

Prof. Ing. Marian Koman, DrSc. Slovenská technická univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Oddelenie anorganickej chémie UACHTM, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**Oponentský posudok
na dizertačnú prácu Ing. Martina Novotného s názvom:**

Syntéza a charakterizácia ne-, di- s asymetrických amidinátov litných

Dizertačná práca Ing. Martina Novotného s názvom: „Syntéza a charakterizácia ne-, di- s asymetrických amidinátov litných“ bola vypracovaná v rámci doktorandského štúdia vo vednom odbore Anorganická chémia na Katedre obecné a anorganické chémie, Fakulty chemicko-technologickej v Pardubiciach. Problematika, ktorou sa práca zaoberá je zaujímavá a je pokračovaním výskumného zamerania školiaceho pracoviska.

Predložená dizertačná práca je viac experimentálneho charakteru, má peknú grafickú úpravu, je napísaná úhľadne a je v nej málo chýb. Výsledky experimentov sú však predkladané menej prehľadne, niekde až chaoticky. Štruktúrne údaje uvádzané pod názvom obrázkov štruktúr, ich vzájomné porovnávanie temer vylučuje. Určite by pomohla tabuľková forma spracovania týchto údajov. Ciele dizertačnej práce sú nedostatočne uvedené v piatich riadkoch na (str. 13). V rámci predkladanej práce bolo pripravených 27 nových zlúčenín amidinátov litných, ktoré boli definované elementárnou analýzou, NMR meraniami a RTG štruktúrnou analýzou. V práci je vyriešených 18 kryštálových štruktúr. Hlavným nedostatkom práce je označovanie zlúčenín. Autorovi zavedenie číselných symbolov zjednodušilo písanie textu, ale v kapitole „Výsledky a diskusia“ spôsobuje čitateľovi značné problémy.

Metódy použité pri vypracovaní práce sú odpovedajúce zvoleným charakteru dizertačnej práce. Celkové výsledky dizertačnej práce sú zhrnuté v krátkom závere, ktorý celkom neodpovedá množstvu vykonanej experimentálnej práce.

K predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

1. Aký je rozdiel medzi druhým a tretím rezonančným vzorcom na obrázku 10 (str. 17)?
2. Na str. 50 sa uvádza doba syntézy 1 až 40 dní. Čo určovalo dĺžku experimentu?
3. Štruktúra zlúčeniny 10a (str. 60) má $R = 0.1907$. Čím to bolo spôsobené?
4. V názve tabuľky 4 sú dva krát uvedené 13a.
5. V názvoch príprav zlúčenín 23 až 27 by bolo vhodné uviesť sumárne vzorce.
6. Na str. 72 pri popise zlúčenín 3 a 6 je uvádzaná Schéma 36. Tá je na str. 41, kde je centrálny atóm Al.
7. Vysvetlite formuláciu „... vzdialenosti stredov atómov dusíka a lítia...“ (str. 76).
8. Na obrázku 24 varianta C nie je (sú dve varianty B).
9. Na str. 82 Obr. 26B, nie Obr. 2B.

10. Na str. 93 (štvrtý riadok zdola) väzba C3 – N1 na Obr. 39 nie je.
11. V celom texte sa vyskytujú formulácie, napr.: „na atóm lítia sú viazané tri dusíky (str. 70), čo sú slangové vyjadrenia.
12. Pri popise štruktúr kryštalografickej sústavy, ako trojklonná a jednoklonná sa používajú bežne?

Na diskusiu odporúčam nasledujúce témy:

1. V teoretickej časti je popísaná príprava amidinátov s *p*-, *d*- a *f*- prvkami. Ako to súvisí s témou dizertačnej práce?
2. Aký bol hlavný záver pripraviť zlúčeniny s prítomnosťou, resp. neprítomnosťou prvkov súmernosti?

Napriek hore uvedeným pripomienkam a otázkam hodnotím predkladanú dizertačnú prácu Ing. Martina Novotného pozitívne. Svojou prácou preukázal nielen vedomosti a praktické skúsenosti v študovanej problematike, ale i spôsobilosť ku komplexnému a systémovému riešeniu zložitej problematiky. Práca prispieva k ďalšiemu rozvoju vedných disciplín hlavne v oblasti prípravy a vlastností nových organokovových zlúčenín. Výsledky sú publikované v 2 publikáciách súvisiacich s dizertačnou prácou a boli tiež prezentované na jedenástich konferenciách doma i v zahraničí. Preto na základe predloženej dizertačnej práce a celkových dosiahnutých výsledkov

navrhujem

prijat' predloženú prácu ako podklad pre obhajobu a po zodpovedaní otázok a pripomienok udelenie vedecko-akademickej hodnosti „philosophiae doctor“ (PhD.) Ing. Martinovi Novotnému.

V Bratislave 10.8.2018


Prof. Ing. Marian Koman, DrSc.



ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR, v. v. i.

Vážený pan
Prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
Univerzita Pardubice
Studentská 95
532 10 Pardubice 2

Posudek disertační práce Ing. Martina Novotného: Syntéza a charakterizace ne-, di- a asymetrických amidinátů lithných.

