

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Petra Švece, UP

Téma práce: **Struktura a reaktivita vybraných C,N chelatovaných organocíničitých halogenidů**

Oponent: **Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc. , Ústav chemie, PřF MU, Brno**

Organocíničité sloučeniny, jejich syntéza, studium reaktivity a vlastností, jsou již po několik let nosným výzkumným tématem pracovníků skupiny doc. Aleše Růžičky z Univerzity Pardubice. Jak ukazují dosavadní dosažené výsledky výzkumné a konec konců i tato disertační práce, zvolené výzkumné téma bylo zvoleno šťastně.

V rámci disertační práce ing. Petra Švece byly studovány reakce organocíničitých sloučenin, vesměs již dříve připravených, s C,N- chelatujícími ligandy s cílem zabudovat tyto sloučeniny do koordinační sféry cínu. Cílem bylo modifikovat organocíničité sloučeniny tak, aby byla, pokud možno snáze a efektivněji, využitelné pro další reakce, jako jsou např. velmi užitečné fluorace různých chlorderivátů. Vzniklé produkty (konkrétně C,N-chelatovaný derivát fluoridu cíničitého), byly po izolaci z reakční směsi charakterizovány mnoha fyzikálně chemickými metodami (NMR spektroskopie, ESI-MS, elementární analýza a event. Další reakce takto připravených sloučenin byly podrobeny reakci s protickými kyselinami. Podařilo se připravit organostannany v podobě zwitteriontových sloučenin, které mohou sloužit jako přenašeče anorganických kyselin do nevodných prostředí. Hydrolýza CN-chelatovaných organocíničitých trifluoracetátů pak skýtá potenciální katalyzátory transesterifikačních a dekarboxylačních reakcí, jsou také účinné při syntéze lineárních karbonátů z alkoholů a CO₂.

Vlastní text disertace o 94 stranách (včetně literatury) podává v úvodní kapitole **teoretické části** práce informace o použití organocíničitých sloučenin a jejich toxicitě. Podrobněji je pojednáno o komplexech organocíničitých sloučenin. Poslední část pak pojednává o použitých fyzikálně-chemických metodikách, užívaných pro stanovení struktury a vlastností připravených sloučenin.

Experimentální část disertace je především věnována syntéze C,N-chelatovaných organocíničitých sloučenin z příslušných halogenidů a jejich charakterizaci. Velká část je věnována popisu reaktivity připravených organocíničitých derivátů. Zde lze především zmínit fluorocíničité reagenty, které mohou být použity jako účinná fluorační činidla substrátů obsahujících chlor dále pak reakce s protickými kyselinami za vzniku zwitteriontových stannatů, atd.

Tato část práce svědčí o velkém množství experimentální práce, invenci a péli disertanda. Celkem bylo připraveno nečítaně mnoho nových sloučenin (škoda, že se v disertaci nenachází jejich přehled), které se ve valné většině podařilo charakterizovat spektroskopickými a rtg. metodami. Popisy syntéz i určení vlastností jednotlivých sloučenin jsou dostatečně podrobně popsány, aby i případní následovníci mohli z této disertace získat potřebné informace.

Výsledky práce Ing. Švece na zadaném tématu byly publikovány v řadě renomovaných a recenzovaných časopisů, přehled uvádí celkem 13 původních prací, 16 příspěvků na konferencích a jiných odborných setkáních. V příloze pak lze najít kopie vybraných publikací.

Práce sama je psána svěžím jazykem, prakticky je prosta překlepů a chyb, text je doplněn obrázky struktur připravených sloučenin, srovnávacími obrázky a tabulkami a také tabulkami charakterizujícími vlastnosti připravených sloučenin. Samotné čtení této disertace poskytuje čtenáři potěšení z toho, jak pěkných výsledků se dá dosáhnout.

Vzhledem k tomu, že práce obsahuje výsledky, které byly publikovány a prošly tudíž recenzí, nemám k práci připomínek.

