

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 06. 05. 2013

OPONENTSKÝ POSUDOK

na dizertačnú prácu Ing. Petra Šimona, „Syntéza nízkovaleantných organokovových sloučenín antimonu a bizmutu a jejich reaktivita se sloučeninami prvku 16. skupiny periodického systému“, vypracovanú na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie, Fakulty chemicko-technologickej, Univerzita Pardubice.
Školiteľ: Doc. Ing. Libor Dostal, PhD.

Ing. Petr Šimon vypracoval v rámci doktorandského štúdia a predložil ako dizertačnú prácu vedecky aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa prípravou a reaktivitou zlúčenín antimónu a bizmutu v nízkych oxidačných stavoch stabilizovaných pomocou CN- a NCN-chelatujúcich ligandov. V priebehu dizertačnej práce bolo pripravených 32 organokovových zlúčenín antimónu a bizmutu. Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie v roztoku a vo väčšine prípadov štruktúra produktov v tuhej fáze bola zistená RTG štruktúrnou analýzou.

Posudzovaná dizertačná práca v rozsahu 132 strán má obvyklé členenie kapitol. Súčasťou práce je aj príloha 5 vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch (z toho 1 CC práca je zaslaná redakcie). Tento počet je v prípade uvedenej dizertačnej práce výborný najmä v súvislosti s konštatovaním, že až v 4 CC prácach je dizertant prvým autorom.

K predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

- Prehľadnosť a čitateľnosť práce je sťažená skutočnosťou, že pri mnohých obrázkoch a schémach chýba popis. Tieto obrázky a schémy sú síce vhodne umiestnené do textu aj napriek tomu by ich čitateľ mal pochopiť aj bez čítania zodpovedajúceho textu. Navyše, prehľadnosť textu by sa zvýšila používaním italicu pri uvádzaní symbolov atómových orbitálov *s*, *p* a pod.

- Väčšina reakčných schém v práci správne vyjadruje aj stechiometrické pomery reaktantov a produktov. Výnimkou je napr. reakčná schéma 45 (str. 54) ako aj schéma 68 (str. 88).
- Môže dizertant vysvetliť svoje tvrdenie na str. 26 ...“Došlo zde k narušení tetraedrické struktury fosforu P₄“... (schéma 13).
- V práci sa pri príprave nízkovalečných zlúčenín Sb a Bi uvádza vznik hydridových medziproduktov. Na str. 85 sa predpokladá väčšia stabilita medzi produktu (L-4)₂SbH v porovnaní s (L-4)SbH₂. Podarilo sa Vám pripraviť niektoré z uvádzaných medziproduktov? Hydrid (L-4)₂SbH sa stabilizuje atakom hydridového aniónu na dvojnú väzbu C=N v štruktúre ligandu. Skutočné pri tejto reakcii vzniká kovalentná väzba Sb–N?
- Je správne v prípade molekulevej štruktúry zlúčeniny **14** (obrázok 25 na str. 104) uvádzať pre atóm antimónu tvar koordinačného polyédra ako deformovanú tetragonálnu-bipyramídu? Na atóme antimónu sa nachádza v prípade uvedenej zlúčeniny voľný elektrónový pár v ekvatoriálnej polohe.
- Je priebeh reakcie zlúčeniny **32** (schéma 80) s kyselinou octovou alebo chlorovodíkom až tak prekvapujúci?
- Jedným zo zámerov práce bola aj snaha o prípravu heterobimetalických zlúčenín. Z tohto pohľadu je potrebné diskutovať na jednej strane vhodnosť vybranej skupiny disulfidov (obrázok 34 na str. 116) ako aj skupiny použitých halogenidov prechodných kovov ako aj neprechodných kovov uvedených na str. 122. Disulfid (SPy)₂ použitý na modelové štúdium síce obsahuje atóm dusíka ale tento sa nachádza v stericky nevýhodnej 2-polohe. Podobne obsiahlejšiu diskusiu si zaslúži aj vhodnosť výberu zlúčeniny prechodného, resp. neprechodného prvku.

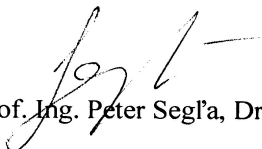
V záveroch práce (5. kapitola) mohol dizertant venovať väčšiu pozornosť perspektívam štúdia a možnostiam využitia organokovových zlúčenín Sb a Bi. Ktoré z objektov študovaných v organokovovej chémii Sb a Bi sa javia do budúcnosti ako najperspektívnejšie?

