

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 11. 11. 2015

OPONENTSKÝ POSUDOK

na dizertačnú prácu Ing. Barbory Mairychovej, „N→Sn koordinované diorganocínicité sločeniny obsahujúci väzbu Sn–X (X = prvok 16. skupiny“), vypracovanú na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie, Fakulty chemicko-technologickkej, Univerzita Pardubice.

Školiteľ: Doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

Ing. Barbora Mairychová vypracoval v rámci doktorandského štúdia a predložil ako dizertačnú prácu vedecky aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa prípravou, štruktúrou a reaktivitou diorganocínicitých chalkogenidov LPhSnX (X = Te, Se, S, O) obsahujúcich *N,C,N*-chelátujúci ligand L. Značná pozornosť sa v práci venuje reakciám diorganocínicitého karbonátu LPhSnCO₃ s oxidmi ako aj anorganickými a karboxylovými kyselinami. Posledná časť práce sa venuje štúdiu diorganocínicitých zlúčenín obsahujúcich stericky bránený *C,N*-chelátujúci ligand L^{CN}. V priebehu dizertačnej práce bolo pripravených 60 nových organokovových zlúčenín cínu. Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie v roztoku, hmotnostnej spektrometrie (ESI-MS) a vo väčšine prípadov štruktúra produktov v tuhej fáze bola zistená RTG štruktúrnou analýzou.

Posudzovaná dizertačná práca pomerne veľkého rozsahu 189 strán má obvyklé členenie kapitol. Súčasťou práce je aj príloha 8 vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch. Tento počet je v prípade uvedenej dizertačnej práce výborný najmä v súvislosti s konštatovaním, že až v 5 CC prácach je dizertantka prvým autorom a všetky publikácie bezprostredne súvisia s témou dizertačnej práce.

K predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

- V experimentálnej časti práce (str. 53) sa uvádza, že na charakterizáciu pripravených zlúčenín sa aj IČ a UV-VIS spektroskopia. Výsledky týchto

metód sa však v práci neuvádzajú a ani nediskutujú. Na str. 57 je v prípade IČ spektier len stručná poznámka o spôsobe merania (ATR a nujolová suspenzia) ako aj o zhodnosti spektier takto nameraných spektier. Vysvetlite význam použitia týchto metód v prípade študovaných zlúčenín.

- Diskusia o násobnosti väzieb Sn–X (X = O, S, Se a Te)* na str. 111 a 112 je rozporuplná. Niekedy sa táto väzba prezentuje ako jednoduchá polárna väzba a niekedy ako násobná väzba Sn=X. Dá sa v závislosti od atómu X usudzovať na rôznu ochotu k tvorbe násobnej väzby? Zväčšuje sa táto ochota smerom k atómu Te?
- V práci sa opisuje príprava monomerných komplexov LPhSnCO₃ (**8**) a LPhSnSO₃ (**10**) obsahujúcich terminálne (chelátovo) koordinovanú uhličitanovú, resp. siričitanovú skupinu. V prípade komplexu **11** sa pozoruje mostíkový spôsob koordinácie seleničitanovej skupiny. Mate pre to nejaké vysvetlenie? V tejto súvislosti je potrebné vysvetliť tvrdenie na str. 128, že „vplyvom prítomnosti *N,C,N*-chelátujúceho ligandu ľahko dochádza k stabilizácii terminálne (chelátovo) viazaných anorganických fragmentov MO₃²⁻ (M = C, S, Se).“
- Dizertantka by mala vysvetliť zloženie komplexu **22** uvádzaného na str. 134 v ktorého zložení sa uvádza raz mostíkovo koordinovaná molekula vody a v schéme 50 alebo aj na obr. 43 je znázornená mostíkovo koordinovaná hydroxidová skupina.
- Na str. 136 doktorandka tvrdí, že kyselina fosforitá H₃PO₃ (pK_{a1} = 1,8) je na základe porovnania hodnôt pK_{a1} slabšou kyselinou v porovnaní s kyselinou *t*-BuPO₃H₂ (pK_{a1} = 2,79). Podobne aj na str. 138 sa uvádza, že *t*-BuPO₃H₂ je silnejšou Lewisovou kyselinou v porovnaní s H₃PO₃. Toto konštatovanie potrebuje vysvetlenie.
- V kapitole 5.5 a 5.6 sa bez vysvetlenia používa skratka COF. Doktorandka by mohla tento pojem bližšie objasniť aj v súvislosti s často používaným pojmom metal organic frameworks (MOFs).
- Ako jeden z cieľov práce (str. 52) sa uvádza príprava diorganocínichých chalkogenidov LPhSnX obsahujúcich terminálnu väzbu Sn=X s cieľom preskúmať reaktivitu tejto väzby. V záveroch práce nie je splnenie tohto cieľa jednoznačne zhodnotené a na štúdium reaktivity sa použil karbonáto

komplex LR_2SnCO_3 . Skúšali ste použiť ako východiskové látky aj zlúčeniny LPhSnX ?