Dotazy:

1. Který z vašich výsledků má podle Vašeho soudu největší praktický dopad?
2. Kterého výsledku si zase nejvíce ceníte Vy z hlediska originality přípravy či náhody, se kterou se chemik občas setká?

Závěrem konstatuji, že předložená disertační práce ing. Petra Švece má vysokou odbornou úroveň. Výsledky prokazují schopnost disertanda samostatně vědecky pracovat, své experimenty správně vyhodnotit a informovat o své práci odbornou chemickou veřejnost. Tato práce je o to cennější, že jde v podstatě o základní výzkum, který má bezprostřední dopad do oblasti syntézy celé řady mnohdy nesnadno připravitelných sloučenin – je tedy blízký praxi. Za pozitivní považuji i to, že dosažené výsledky jsou dokladem sešrané práce týmu, ve kterém má každý jeho člen vymezeno své místo. Disertační práce ing. Petra Švece je velmi solidním příspěvkem k chemii organocínicitých sloučenin.

Práce splňuje předpoklady, které jsou kladeny na práci disertační v oboru anorganická chemie, a proto doporučuji práci k obhajobě. Po jejím úspěšném průběhu pak udělit. Ing. Petru Švecovi titul Ph.D.

V Brně 2. 9. 2010

Jiří Příhoda , v.r.

OPONENTSKÝ POSUDEK

doktorské (PhD) disertační práce Ing. Petra Švece
Struktura a reaktivita vybraných C,N-chelatovaných organocínicích halogenidů
**vypracované na Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-
technologické University Pardubice**

Práce má velký, až nadstandardní rozsah, v českých poměrech neobvyklý, a svědčí o enormní erudici a experimentálních schopnostech disertanta v oboru chemie organocínicích sloučenin a také o vysoké úrovni tradiční 'cínové školy' založené v 60. letech Prof. J. Holečkem na tehdejší VŠCHT Pardubice. Předložená práce obsahuje více než 5 odlišných tématických okruhů na 105-ti stranách textu a asi 100 stran Příloh, obsahujících publikované i nepublikované práce disertanta a 107 odkazů na cizí i vlastní práce. Při posuzování práce jsem však narazil na neobvyklé potíže, které poněkud snižují dopad této, jinak obsahově velmi hodnotné, disertace: práce totiž nemá klasické členění na Úvod, Experimentální část a Výsledky a diskuse, což velice znesnadňuje orientaci čtenáře. Jednotlivé sekce se navzájem prolínají a je těžké je od sebe odlišit, text na mnoha místech působí trochu zmatečným dojmem. Závěr práce má obvyklý, standardní charakter.

V Úvodu (16 stran), který má obsahovat současný stav studované problematiky, jsou diskutována pouze všeobecná fakta o využití a vlastnostech organocínicích sloučenin, i když do Úvodu rozhodně patří i kapitoly o C, Y- a Y, C, Y-chelatovaných komplexech, na které disertace experimentálně navazuje (tyto jsou pojaty jako samostatné kapitoly). Úvod též např. nenavozuje stav problematiky na poli tzv. 'fluorace' Si-Cl, P-Cl, CO-Cl vazeb nebo stav v oblasti protonace L^{CN} Sn-halogenidů a sloučenin s karboxylovými substituenty. Rovněž chybí jasná definice cílů disertace.

Experimentální část by měla obsahovat obecné sekce (příprava výchozích reagentů, typy použitých přístrojů a popis obecných metodik (ty jsou však koncipovány jako samostatné pasáže) a popis *všech* experimentů spadajících pod tematiku disertace. Místo toho jsou popsány pouze experimenty vedoucí ke vzniku organocínicích karboxylátů s ferrocenylovou funkcí (7 experimentů, strany 40-43). Ostatních experimentů se musí čtenář složitě dopátrat v nepřehledných Přílohách, místo aby byly relevantní experimenty zcela jednoduše okopírovány z Příloh do Experimentální sekce. Na materiál obsažený v Přílohách (vč. dosud nepublikovaných prací nebo prací v tisku) měla být, dle mého názoru, uvedena pouze citace v seznamu literatury. Do této části zajisté patří i rentgenografické údaje (parametry krystalu, R faktory, atd.) včetně údajů o deposici CIF souborů. Kromě toho, Přílohy enormně zvýšily objem disertace.

