



Pardubice 15.5.2024

Posudek diplomové práce „Reaktivita *N*-pyrazolylferrocenu a jeho derivátů“.

Autor práce: Bc. Monika Pascucci

Oponent diplomové práce: prof. Ing. Aleš Imramovský, Ph.D.

Předložená diplomová práce je zpracována na 70ti číslovaných stranách a je klasicky členěna. V teoretické části práce se autorka stručně věnuje základním pojmům, ať už se jedná o popis metallace, ortho-metallace, jako jedné z jejích variant. Dále se věnuje metallaci ferrocenu, jeho ortho-lithiaci a také důležitému efektu ortho-metallací ferrocenu a tím je vznik polohových izomerů. Dostatečnou pozornost věnuje autorka také dalším příkladům metallace, vždy jsou uvedeny odpovídající příklady, které jsou také vhodným způsobem citovány.

Experimentální část popisuje syntézu výchozích sloučenin pro ortho-metallace *N*-pyrazolylferrocenu jako meziprojektu pro přímou ortho-metallaci, jeho ortho-lithiovaný analog (vhodný pro reakci s elektrofilním činidlem) a z něho difenyl fosfinový meziprojekt pro syntézu dalších komplexů přechodných kovů VI.B skupiny nebo halogenidů Pd a 12. skupiny. Popsány jsou příklady přímé metallace, ortho-lithiace, reakce tohoto meziprojektu a také reakce vycházející z fosfinového intermediátu, jehož redox reakcí byly připraveny navíc i sloučeniny odvozené od kyslíku, síry a selenu. Experimentální část je sepsána velmi pečlivě a připravené sloučeniny jsou odpovídajícím způsobem charakterizovány.

Kapitola 4 Diskuze a výsledky shrnuje provedené experimenty a věcně komentuje výsledky jednotlivých pokusů a získaných analýz. Komentovány jsou také výsledky scXRD analýzy téměř pro všechny připravené sloučeniny. Vhodně jsou také diskutovány experimenty nukleární magnetické rezonance pro diastereoizomery připravených sloučenin a přítomnost diastereotopických signálů ve vybraných spektrech.

Závěr práce shrnuje provedené experimenty, případnou optimalizaci přípravy klíčových meziprojektů a následné ověření jejich reaktivity s vybranými sloučeninami.

Hodnocená diplomová práce je kompaktním dílem shrnujícím teoretickou a experimentální činnost diplomantky. K práci bych měl několik dotazů/komentářů:

- Proč je v teoretické části práce uveden jako název kapitoly 2.3.1 Cyklopalladace a dále 2.3.3 Manganace atd. nebylo by vhodné uvést např. Cyklomanganace? Nebylo by vhodné sjednotit využívanou předponu „cyklø“ nebo se jedná o používané termíny?
- V Experimentální části práce by bromovaný analog ferrocenu měl být nazván jako bromferrocen, nikoliv bromoferrocen (nevhodný překlad z angl. Bromoferrocene).

- V Experimentální části práce kapitole 3.3 bych uvítal Schéma syntézy *N*-pyrazolyferrocenu (1), který je klíčovým meziproduktem diplomové práce. Nebo je záměr jeho neuvedení?
- Písmeno „N“ by mělo být v názvu chemické sloučeniny psáno italikem.
- K popsaným experimentům mám jen drobné dotazy typu proč je u sloučeniny (2) uvedena teplota reakční směsi 65 °C, která je zároveň teplotou varu methanolu (použitého rozpouštědla). Znamená to, že směs byla refluxována? Nebo udržována při uvedené teplotě s požadavkem na minimální odpar? Benzen je ze zdravotního hlediska nebezpečným rozpouštědlem nebylo uvažováno při optimalizaci syntézy o jeho náhradě?
- UV-Vis charakterizace připravených sloučenin by měla být zapsána více přehledně. V charakterizaci není uveden extinkční koeficient ale pouze jeho logaritmus. Navrhoval bych zápis [DCM, λ_{\max} , $\log \epsilon$ ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)] Pokud má sloučenina dvě maxima bylo by vhodné, kdyby to bylo zapsáno v jedné charakterizaci UV-Vis (viz. Nevhodný zápis u sloučeniny 2).
- U přípravy sloučeniny 5 je napsáno, že bylo krystalováno z horkého hexanu (z definice krystalizace je zde slovo „horkého“ nadbytečné).
- U přípravy sloučeniny 6 bych volil obrácený postup nejprve sloupcovou chromatografií a následně krystalizací. Dovedu si však představit odůvodnění právě pro toto experimentální uspořádání. To by si však vyžádalo další komentář v postupu, nebo komentáři výsledků.
- Pokuste se navrhnout české slovo pro vámi použitý pojem „disorderována“ na straně 50.
- Velmi se mi líbí stručný komentář k chiralitě zkoumaných sloučenin, zároveň bych se chtěl zeptat jestli opravdu při syntéze sloučeniny 1a vzniká racemická směs tzn. poměr enantiomerů je 1:1, nebo jestli nemůže být poměr pozměněn už v této fázi, případně jestli je to skutečně záležitostí až dalších reakcí (ideální by byl experimentální důkaz).

Diplomovou práci Bc. Moniky Pascucci hodnotím velmi pozitivně. Autorka práce prokázala, že je schopna pracovat s literárními zdroji a orientovat se v odborné literatuře, dále je schopna velmi kvalitně popsat jednotlivé experimenty. Pozitivně hodnotím množství připravených sloučenin a jejich charakterizaci dále pak vyhodnocení provedených experimentů. Z výše uvedeného je zřejmé, že dotazy/komentáře k diplomové práci jsou formálního charakteru a nijak nesnižují její kvalitu.

Diplomová práce také splnila vytčené cíle a tímto ji doporučuji k obhajobě a hodnotím ji

známkou. **A**

prof. Ing. Aleš Imramovský, Ph.D.

Oddělení Technologie organických látek
Ústav organické chemie a technologie, FChT, Univerzita Pardubice