

Na disertační práci Tomáše Chlupatého

Příprava, charakterizace a reaktivita nízkovalemtních sloučenin germania, cínu a olova stabilizovaných amidinátovými a guanidinátovými ligandy

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce více než 160 stran, jako přílohy jsou na závěr přiloženy publikace vzniklé na základě výsledků popsaných v disertační práci. Teoretický úvod popisuje obecně metody přípravy a základní charakteristiky již publikovaných sloučenin germania, cínu a olova obsahující amidinátové a guanidinátové ligandy a reaktivitu stannolenů s konjugovanými C=O a C=N vazbami. Následující experimentální část uvádí použité experimentální techniky. Popis přípravy jednotlivých sloučenin je podstatně zkrácen z důvodu odkazování se na experimentální části v publikacích uvedených v přílohách disertační práce. Podrobně je popsána jen experimentální část věnovaná reaktivitě vybraných sloučenin homoleptického guanidinu cínatého a homoleptického amidinatu cínatého v oxidačních, cykloadičních a substitučních reakcích. Dále disertační práce pokračuje obsáhlou částí popisující a diskutující dosažené výsledky, jež je následovaná stručným závěrem a přehledem citované literatury.

Předložená disertační práce působí velmi dobrým dojmem a tvoří ucelený přehled výsledků dosažených během doktorandského studia. Práce započala přípravou ligandů, jejich solí, pokračovala přípravou sloučenin s prvky 14. skupiny a byla završena studiem reaktivity vtipovaných sloučenin. Bylo připraveno, izolováno a charakterizováno nadprůměrné množství nových sloučenin (celkem 54). Z výsledků disertační práce vznikly tři již vyšlé publikace a vzhledem k množství výsledků při studiu reaktivity je jistě několik publikací plánováno. Všechny publikace jsou v mezinárodních impaktovaných časopisech, které v oboru organokovové chemie patří mezi jedny z nejlepších. K disertační práci nemám významnější připomínky snad je fakt, že přečíslovávání sloučenin z publikací a jejich označování není vždy úplně přehledné. V odkazech na již uvedená schémata v kapitole diskutující výsledky bych ocenil uvedení stránky, neboť při tomto rozsahu disertační práce, množství sloučenin a výsledků je orientace v textu v některých případech složitá.

Nicméně z přehledu dosažených výsledků je patrné že Ing. Tomáš Chlupatý se v rámci své disertační práce seznámil s celou řadou experimentálních a spektroskopických technik užívaných k přípravě a charakterizaci organokovových sloučenin. Množství nově připravených a popsanych sloučenin mluví samo za sebe. Výsledky byly prezentovány na řadě mezinárodních konferencí. Za zmínku jistě stojí i podíl na publikacích v impaktovaných časopisech mimo rámec disertační práce. Proto bych chtěl na závěr konstatovat, že Ing. Tomáš Chlupatý úspěšně sepsal svoji disertační práci **a jednoznačně ji doporučuji k obhajobě.**

K diskuzi o předložené práci mám následující náměty:

- V experimentálních technikách postrádám měření UV-VIS spekter u barevných sloučenin. Při studiu reaktivity vybraných sloučenin bylo získáno množství barevných látek a pro jejich popis a charakterizaci by byla molekulová absorpční spektroskopie přínosná.
- Jakým způsobem byla prováděna zmiňovaná kryoskopická měření a jaká byla přesnost těchto stanovení.
- Molekulová struktura sloučeniny **6** je poměrně unikátní, co podle Vašeho názoru způsobuje upřednostnění η^3 -vazby aromatického kruhu před koordinací další molekuly rozpouštědla. Je tento strukturní motiv pozorovatelný i v roztoku? Proč takovýto typ stabilizace není pozorovatelný v THF?

V Praze dne 17. 9. 2013



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.