Část Výsledky a diskuse měla obsahovat diskusi experimentů uvedených v Experimentální části. To bylo v podstatě splněno, avšak na mnoha místech se text mísí s pasážemi jasně patřícími do jiných sekcí práce (Úvod, Exper. část). Poměrně dobře jsou formulovány Závěry práce.

Z práce vyplývá zcela jednoznačně, že kandidát věnoval experimentální činnosti obrovské úsilí, méně pozornosti však bylo věnováno formulaci výsledků, což pravděpodobně vyplývá z malé zkušenosti autora s koncipováním vědeckých prací. Práce dala vznik celým sériím nových typů organocínicích sloučenin a u některých z nich bylo prostudováno i zajímavé syntetické využití, např. při nukleofilní výměně halogenu za fluor (použití slova 'fluorace' není nejšťastnější). Nebyl zanedbán též aspekt katalytického využití. Rovněž bylo nutno připravit i celou řadu výchozích synthonů. Jednotlivé sloučeniny jsou charakterizovány recentními variantami metod strukturního výzkumu (multinukleární a dvoudimenzionální NMR, ESI-MS, IR, DTG, atd.), včetně časově náročných ¹³C a ¹¹⁹Sn NMR spekter. Velkou předností práce

je celá řada rentgenografických analýz, které určily strukturu mnoha látek v pevné fázi. Udivující je i přesnost elementárních analýz a 100%-ní výtěžky fluoračních reakcí.

Kromě shora uvedených faktů mám k práci pouze některé poznámky a otázky k všeobecné diskusi:

- poněkud neobvyklý je jednoduchý způsob izolace některých sloučenin. Na př. na str. 40-43 se prezentuje způsob získání čistých ferrocenyl karbonátů pouhým odpařením roztoku po odfiltrování KCl, bez zmiňky o nějaké další čistící operaci (krystalizace, chromatografie, atd). Výtěžky reakcí přitom nedosahují 100% a naskytuje se otázka, co se stalo s nezreagovaným $L^{CN}(n-Bu)SnCl_2$ - o nějakých dalších produktech však není zmínka.

-NMR data by asi bylo vhodnější prezentovat ve formě tabulek nebo graficky (např. hůlkové diagramy), což umožňuje pohotové a více instruktivní srovnání dat v řadě strukturálně příbuzných sloučenin.

-použití $L^{CN}(n-Bu)_2SnF$ jako 'fluoračního činidla' je zřejmě velmi atraktivní, vzhledem k fascinujícím 100%-ním konverším ve většině případů. Pokud však tento reagent nebude komerčně dostupný, pak se praktický chemik raději uchýlí k některému z dostupných fluoridů, i za cenu nižšího výtěžku, než aby podstoupil martyrium s přípravou Sn-fluoridu. V souvislosti s 'fluorační' problematikou by mě též zajímal názor autora na mechanismus nukleofilní výměny halogenu za F^- (např. v $RCOCl$, R_3SiCl , R_2SiCl_2 , atd.). Jaké rozdíly v mechanismu lze očekávat ?

-jaký má disertant názor na mechanismus nukleofilní substituce (nebo nukleofilní výměny substituentu obecně) v případě trigonálně bipyramidálních nebo oktaedrických komplexů Sn, jež jsou v disertaci popsány ?

- jsou nějaké poznatky o výměně halogenu za hydridový anion v okruhu sloučenin popsaných v disertaci ?

