

# Oponentský posudek diplomové práce

## Syntéza a reaktivita $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů

Autor práce: Bc. Ondřej Moždiak

Předložená diplomová práce se zabývá syntézou, reaktivitou a možnostmi využití  $\eta^6$ -koordinovaných komplexů ruthenia. Práce je členěná do pěti hlavních kapitol.

Kapitola Úvod čtenáře upoutá zajímavými informacemi o rutheniu a jeho sloučeninách. Kapitola zahrnuje i pohled do historie, informace o výskytu a ceně ruthenia a možnostech jeho využití. Následuje kapitola Teoretická část, která je zahájena obecným popisem polosendvičových  $\eta^6$ -koordinovaných komplexů ruthenia. V dalších podkapitolách se práce věnuje ligandům, nejprve na bázi tetrylenů, z kterých je největší pozornost věnována stannylenům, což je v souladu s experimentálním zaměřením této práce. Další podkapitola je zaměřena na méně obvyklé ambifilní ligandy. Dále autor dobře popisuje možnosti využití komplexů ruthenia v katalýze (C-H aktivace, cyklizace, methathese, transfer hydrogenace, hydrogenace iminů, syntéza azinů a katalytická produkce vodíku), z čehož je zřejmý potenciál pro mnoho aplikací, především v organické syntéze. Následně je uvedena rešerše, mapující možnosti ovlivnění vlastností studovaných komplexů záměnou (pseudo)halogenidových ligandů či zavedením ligandů na bázi cínu. Diskutovaná syntéza bimetalických komplexů je perspektivní disciplínou s potenciálem uplatnění v katalýze. Teoretická část je zakončena kapitolou Cíle a záměry, kde jsou jasně formulovány cíle této práce. Teoretická část je sepsána kvalitně a shrnuje mnoho poznatků pro experimentální práci. K této kapitole nemám výhrad, pouze jednu otázku:

- Na začátku str. 31 se píše o usnadnění syntézy isochinolonů „zavedením oxidační *N*-methoxyskupiny“. Jedná se o substituci výchozího benzamidu? Z jakého důvodu je tato skupina oxidační?

Kapitola Experimentální část popisuje syntézu osmi ligandů a deseti komplexů ruthenia. Většina sloučenin nebyla dosud popsána v literatuře. V tabulkách 6-8 je uveden přehled připravených sloučenin což je dobré pro orientaci v dalším textu. Kapitola je sepsána kvalitně, v rámci charakterizace jsou uvedena detailní NMR data, včetně chemických posunů jader  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{119}\text{Sn}$   $^{15}\text{N}$ . Celkově je charakterizace připravených sloučenin nadprůměrná, 11 struktur bylo potvrzeno rentgenostrukturní analýzou. Popis samotné experimentální procedury je pochopitelný, ve dvou postupech by měla být formulace přesnější, viz níže. K této kapitole mám dvě připomínky a jednu otázku:

- V kap. 6.3.9 je uvedeno, že roztok se zahřívá na teplotu 110 °C, ale vzhledem k podmínkám (refluxující methanol) se zřejmě jedná o teplotu lázně.
- V kap. 6.3.15 je napsáno, že došlo k vysrážení červeného produktu. Další věta popisuje manipulaci s matečným roztokem, což na mě působí dojmem, že byla provedena filtrace. Domnívám se, že bylo manipulováno s původní suspenzí a ne s roztokem.
- Byly testovány reakce SnCl<sub>2</sub> s komplexy **2** a **8**, které obsahují atomy jodu? Je možné předpovědět produkty těchto reakcí např. dle dat z literatury?

Kapitola Výsledky a diskuse popisuje průběh syntéz a vlastnosti připravených sloučenin. Velká pozornost je věnována charakterizaci připravených sloučenin a popisu jejich struktury na bázi rentgenostrukturní analýzy. Zajímavostí je schopnost komplexů **1** a **2** eliminovat chlormethan resp. jodmethan za vzniku komplexů **5**, resp. **6** s fragmentem pyridin-2-onu. Diplomant se zabýval i kinetikou těchto reakcí. Průběh reakce je zajímavý (lineární průběh, vratná reakce a opět lineární průběh). Byly provedeny testy katalytické aktivity (dehydrogenace vedoucí k cyklizaci na benzimidazoly), kde byla prokázána vynikající aktivita většiny komplexů v dávce 2 mol %. Dále jsou diskutovány syntézy, vlastnosti a charakterizace připravených ligandů. K této kapitole mám následující připomínku a otázku:

- Ve Schématu 22 jsou komplexy **5** a **6** zřejmě zakresleny ve formě aniontu. Pak by měl být někde kompenzující kladný náboj. V Závěru jsou tyto komplexy popsány jako neutrální. Může být komplex ve formě zwitterionu s kladným nábojem na rutheniu? Domnívám se, že by mohla být struktura zakreslena i s fragmentem pyridin-2-onu.

V Závěru diplomant shrnuje výsledky své práce a upřesňuje některé poznatky.

Lze konstatovat, že student provedl rozsáhlou literární rešerši na aktuální téma, provedl značné množství experimentální práce a sepsal kvalitní diplomovou práci. Kladně hodnotím pokusy o praktické využití získaných ligandů a komplexů. Diplomant Bc. Ondřej Moždiak splnil zadání práce, jeho diplomovou práci doporučuji k obhajobě a hodnotím ji známkou

**výborně (A).**

V Rybitví dne 26.8.2021

Ing. Josef Jansa, Ph.D.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.