Z predkladanej práce vyplýva jednoznačné konštatovanie, že podstatná časť výsledkov práce už bola publikovaná v renomovaných karentovaných časopisoch a teda

prešla odbornou oponentúrou. 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. Petra Šimona jednoznačnú spôsobilosť samostatne riešiť vedeckú problematiku. Posudzovaná práca má charakter pôvodnej vedeckej práce a získané výsledky predstavujú pôvodný príspevok k problematike z oblasti organokovových zlúčenín Sb a Bi. 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.

Recenzní posudek na disertační práci Ing. Petra Šimona

Název práce: Syntéza nízkovalemtních organokovových sloučenin antimonu a bismutu a jejich reaktivita se sloučeninami prvků 16. skupiny periodického systému

Místo vzniku disertace: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Obor disertace: Anorganická chemie

Školitel: Doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Recenzent: Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., Ústav chemie, PŘF MU, Brno

Disertační práce Ing. Petra Šimona svými výsledky úspěšně navazuje na práci pardubické výzkumné skupiny, která se již delší dobu věnuje chemii těžších nepřechodných kovů. Skupina soustředěná kolem prof. A. Růžičky, velmi plodná především v oblasti chemie organokovových cínu, má své následovníky. Představa studovat chemii těžších nepřechodných prvků sousední skupiny periodického systému, tedy skupiny 15., konkrétně antimonu a bismutu, se nabízela nejvíce. Jak potvrzují závěry z literární rešerše, která se chemií, zvláště pak v nízkovalemtních stavech zabývala, byla tato volba volbou šťastnou. Ukazuje se, existence nízkovalemtních sloučenin uvedených prvků je možná za předpokladu, že tyto oxidační stavy mohou být stabilizovány v koordinačních sloučeninách pomocí zpravidla objemných ligandů. V práci P. Šimona pro tyto účely našly použití CN- a NCN-chelatující ligandy, které se na stabilizaci podílejí jednou vazbou atomu uhlíku ligandu k atomu kovu, což vede ke vzniku organokovových sloučenin.

Cíle práce byly stanoveny takto:

- Syntéza výchozích sloučenin typu $(L)BiCl_2$, $(L)SbCl_2$, ev. $(L)_2SbCl$, kde L představuje vybrané stabilizující CN- a NCN- chelatující ligandy
- Pokusy o přípravu nízkovalemtních sloučenin redukcí výše uvedených sloučenin pomocí hořčíku nebo komplexním borohydridem $K[(s/Bu_3B)H]$
- Studium reaktivity takto připravených nízkovalemtních sloučenin. Studována byla oxidace centrálního atomu pomocí sloučenin (především dichalkogenidů) prvků 16. skupiny PS, tedy S, Se nebo Te.

Sama disertační práce představuje, pokud jde o počet stran (132 včetně literatury a informací o přílohách) úctyhodné dílo, k jehož vypracování bylo nepochybně zapotřebí vykonat mnoho mravenčí práce. Součástí disertace je 5 kopií publikací, na kterých se disertand podílel.

Z hlediska formálního je práce členěna klasicky, tj. po úvodu následuje teoretická část práce, po ní část experimentální, která zahrnuje všechny potřebné informace (chemikálie, fyzikálně chemické metodiky, popis jednotlivých syntézních experimentů, včetně jejich zhodnocení). Poměrně obsáhlá je kapitola věnovaná diskusi výsledků a zamyšlení nad možnými mechanismy vzniku jednotlivých sloučenin. Řada experimentů však nevedla k očekávanému výsledku, což bylo především u pokusů o přípravu nízkovalemtních sloučenin bismutu. Přesto však pro jejich vznik svědčily následné reakce. Celkem bylo syntetizováno a popsáno 32 nových a dosud nepopsaných sloučenin. Některé z nich jsou zcela unikátní, neboť zatím nenašly v literatuře, dle sdělení disertanda, precedens (např. vznik sloučenin jednomocného antimonu a bismutu ve sloučeninách stabilizovaných ligandem označeným jako L-5), podobně jako u Sb jejich deriváty vzniklé oxidací vhodným chalkogenidem (u Bi podobné reakce nebyly úspěšné).

Popis jednotlivých syntéz, charakteristika připravených sloučenin pomocí adekvátních fyzikálně-chemických metod (zde především multinukleární NMR, rtg strukturní analýza) dostatečně podrobně charakterizuje postup práce na zadaném tématu a svědčí o cílevědomém a propracovaném přístupu disertanda a jeho školitele k syntézám. Je obdivuhodné, kolik práce se dá vykonat, předpokládám, za 4 roky studijního pobytu. A přitom nešlo o práci jednoduchou, neboť charakter syntéz a sloučenin vyžadoval použití náročné experimentální Schlenkovy techniky, použití speciálně čištěných (ne vždy) chemikálií a sušených rozpouštědel.