- jsou nějaké zkušenosti, např. s reaktivitou $LiC_6H_4(CH_2)_2NMe_2$, kdy se dá analogicky předpokládat tvorba velmi stabilního cyklického šestičlenného Sn-chelátu ? Jaký je současný stav v oblasti syntézy šestičlenných nebo vícečlenných Sn-chelátů obecně? Jaké uspořádání je nejstabilnější, srovnáme-li 5- a 6-tičlenné Sn-cykly ? Jaké jsou v dané oblasti zkušenosti nebo poznatky s donorovými atomy jinými než N (např. O, S)?

Přes uvedené menší nedostatky stylistického charakteru je třeba zdůraznit, že o nepochybné kvalifikaci uchazeče pro vědeckou práci svědčí zcela nadstandardní počet prací (8 publikovaných, 2 v tisku, 3 odeslané do tisku a 16 sdělení na mezinárodních a tuzemských konferencích), který jasně daleko převyšuje průměr dosud obvyklý v této zemi. Samotná práce je přímo nabita experimentálními fakty a logickými teoretickými vývody.

Závěr

Předložená disertační práce zcela jednoznačně splňuje všechny odborné podmínky nutné k udělení titulu PhD a proto plně doporučuji, aby byla vzata jako podklad dalšího řízení o udělení hodnosti Ing. Petru Švecovi

V Řeži 20. září 2010

.....
Ing. Bohumil Štíbr, DrSc
ved. věd. pracovník
Ústav anorganické chemie AV ČR

Prof. Ing. Peter Segľa, DrSc., Oddelenie anorganickej chémie,
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

V Bratislave 13. 09. 2010

OPONENTSKÝ POSUDOK

na dizertačnú prácu Ing. Petra Šveca, „**Štruktúra a reaktivita vybraných C,N-chelatovaných organociničitých halogenidov**“, vypracovanú na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie, Fakulty chemicko-technologickej, Univerzita Pardubice.

Školiteľ: Doc. Ing. Aleš Růžička, PhD.

Ing. Petr Švec vypracoval v rámci doktorandského štúdia a predložil ako dizertačnú prácu vedecky aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa reaktivitou C,N-chelatovaných organociničitých zlúčenín s rôznymi činidlami. Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie, ESI-MS techniky a elementárnej analýzy. Štruktúra produktov bola v roztoku študovaná predovšetkým pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie a v tuhej fáze RTG štruktúrnou analýzou.

Posudzovaná dizertačná práca v rozsahu 105 strán má obvyklé členenie kapitol. Ako pripomienku možno uviesť, že v práci chýba kapitola venovaná cieľom dizertačnej práce. V stručnej forme sú ciele práce formulované v anotácii, ktorá by však mala predstavovať najmä stručnú charakteristiku práce. Súčasťou práce je aj príloha 9 vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch (z toho 2 CC práce sú v tlači a 1 je odoslaná do redakcie). Teno počet je v prípade uvedenej dizertačnej práce imponujúci najmä v súvislosti s konštatovaním, že az v 8 CC prácach je dizertant prvým autorom.

K predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

- V práci sa často zamieňajú pojmy interakcia (intermolekulová alebo intramolekulová) a tvorba donorovo-akceptorovej väzby, ktorá vedie k zvýšeniu koordinačného čísla atómu Sn (napr. na str. 25 a 46).
- V práci je nevhodné zvolená skratka C,N-chelátujúceho ligandu [2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyl-] - L^{CN}. Používanie len tejto skratky nevyjadruje rôzne formy jeho výskytu. Protonizáciou aminoskupiny L^{CN} vzniká zwitteriónový produkt HL^{CN}. Uvedená nejednoznačnosť spôsobila nasledujúce nepresnosti: vzorec

hydrolytického chloro produktu $[\text{H}(\text{L}^{\text{CN}})_2\text{SnCl}_2]^+[\text{L}^{\text{CN}}\text{SnCl}_4]^-$ (str. 24) nevyjadruje zloženie zlúčeniny na obr. 7. Podobne aj vzorec zlúčeniny $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})\text{Sn}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$ nevyjadruje zloženie zlúčeniny znázornené na obr. 38 (str. 83)