V záveroch práce (6. kapitola) mohla dizertandka venovať väčšiu pozornosť perspektívam štúdiá a možnostiam využitia skúmaných diorganocínichých zlúčenín. Ktoré z pripravených zlúčenín 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. 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 preukázala Ing. Barbora Mairychová 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 Sn. Práca je napísaná aj po formálnej stránke bez závažnejších nedostatkov. Podiel autorky na získaných výsledkoch a ich prezentáciu v odborných časopisoch pokladám za výborný a preto navrhujem po úspešnom obhájení posudzovanej práce udeliť menovanej vedecko – akademickú hodnosť „philosophiae doctor“ (skratka PhD) v odbore Anorganická chémia.


Prof. Ing. Peter Segľa, DrSc.

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Barbora Mairychová

„N-Sn Coordinated Diorganotin(IV) Compounds Containing Bond Sn-X (X= Element of 16. Group)“

Doktorská disertační práce Ing. Barbory Mairychové představuje ucelenou práci sestávající ze 191 stran textu a osmi příloh. Text disertační práce je standardně členěn do 6 kapitol, seznamu použité literatury a kopii publikovaných prací, které tvoří přílohu disertace. Disertační práce řeší aktuální problematiku organokovových sloučenin cínu na bázi N-Sn koordinovaných diorganocíničitých chalkogenidů obsahujících vazbu Sn-X. Tato problematika je dlouhodobě systematicky řešena na Katedře obecné a anorganické chemie z oblasti organokovových sloučenin p-prvků.

Ing. Mairychová syntetizovala velké množství nových organokovových sloučenin cínu, které byly následně charakterizovány množstvím analytických technik a také pomocí RTG difrakce na monokrystalech pro určení struktury. Následně byly studovány možnosti stabilizace terminální vazby Sn=X (X-chalkogen) a reaktivita syntetizovaných látek s terminální vazbou Sn=O. Tato práce řeší doposud málo prozkoumané organokovové sloučeniny cínu obsahující terminální vazbu Sn=X, kde X je zejména kyslík. V práci se studováno široké spektrum ligandů včetně některých velmi objemných a stericky náročných sloučenin, které dovolují stabilizaci terminální Sn=X vazby. Další velmi atraktivní částí práce je syntéza cyklických koordinačních sloučenin na bázi stannaboroxinů a také alumaboroxinů a studium jejich reaktivity. Během práce se podařilo připravit množství monokrystalů nezbytných pro určení struktury. O aktuálnosti tématu také svědčí nadprůměrný publikační výstup této disertační práce. Získané výsledky byly publikovány v letech 2011-2014 v 8 impaktovaných časopisech s recenzním řízením.

Konec disertace je shrnut stručným závěrem shrnujícím jednotlivé skupiny syntetizovaných látek. Syntetizované koordinační sloučeniny mají velký potenciál jako prekurzorů pro depozici tenkých vrstev IV-VI polovodičů s definovanou stechiometrií. Jelikož obsahují současně prvek VI i IV skupiny. Další aplikační potenciál mají nově syntetizované látky v katalýze. Seznam použité literatury obsahuje 124 odkazů na literaturu.

Na závěr je přiloženo 8 původních prací publikovaných v impaktovaných časopisech. Velice kladně hodnotím vysoce nadprůměrný a kvalitní publikační výstup vzniklý při řešení této disertace. Disertační práce obsahuje pouze minimum formálních chyb.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

- 1) Mají některé ze syntetizovaných látek dostatečnou tenzi par aby je bylo možné použít i pro depozice z plynné fáze?
- 2) Je možné ovlivnit stabilitu syntetizovaných látek vůči oxidaci vzdušným kyslíkem pomocí vhodné volby koordinujícího ligandu?
- 3) Byly studovány elektrochemické vlastnosti diorganociničitých chalkogenidů obsahujících ferrocenylový ligand?
- 4) V případě stannaboroxinových sloučenin X-Y je okolí centrálního atomu cínu symetrické. Toto však neplatí pro jejich hydrolyzní produkty stannaboráty X-Y. Byly tyto sloučeniny testovány jako možné materiály pro NLO?

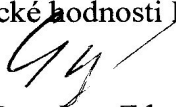
Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly publikovány v osmi impaktovaných časopisech včetně nadprůměrných časopisů jako je Dalton Transactions. Autorka disertační práce prokázala vysokou schopnost samostatné vědecké práce a všechny cíle disertační práce vytýčené v Kapitole 3 (str. 50-53) byly splněny.

Na základě výše uvedených skutečností disertantka splnila požadavky kladené na doktorské disertační práce z hlediska kvalitativního i kvantitativního a práci Ing. Barbory Mairykové

doporučuji

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.


Doc. Ing. Zdeněk Sofer, Ph.D.

Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze
Technická 5
166 28 Praha 6

V Praze 10.11.2015

na disertační práci Ing. Barbory Mairychové

***N→Sn KOORDINOVANÉ DIORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY
OBSAHUJÍCÍ VAZBU Sn-X (X = PRVEK 16. SKUPINY)***

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu a rozdělení v délce 191 stran bez přiložených publikací, které tvoří přílohu práce. Z experimentů popsaných v disertační práci vzniklo nadprůměrné množství publikací (8) v recenzovaných časopisech, které patří v oboru koordinační chemie mezi jedny z nejlepších. V pěti pracích je Ing. Barbora Mairychová rovněž první autorkou.

Celkově na mě předložená disertační práce působí velmi dobrým dojmem. Práce je psána bez překlepů, chyb a velmi čtivou formou. Po obecném svěžím úvodu popisujícím v literatuře nalezené výsledky v rámci studované problematiky je čtenář vtažen do obecné experimentální části popisující metody charakterizace připravených sloučenin. Škoda jen, že některé metody strukturálního výzkumu zastoupené v tomto přehledu nebyly použity pro charakterizaci většiny nově připravených látek. Dle mého názoru i IČ a UV-VIS spektroskopie mají své nezastupitelné místo v popisu nových sloučenin, i když chápu přednostní postavení NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy a to i v závislosti na množství získaného materiálu.

Pracovní postupy a charakterizace připravených sloučenin jsou společně podrobně popsány v experimentální části, na níž navazuje velmi obsáhlá část věnovaná popisu jednotlivých výsledků a jejich diskuzi. V této části je značná část věnována popisu jednotlivých krystalových struktur získaných produktů a jejich NMR spekter, což jak již bylo zmíněno, jsou dvě nejpoužívanější metody charakterizace vzniklých sloučenin. Obsahově menší část je věnována srovnání obdržných výsledků s literaturou i vzájemně mezi sebou. V této části postrádám více obecných srovnání jednotlivých struktur mezi sebou přehledně zpracovaných například do tabulek a vyzdvižení zajímavých a neočekávaných trendů. Jisté náznaky tohoto typu diskuze v práci jsou, ale uvítal bych jejich zastoupení ve větší míře. Na druhou stranu na mě čtení kapitoly "Výsledky a diskuze" působilo velmi příjemně a připomínalo mi poutavý román, který po vlašném a téměř uspávajícím rozjezdu dostává velmi rychlý spád. Objevují se zde další a zcela nečekané možnosti a zápletky nakonec gradující v záplavě množství prozkoumaných reakcí a získaných sloučenin. Návratem do

reality všedního dne pak posléze působí závěrečné shrnutí, které pouze opětovně shrnuje již v úvodu disertační práce zmíněné cíle a úkoly. V této části postrádám obecné zhodnocení přínosu získaných výsledků a jejich využití v dalším výzkumu, jenž zcela jistě bude na tyto výsledky navazovat.

Závěrem bych rád konstatoval, že použité pracovní postupy, metody charakterizace připravených sloučenin jakož i sepsání disertační práce jsou v souladu s požadavky kladenými na studenty doktorského studia a jednoznačně doporučuji předloženou disertační práci Ing. Barbory Mairychové k obhajobě a navrhuji klasifikaci této práce známkou výborně.

K disertační práci mám následující dotazy:

- 1) Na obrázku 1 v teoretické části mně zaujala přítomnost $(\text{CH}_2)_n$ můstků mezi vrstvami diorganocíníčitýho směsného oxidu. Jak tyto můstky vznikají, jaký mají původ a jak dlouhé mohou být? (Jaké je n ?)
- 2) U diorganocíníčitých chalkogenonů byl pozorován vliv rozpouštědla na strukturu těchto látek, jedná se o monomerní a dimerní formu těchto sloučenin. Stejný trend byl pozorován rovněž u diorganocíníčitých oxidů. Monomerní a dimerní formy byly popsány pomocí NMR spekter. Proč se charakterizace těchto sloučenin (forem) a popis jejich vzniku neobjevuje v experimentální části ale pouze v diskuzi výsledků? Jedinou výjimkou je monomer sloučeniny 3, jehož charakterizace je v experimentální části uvedena, ale bez jakékoliv zmínky jak tuto formu připravit. Jak by se dal podle Vás tento efekt vlivu rozpouštědla vysvětlit? Má to nějaký vztah k přítomnosti chlorových atomů v použitých rozpouštědlech?
- 3) Jaká je stabilita organocíníčitých karbonátů (sloučeniny 8 a 9) vůči vodě a vzdušné vlhkosti? Nedochozí k zpětné reakci na dimerní diorganocíníčitý oxid?
- 4) Můžete mi popsat, jak funguje technika volného odpařování z nasycených roztoků pod inertní atmosférou za použití Schlenkových baněk?
- 5) U některých sloučenin obsahujících *N,C,N*-chelataující ligand **L** jsou v molekulových strukturách získaných analýzou monokrystalického materiálu odlišné vzdálenosti atomů dusíku od centrálního atomu cínu. Jak je tomu v roztoku těchto látek? Je zachována koordinace atomů dusíku i v roztocích?



V Praze, 19. 11. 2015

Mgr. Michal Horáček, Ph.D.