Text disertační práce je psán excelentním a přitom srozumitelným jazykem, překlepy se vyskytují sporadicky. Po dlouhé době, kdy oponuji podobné práci, jsem konečně mohl konstatovat, že tak pěknou práci jsem snad ještě ani nečetl. Z formálního hlediska je práce dobře členěná, obsahuje potřebný počet vzorců, reakčních schemat a dalších obrázků. K úplné dokonalosti snad jen chybí popis obrázků přímo pod nimi. Odkaz na obrázek v textu sice dostačuje, ale přece jen by s popisy obrázků práce získala na přehlednosti. Charakterizace jednotlivých připravených sloučenin je dostatečná a věřím, že i reprodukovatelnost jednotlivých syntéz.

Diskuse k jednotlivým syntézám je vedena stručně a věcně a svědčí o dobré orientaci disertanda v řešeném tématu práce a také o jeho nadšení plynoucí z jeho práce a ze získaných výsledků.

K práci lze mít jen těžko nějaké připomínky, neboť práce je velmi dobrá.

Dotazy:

- Jak byla prověřována sušená rozpouštědla, pokud jde o zbytkový obsah vody?
- V práci se píše o potenciální katalytické aktivitě připravených sloučenin. Otázka zní, jestli by to opravdu, vzhledem ke stabilitě sloučenin, bylo možné. Pokud ano, jak asi by použitý katalyzátor dopadl po prvním cyklu využití pro katalytické účely?

Použitá literatura je citována v hojném počtu a skýtá tak pro potenciální uživatele této disertace slušný základ pro další studium.

Závěrem lze konstatovat, že Ing. Petr Šimon předložil k obhajobě velmi solidní dílo, k jehož vzniku bylo nutno vykonat mnoho poctivé práce. Výsledky syntéz a charakterizace nových sloučenin působí velmi přesvědčivě. Většina výsledků již byla publikována v renomovaných časopisech a prošla tudíž recenzním řízením. Práce svědčí o svědomitém a odpovědném přístupu disertanda k vědecké práci.

Práce sama je napsána velmi čtivě, občasné drobnosti nijak nesnižují odbornou úroveň práce, a **proto doporučuji práci k obhajobě.**

V Drážďanech 5. 5. 2013

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Müller', with a long horizontal flourish extending to the right.



Ústav organické chemie

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Petra Šimona (Universita Pardubice):

„SYNTÉZA NÍZKOVALENTNÍCH ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN ANTIMONU A BISMUTU A JEJICH REAKTIVITA SE SLOUČENINAMI PRVKŮ 16. SKUPINY PERIODICKÉHO SYSTÉMU.“

Předložená disertační práce vychází z problematiky dlouhodobě řešené na Katedře obecné a anorganické chemie University Pardubice, tedy chemií organokovových sloučenin p-prvků v nízkých oxidačních stavech, a byla zpracována pod vedením Doc. Libora Dostála.

V úvodní teoretické části nás autor uvádí do světa organokovových sloučenin nepřechodných prvků v nízkých oxidačních stavech, ukazuje základní způsoby stabilizace těchto sloučenin u prvků 14. a 15. skupiny, definuje základní pojmy a nastiňuje některé základní strukturní parametry dosud známých sloučenin. K této úvodní části nemám žádné připomínky.

V následující experimentální části a závěrečné diskuzi výsledků, autor popisuje design a syntézu celé řady sloučenin, které jsou v daném oboru bezprecedentní. S využitím tří nově připravených ligandů L2, L4 a L5 se podařilo prokázat zajímavé rozdíly v chemii Sb a Bi. Například rozdíl ve stabilitě tetramerních sloučenin antimonu a bismutu je z pohledu organického chemika velmi zajímavým. Velmi neobvyklým výsledkem je také stabilizace monomerních sloučenin s NCN chelataujícím ligandem L5

Velmi hezkou syntetickou část představuje studium reaktivity nízkovaleนต์ních sloučenin Bi a Sb s chalkogenidy, kde se podařilo připravit některé v literatuře dosud neznámé typy sloučenin (monomerní sulfidy popř. selenidy odvozené od Sb).