Jak název napovídá, hlavním cílem disertační práce byla syntéza a charakterizace amidinátů lithných. Práce je psaná v českém jazyce, relativně srozumitelně, bohužel teoretická a experimentální část obsahuje řadu formálních nedostatků, které kvalitu práce výrazně snižují. Naopak kapitola věnovaná diskusi výsledků působí vyváženým dojmem. Závěr práce pak spíše připomíná souhrn celé disertace než přehled z disertace vyplývajících poznatků.

Teoretická část se mi jeví dostatečně obsáhlá, přinášející přehled v literatuře popsaných amidinátových sloučenin a jejich komplexů. Myslím, že větší přehlednosti práce by prospěla krátká předmluva před každou z jednotlivých podkapitol. Experimentální část obsahuje popis přípravy a charakterizace 27 sloučenin a lithných komplexů. Úctyhodný je určitě počet stanovených krystalových struktur, který se blíží 100%. Množství těchto dat se následně odráží v bohaté diskusi strukturálních parametrů připravených sloučenin.

Podle mého názoru obsahuje předložená práce dostatečný objem experimentální práce. Disertace je dále podložena dvěma publikacemi, ve kterých je Ing. Novotný prvním autorem. Trochu mě mrzí, že formální stránce práce nebyla věnována dostatečná pečlivost, zvláště pokud uvážíme, jak dlouho práce vznikala.

Nicméně bych závěrem rád konstatoval, že předloženou práci doporučuji k obhajobě.

Z výše uvedených formálních nedostatků bych zmínil zejména častou absenci či záměnu odkazů na jednotlivá schémata (Schéma 1, 2, 5, 6, 21, 30, 31) či obrázky (Obrázek 10, 12, 15), které výrazně snižují orientaci v textu. Orientaci ve schématech snižuje nerespektování základní orientace funkčních skupin u výsledného produktu v porovnání se situací na levé straně rovnice (např. Schéma 9). Pokud dobře rozumím textu, ve schématu 5 měl být výchozí látkou diaminocyklohexan a nikoli diaminobenzen. Příprava látky 26, funkční skupina Bn- není uvedena v seznamu zkratk. Obrázek 24 neobsahuje variantu C popisovanou v textu. Str. 42., frekvence ${}^7\text{Li}$ je stejná jako u ${}^{13}\text{C}$. A na závěr přehození stránek 91 a 92 v tištěné verzi disertace. Za formální nedostatek pokládám i podle mne nešťastně zvolenou terminologii ne-, di- a asymetrických sloučenin. Přestože tuším, co chtěl autor říci, tedy popsat charakter funkčních skupin na jednotlivých stranách amidinátů, nemohu s přiloženými definicemi souhlasit.



„Prvním popisovaným typem ligandů jsou nesymetrické amidináty, které nemají žádnou osu ani bod symetrie. U těchto amidinátů je centrální N-C-N skelet substituován na jedné straně trimethylsilyl skupinou a na straně druhé aromatickým, nebo alifatickým substituentem.“ Kdyby autor v dalším textu několikrát nemluvil o symetrii těchto molekul jako o C_1 asi bych se vůči tomu neohrazoval. Realitou ovšem je, že většina molekul uváděných v této kapitole má rovinu zrcadlení a tedy symetrii C_s .

„Druhou skupinou popisovaných ligandů jsou disymetrické amidináty, které nemají žádnou osu symetrie, ale lze u nich najít střed symetrie.“ Prvky symetrie těchto molekul jsou z pravidla dvě na sebe kolmá zrcadla, a dvojitá osa u lomených molekul, případně střed symetrie u lineárních molekul.

„Třetím typem připravených ligandů jsou nesymetrické amidináty, u nichž se opět vychází z 1,3- a 1,4-dikyanobenzenu jako základního stavebního kamene, ale každá z CN skupin základního skeletu je podrobena reakci s jiným amidem, což vede ke vzniku kompletně nesymetrických struktur.“

Bohužel i u těchto molekul je pro některé rotamery monomerů zachována rovina zrcadlení, tedy symetrie C_s . V případě uvedených dimerních struktur pak střed souměrnosti, tedy symetrie C_i .

Dotazy k obhajobě:

- Strana 17, Obr. 10, jaký je rozdíl mezi druhou a třetí rezonanční strukturou?
- Strana 22, je nízká rozpustnost halogenidu kovu hnací silou nebo jen určuje rychlost reakce?
- Strana 55, z jakého důvodu je u sloučeniny 16 uvedena interakční konstanta Si-C? U jiných sloučenin uvedena není.
- Nerozpustný adukt 7 není charakterizován pomocí ssNMR jako je tomu např. u další nerozpustné látky 11, jaký je k tomu důvod?
- Můžete mi vysvětlit jak je to s hapticitou komplexů viz schéma 14 (uvedeno $\eta^1:\kappa^2$), u mechanismu $\kappa^2 - \eta^1$ přesmyku ve schématu 34, a u sloučeniny 11 (uvedeno $\eta^1:\kappa^2$ -můstkový ligand)?

V Praze dne 27. srpna 2018

Ing. Jan Sýkora Ph.D.