Posudek na disertační práci ing. Tomáše Chlupatého

„Příprava, charakterizace a reaktivita nízkovalemtních sloučenin germania, cínu a olova stabilizovaných amidinátovými a guanidinátovými ligandy“

Předložená práce byla vypracována pod vedením prof. ing. A. Růžičky a spadá do tématiky řešené v rámci jeho výzkumné činnosti. Jedná se o disertační práci v oblasti organoprvkové chemie kovů hlavních skupin a obsahem je syntéza nových a dosud neprozkoumaných nízkovalemtních sloučenin Ge, Sn a Pb s amidinátovými a guanidinátovými ligandy. Jak již napovídá sám název, jedná se o počín z oblasti základního výzkumu, který by měl přinést nové poznatky jak ohledně jak syntetických postupů, tak fyzikálně-chemických vlastností těchto látek.

Hned na začátku svého posudku, než přijdu ke kritickému zhodnocení, bych chtěl zdůraznit, že se velice líbilo jak zvolené téma práce, tak i získané výsledky. Je jasné, že disertant musel odvést značné množství experimentální práce a i jistě vyvinout poměrně velké úsilí, aby dosáhl předložených výsledků, jenž přinášejí mnoho nových a zajímavých informací o struktuře a reaktivitě nízkovalemtních sloučenin Ge, Sn a Pb. Nicméně, předložená forma, zpracování a prezentace není z hlediska uživatele, tj. čtenáře, příliš šťastný.

V prvé řadě nepovažuji způsob řazení jednotlivých kapitol za logický. Pro větší přehlednost by jednotlivé kapitoly měly následovat v tomto pořadí: a) úvod to současného stavu problematiky, b) cíle práce, c) výsledky a diskuze, d) experimentální část a poté ostatní sekce. Cíle práce by měly být uvedeny logicky po úvodu, aby čtenáři bylo jasné, čím se tyto cíle liší od dosavadních znalostí. Název kapitoly 3 (teoretická část) navozuje dojem, že se bude jednat o teoretické úvahy a výpočty. To samozřejmě není pravda, protože obsahuje shrnutí dosavadních poznatků v této oblasti, proto by se i takto měla jmenovat daná kapitola. V kapitole 2 (cíle práce) se píše, že jedním z cílů je i aktivace malých molekul, ale v kapitole 3 nejsou uvedeny žádné informace o současném stavu této problematiky. Dále je poněkud úsměvné, že na závěr této kapitoly, jež zabírá 1,5 stránky textu je uveden odstavec nazvaný „shrnutí cílů práce“?! Je možné, že zvolený způsob řazení odpovídá zavedeným pravidlům na pracovišti disertanta a zvyklostem v této oblasti chemie, ale nepřipívá to k plynulému a logickému toku informací.

Použití řazení kapitol ve svém důsledku vede k zásadnímu problému spočívajícím v tom, že schémata reakcí diskutovaná v kapitole 5 se nachází v kapitole 4. Často jsou od sebe vzdálená 20 a více stránek (namátkou str. 75, odst. 2, řád. 2, ale schéma je na str. 53; str. 83, odst. 1, řád. 2, ale schéma je na str. 57, str. 107, odst. 2, řád. 2, ale schéma je na str. 62, atd.). Z toho jasně vyplývá, že čtenář musí v práci neustále listovat tam a zpět, aby věděl, o čem se píše a co se popisuje. To je značně vyčerpávající a po přečtení maximálně dvou stránek se pozornost a zájem o další čtení se začne limitně přibližovat nule.

Další obecné poznámky

1. Grafická úprava tabulek je mizerná. Autor by si měl vzít příklad z jeho vlastních publikací, jak mají být tabulky zpracované.
2. Ve schématu 79 (str. 109), se pletou čísla sloučenin s posuny NMR (to se opakuje i v dalších schématech např. 80 (str. 109)). Nebylo by bývalo lepší dát hodnoty posunů do tabulek?
3. V řadě schémat chybí číslování sloučenin (např. 79, 80).

Konkrétnější komentáře

Str. 85, odst. 1, poslední věta. Autor tvrdí, že absence plumbylenu může být způsobena jeho nestabilitou. Co se tedy v roztoku či pevné fázi nachází?

Str. 106-107. Má zbarvení připravených sloučenin v tabulkách 6 a 11 nějaký hlubší význam? Proč nebyly v žádném případě změřeny UV-VIS spektra?