Získané výsledky jsou diskutovány srozumitelnou formou, teoretická i experimentální část práce je zpracována na odpovídající úrovni a podobně je tomu i s interpretací získaných výsledků. Je nepochybné, že předložená disertační práce představuje výsledek nemalého experimentálního úsilí. Autor prokázal potřebné experimentální i teoretické znalosti a svými výsledky vybudoval solidní základy pro další rozvoj této problematiky.

Mám několik málo připomínek do diskuze:

1. Lithiace na straně 45 (schéma 36) rozhodně není stereospecifická? Nejedná se zde o vznik žádného stereoizomeru, ale regioisomeru. Jde tedy o regioselektivní reakci.
2. Stránka 49 – je lépe hovořit o dichloridu isoftalové kyseliny. Chlorid by mohl v tomto případě znamenat monosubstituci.
3. Jako organického chemika by mě zajímalo, jak je to vlastně s redukcí iminových vazeb komplexními hydridy u podobných sloučenin? Autor používal stericky objemný hydrid (K-Selectrid), který jak se zdá iminovou funkci běžně nenapadá. Přesto v případě sloučeniny 4 (Schéma 44, str.54) k redukci došlo. Je nějaká představa, proč zde došlo k redukci a v ostatních případech nikoliv? Může zde být vliv použitého kovu (Bi versus Sb)? Jak by to dopadlo s využitím např. LiAlH_4 ? Zkoušel autor podobné běžnější hydridy?

4. Schéma 66, str. 86. Autor předpokládá vznik intermediárního Sb-H hydridu, který pak atakuje iminovou vazbu? Opravdu není možný přímý atak hydridu na imin? A pokud má autor pravdu, proč se tak neděje i v ostatních případech?
5. Velmi neobvyklá je forma Experimentální části. Z mého pohledu je trochu zvláštní, že jsou popisy experimentů doplněny o krátký teoretický úvod, schémata reakcí resp. krátkou diskuzi výsledků, takže vlastně Experimentální část do značné míry připomíná následující část nazvanou Výsledky a diskuze. Nevím, zda bylo snahou autora experimentální část zpřehlednit, ale mám dojem, že se podařil právě opačný výsledek. Identické části textu včetně identických schémat jsou pak v práci na dvou různých místech, a co více, identická schémata lze nalézt pod dvěma různými čísly (např. Schéma 45, str. 54 je totéž jako Schéma 68, str. 88). Podobných zdvojených pasáží jsou v obou částech disertace desítky, takže čtenář je spíše zmaten, než aby tomu bylo naopak. Je možné, že podobné zpracování vychází z nějaké interní uzance Katedry obecné a anorganické chemie a není tedy přímo vinou autora či školitele. V tom případě bych se přimlouval za návrat ke klasickému dělení práce bez zbytečného prolínání Experimentální a Teoretické části, které je z mého pohledu matoucí.
6. Předposlední připomínka se týká charakterizace připravených sloučenin. Trochu mě jako organického chemika mate naprostá absence IR spekter. Domnívám se, že zrovna posuny charakteristických frekvencí iminových skupin by mohly leccos napovědět o charakteru vazeb ve vzniklých sloučeninách. Je nějaký důvod, proč nepoužíváte IR spektrometr?
7. Poslední připomínka je z podobného soudku. V celé disertaci není uvedeno jediné MS spektrum. Chápu, že většina produktů je charakterizována pomocí rentgeno-strukturní analýzy a z pohledu situace v tuhém stavu nepotřebuje další strukturní důkazy. Ovšem situace v roztoku může být dramaticky jiná. Umím si představit, že může nastat rovnováha mezi několika různými species (např. dimer-trimer-tetramer atd.), které nebudou pozorovatelné v NMR spektrech vzhledem k nekompatibilitě s časovou škálou přístroje – např. příliš rychlá chemická výměna (fast exchange conditions). V takových případech by mohl MS přístroj významně pomoci při studiích dynamického chování nízkovalemtních sloučenin Bi a Sb v roztocích?!

Přes vznesené připomínky mohu konstatovat, že disertační práce Ing. Petra Šimona obsahuje množství velmi zajímavých výsledků, což dokládá i soubor dosud publikovaných prací, otištěných v prestižních mezinárodních časopisech. Autor ve své disertační práci nepochybně prokázal schopnost samostatné vědecké činnosti a splňuje tak podmínky § 47, odst. 4 zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách. Na základě výše uvedeného **doporučuji** proto disertační práci Ing. Petra Šimona k obhajobě.

V Praze dne 5. května 2013

Prof. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

