₃NH]₂[Ru(dipic)Cl₃] chybí 2.

Str. 107: Chybí závorka v popisu osy y v obrázku 28, 29.

Literatura

Str. 113: Ve jménu autora Fröhlich je chybný znak.

Str. 115: V odkazu 43c je chybně uvedená počáteční strana.

K výsledkům této disertační práce mám následující **dotazy**:

- Jak by se přítomnost chirálního atomu S* v molekule **131** projevila v NMR spektrech? V příslušné práci je publikován jeden singlet pro CH₃ *t*-butylových skupin.
- Jak by šlo rozlišit enantiomery a diastereomery pomocí NMR spektroskopie?
- Jak by bylo možno experimentálně nebo teoreticky porovnat relativní stupeň Lewisovské kyselosti a bazicity připravených sloučenin.
- Existuje interakce mezi Br a Al centrem ve sloučenině **2**?
- Bylo by možno přisoudit skalární interakční konstanty *J*(Sn-P) čtyřvazebné interakci díky vazbám s vysokým s-charakterem?

Shrnutí a celkové hodnocení

Předložená disertační práce se zabývá velice aktuální a důležitou oblastí designu, syntézy a charakterizace nových FLP sloučenin. Složitost studovaných systémů vyžadovala použití celé řady dostupných fyzikálně-chemických technik. Autor tyto metody použil účelně a správně

interpretoval výsledky svých měření. Prokázal, že je schopen zpracovat dané téma do uceleného souboru originálních výsledků. Předložená práce vyústila do pěti zveřejněných publikací v impaktovaných časopisech, z toho čtyř prvoautorských. Práce je psána srozumitelným jazykem a po formální stránce obsahuje jen malý počet drobných chyb a překlepů, které jsem označil přímo v textu. Z hlediska grafického zpracování je práce vypracována pěkně. Barevné obrázky a schémata účinně předávají informaci čtenáři.

Na závěr konstatuji, že doktorand vykonal velké množství experimentální práce a předvedl své vědecké a tvůrčí schopnosti na požadované úrovni. Předložená práce splňuje všechny požadavky kladené na kvalitu a rozsah disertační práce, a proto ji **doporučuji k obhajobě**.

.....

prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
Masarykova univerzita
Přírodovědecká fakulta
Ústav chemie
e-mail: jpinkas@chemi.muni.cz