Str. 110, odst. 4. Autor píše, že byl pozorován velký rozdíl v reaktivitě malonátu ve srovnání s diony. To je jistě překvapivé a nečekané. No, aby ne, když se jedná v prvním případě o ketoester a v druhém o diketony. Možná by bylo vhodné srovnat reaktivitu s pK_A použitým sloučenin.

Str. 111, odst. 3, řád. 5-6. Autor tvrdí, že reaguje guanidinát cínu **37** s 2-brom-1,3-difenylopropan-1,3-dionem přednostně oxidativní adicí místo substitucí, protože dion nemá kyselý vodík. To ale není správné tvrzení, protože použitý dion kyselý vodík rozhodně obsahuje.

Str. 112, odst. 1, řád. 2. Tady je vhodné disertanta upozornit, že malonylchlorid není derivát diketonů, ale malonové kyseliny. Tudíž srovnávat diketon a chlorid kyseliny z hlediska reaktivity je nesmysl.

Str. 112, kap. 5.4.1.4. Není jasné, co se očekávalo od zkoumaných reakcí. K reakcím vůbec nedošlo, tj. látky nereagovaly? Nebo reagovaly, ale žádné produkty se nepodařilo izolovat či identifikovat?

Str. 116, tab. 9. Bývalo by bylo lepší seřadit diketony podle kyselosti (pK_A) a porovnat je s hodnotami posunu ^{119}Sn . Upozornění: dimethylmalonát nepatří mezi skupinu 1,3-dionů!

Str. 125, odst. 2, řád. 3. Autor tvrdí, že nižší výtěžky reakcí stannylenu **22** jsou způsobeny vzdušnou vlhkostí. Proč tedy nebyly reakce prováděny za bezvodých podmínek? Pokud ano, kde se tam vzala vzdušná vlhkost?

Str. 126, odst. 4. Závěry udělané na základě reakce stannylenu **22** s kyslíkem jsou, mírně řečeno, absurdní. Vydávat oxidaci za aktivaci kyslíku a tím tvrdit že bylo dosaženo jedno z cílů práce, tj. aktivace malých molekul, je velmi neskromné. V tomto ohledu so dovolím tvrdit, že v celé práci není jedna zmínka o úspěšné aktivaci malých molekul jako CO, acetylen, CO₂, atd. Na druhou stranu je nutné připustit, že nízká či dokonce nulová reaktivita připravených sloučenin vůči „malým molekulám“ nemusí souviset se schopnostmi disertanta.

Překlepy

Str. 85, odst. 2, poslední věta. Spojená slova.

Str. 108, odst. 1, řád. 1. Spojená slova.

Str. 110, odst. 3, řád. 1. Má se psát „dimethylmalonátem“.

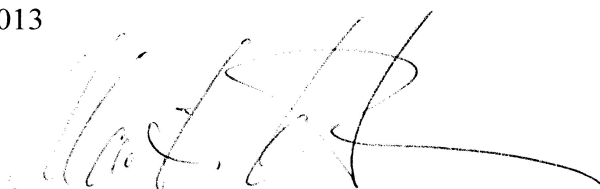
Konkrétní dotazy

1. Disertant v cílech práce píše, že jedním z úkolů je i aktivace „malých molekul“. Mimochodem diony a podobné látky nelze považovat za „malé molekuly“. Toto privilegium je vyhrazeno molekulám jako methan (možná i dalším nižších nasyceným či nenasyčeným uhlovodíkům), CO, CO₂, N₂, atd. Nikde však není zdůvodněno proč a na základě jakých teoretických úvah byla přepokládána reaktivita připravených nízkovalemtních sloučenin s těmito molekulami. Mohl by se disertant v tomto ohledu konkrétně vyjádřit?