- Na str. 27 sa konštatuje, že atóm Sn v zlúčenine $[(\text{L}^{\text{CN}})_2\text{SnF}_2]$ má koordinačné číslo 6 čo je v rozpore so štruktúrou znázornenou na obr. 11 (str. 28).
- Na obr. 13 (str. 30) sú znázornené spôsoby koordinácie karboxylátov v triorganociničitých komplexoch. Aký je rozdiel medzi spôsobom koordinácie C a D? Čo je to anisobidentatný ligand?
- Skutočne je na obr. 16 (str. 32) štruktúra *N,C,N*-bischelatovaného difenylciničitého trifluoroacetátu?
- Názov obr. 17 (str. 35) nie je správny.
- Najbohatšou kapitolou dizertačnej práce (50 strán) je prezentácia výsledkov a diskusia k nim. Ako pripomienku musím uviesť, že prezentácia takého veľkého množstva výsledkov zaoberajúcich sa reaktivitou *C,N*-chelátovaných organociničitých zlúčenín by si zaslužilo väčšie využitie reakčných schém (v 5. kapitole sú len dve) tak ako je to v pôvodných vedeckých prácach uvedených v prílohe.
- Môžeme pri medziatómových vzdialenostiach Sn2-Cl11 (3.4440 Å) a Sn1'-Cl13 (3.6256 Å) v prípade molekulovej štruktúry komplexu $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})\text{SnCl}_2$ (str. 52) uvažovať koordináciu atómov chlóru na cín?
- Koľko vibračných módov očakávame v Ramanovom spektre zlúčeniny obsahujúcej oktaedrický anión $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (str. 73)? Zníženie symetrie uvedeného aniónu by sa malo prejaviť štiepením zodpovedajúcich pásov v Ramanovom spektre? Boli v prípade zlúčeniny $[\text{HL}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})_2\text{SnCl}]_2[\text{SiF}_6]$ interpretované aj IČ spektra?
- Vysvetlite zmeny, ktoré sa pozorujú v IČ spektrách ciničitých karboxylátov spôsobené rôznym spôsobom koordinácie karboxylovej skupiny (monodentátne a mostíkovo bidentátne) v prípade komplexu $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})\text{Sn}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$ (str. 83).

Z predkladanej práce vyplýva jednoznačné konštatovanie, že podstatná časť výsledkov práce už bola publikovaná v odbornej tlači a teda prešla odbornou oponentúrou. Sumárne ide až o 13 článkov (v 10 je dizertant prvým autorom) publikovaných v renomovaných karentovaných časopisoch. Navyac dizertant absolvoval dve osobne prednesené prednášky a mal 5 posterov na medzinárodných konferenciách. Pozitívne je potrebné hodnotiť aj skutočnosť, že všetky články bezprostredne súvisia s témou dizertačnej práce. Na záver môžem uviesť, že školiteľ a pracovisko okrem aktuálnej témy vytvorili dizertantovi aj veľmi dobré pracovné podmienky.

Na základe uvedených skutočností hodnotím predkladanú dizertačnú prácu ako veľmi dobrú a kvalitne spracovanú.

ZÁVER

Predloženou prácou **preukázal Ing. Petr Švec jednoznačnú spôsobilosť samostatne riešiť vedeckú problematiku**. Posudzovaná **práca má charakter pôvodnej vedeckej práce** a získané výsledky predstavujú pôvodný príspevok k problematike z oblasti organiciničitých koordinačných zlúčenín. Práca je napísaná aj po formálnej stránke bez závažnejších nedostatkov. Podiel autora na získaných výsledkoch a ich prezentáciu v odborných časopisoch pokladám za výborný **a preto navrhujem po úspešnom obhájení posudzovanej práce udeliť menovanému vedecko – akademickú hodnosť „philosophiae doctor“ (skratka PhD)** v odbore Anorganická chémia.

Prof. Ing. Peter Segľa, DrSc.