Další dotazy nemám, bude bohatě stačit, když se disertant vyjádří k výše uvedeným poznámkám a dotazu. Na závěr svého posudku konstatuji, že předložená práce je splňuje předpoklady kladené na tento typ prací. Proto ji doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 10.9.2013

Prof. RNDr. Martin Kotora, CSc





Prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.
Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze
Hlavova 2030, 128 40 Praha
E-mail: stepnic@natur.cuni.cz
Fax: +420 221 951 253

V Praze, 2.9.2013

Posudek oponenta na doktorskou disertační práci Ing. Tomáše Chlupatého

Disertační práce Ing. Chlupatého je koncipována jako shrnutí několika již publikovaných dílčích témat bez úplné experimentální části a je doplněna o kompletní výsledky, které na publikování zřejmě ještě čekají. Představuje rozsáhlý a tematicky ucelený soubor, který prezentuje výsledky nashromážděné při přípravě nových organokovových sloučenin dvojmocných prvků čtvrté hlavní skupiny vybavených stabilizujícími guanidinátovými nebo amidinátovými ligandy a studiu jejich reaktivity. Prezentované výsledky prokazují, že autor postupoval systematicky a adekvátně deklarovaným cílům práce. Veškeré nově připravené sloučeniny navíc zevrubně charakterizoval obvyklými konvenčními a spektrálními metodami a v mnoha případech také monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou.

Adept prezentuje výsledky jasně a s ohledem na jejich množství i poměrně přehledně a v souvislostech s literaturou. Jen někdy (pravděpodobně ve snaze o stručnost) se uchyluje ke kusým či schématickým formulacím. Neubrání se samozřejmě i občasným zavádějícím tvrzením (kupříkladu str. 32: komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ je označen jako tetrakarbonyl molybden, str. 34: „za vzniku dithiokarboxylátového analoga atomu germania“, str. 48: „NPD atomy“ nebo str. 74: „solvatovaných molekul rozpouštědla“) a rovněž chybám ve schématech jako jsou například strukturní prezentace nitrilů jako molekul lomených na nitrilovém uhlíku, chybné vzorce ve Schématu 28 (Me vs. SiMe_3) nebo záměna ferrocenu s ferrocenylem (Schéma 6). Zásadnější je absence základních obecných referencí shrnujících chemické vlastnosti karbodiimidů a guanidinů v úvodu do problematiky. Přehlednosti diskuse by zase jistě napomohlo znovuuvedení syntetických Schémat nebo spíše jejich přesunutí z předcházející Experimentální části.

Z věcných výhrad a jako podnět pro diskusi bych uvedl následující.

- (1) V popisu Obrázků 33 a 36 by mělo být uvedeno, zda byly prezentované struktury stanoveny rentgenostrukturní analýzou či plynou z DFT výpočtů. Zároveň dodávám, že roviny tříatomových fragmentů NCN ve strukturách sloučenin **4**, **5** a **7** musejí být rovnoběžné, neboť jsou sobě vzorem a obrazem generovaným krystalografickou inverzí (str. 78). Zajímalo by mě rovněž, zda autor neuvažoval použít k popisu struktur guanidinových derivátů koncept γ -aromaticity a zda se v případě sloučeniny **16** nenechal inspirovat vazbou popsanou v η^4 -trimethylenmethanových komplexech přechodných kovů.
- (2) Při přípravě guanidinátových komplexů autor vycházel i z EDC, který nese donorovou skupinu v poloze vhodné pro vznik chelátů. Proč nebyl tento diimid použit i přípravě obdobných amidinátových komplexů?

(3) Sloučenina 27 izolovaná náhodou z netěsné nádoby by mohla představovat intermediát na cestě k produktu „totální“ oxidace kyslíkem, která byla pozorována v případě bis(guanidinátu) **22** nebo guanidinátu **31**. Bylo by možné izolovat podobný produkt kompletní oxidace i v případě amidinátu **15**?

(4) Autor v práci poměrně rozsáhle avšak nepodloženě diskutuje zabarvení diketonátových derivátů. Pozorované trendy měl demonstrovat trendy z UV-vis spekter a popř. i DFT výpočtů. Podobné platí i pro diskusi možné strukturní dynamiky amidinů a amidinátů, pro jejíž podporu postrádám alespoň omezená VT NMR data.

Závěrem konstatuji, že disertační práci Ing. Tomáše Chlupatého považuji za tématicky i technicky velmi zdařilé dílo, které již z velké části prošlo náročným recenzním řízením při publikování v odborném tisku. Práci doporučuji k dalšímu řízení.

