

Posudek disertační práce ing. Miroslava Nováka „Stericky náročné C,N-chelatující ligandy v chemii prvků 14. skupiny“

Předložená práce je zahájena krátkým Úvodem, po kterém následují Teoretická část a krátká podkapitola Cíle a záměry. Dalšími v pořadí jsou Experimentální část, Výsledky a diskuse, Závěr, Literatura a Přílohy. Z údajů na WoS vyplývá, že uchazeč se autorsky podílel na sedmi publikacích, uveřejněných v letech 2014-2016. Součástí příloh jsou čtyři prvoautorské publikace, obsahově související s disertací. Nelze přehlédnout, že jsou ve špičkových časopisech, jako je *Organometallics* a *Chem. Eur. J.* Disertace tak více než dostatečně splňuje podmínky odst. 4 § 47 zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, a podmínky dané Studijním a zkušebním řádem Univerzity Pardubice.

Práce je zaměřena na průzkum struktury dosud méně obvyklých sloučenin prvků 14. skupiny, především Ge a Sn, ve kterých mají tyto prvky formální oxidační číslo +1 a které jsou formálně analogické acetylenu. Povaha vazby (LM-ML) v těchto látkách vyžaduje dodatečnou stabilizaci prostřednictvím objemných ligandů či dodatečné chelatace postranním ramenem pincerového ligandu. Autor tak mohl navázat na nepřeborné množství zkušeností mateřského pracoviště, které se dlouhodobě zabývá pincerovými komplexy. Jeho hlavním cílem bylo studium stabilizačních schopností ligandů, které kombinují sterickou zábranu s další chelatací iminovou či aminomethylovou skupinou. Jde o typický projekt základního výzkumu, zaměřený na velmi zajímavou tematiku, přitažlivou i pro syntetického organického chemika.

První zvolený organický ligand, nabízející pouze dodatečnou chelataci jedním ramenem, celkem očekávaně nestabilizoval ani výchozí organohalotetryleny LMCl. Dodáním sterické zábrany v podobě dioxolanového cyklu k benzenovému základu se podařilo připravit odpovídající stannylen $LSnCl$, ale redukce látky na distannyn vedla pouze k disproporcionačním reakcím a izolaci homoleptického komplexu L_2Sn . Další zvýšení sterické zábrany (nahrazení dioxolanu *tert*-butylem v *o*-poloze fenylu) umožnilo jak přípravu výchozích komplexů LMCl, tak jejich redukci na odpovídající distannyny a digermyny L_2M_2 . Studium struktury těchto látek pomocí fyzikálních a výpočetních metod vedlo k závěru, že vazba Ge-Ge a Sn-Sn se v důsledku chelatace dusíkem více blíží vazbě jednoduché. Autor se dále zaměřil na redoxní chování těchto sloučenin při cyklické voltametii a reakci se stabilizovaným radikálem (TEMPO). Za vůbec nejzajímavější pak považují přípravu komplexů distannynů s karbonylem železa, jejichž existence dokládá schopnost volného elektronového páru cínu komplexovat atom přechodného kovu. Prostou záměnou syntetických operací (nejprve reakce $LSnCl$ s $Cr(CO)_6$, pak redukce) se podařilo připravit i komplexy s dvěma atomy přechodného kovu. V případě chelatace iminovou skupinou byla pozorována intramolekulární redukce (přenosem hydridu z cínu v prvotně vzniklé sloučenině $LSnH$) na amin, a přítomnost wolframu umožnila izolaci a charakterizaci velmi neobvyklého organocínatého hydridu. V poslední části se kandidát zabýval spontánními hydrometalačními reakcemi komplexů typu LMH, ke kterým dochází, je-li součástí ligandu L postranní chelatující rameno s iminoskupinou. Jejich výsledkem bylo opět několik strukturně zajímavých komplexů, analogických bicyklickým a spirocyklickým látkám.

Celkem bylo připraveno 37 nových komplexů, jejichž struktura byla v celé řadě případů kromě NMR určena i rentgenovou difrakční analýzou, takže o ní nelze mít žádné pochybnosti, protože to tak zkrátka je. Oceňuji, že při diskusi dat získaných fyzikálními metodami autor

vybírá především důležité údaje, snaží se o diskusi v porovnání s již publikovanými látkami a vyvození závěrů o podstatě vazeb.

Po formální stránce je disertace napsána velmi přehledně, s přijatelným množstvím překlepů, jazykových a formálních chyb, které nejsou tak závažné, aby vyžadovaly opravu. I přes množství dat, získaných fyzikálními měřeními, kterými byl čtenář zahrnut, se práce dobře četla a nebyl problém se v ní orientovat.

Formální poznámky:

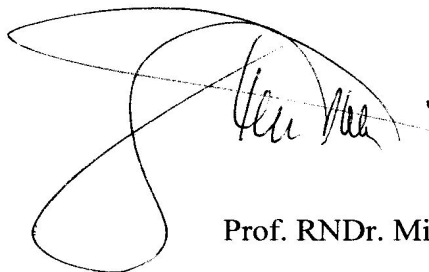
1. Vzhledem k tomu, že strukturní analýza připravených látek vyžadovala použití více fyzikálních metod, by uchazeč měl v průběhu obhajoby specifikovat, která měření prováděl samostatně.
2. Str. 27, Obr. 9. Struktura vpravo dole obsahuje pětivazný uhlík. Chápu ji pouze tehdy, je-li interakce atomu M, vázaného kovalentně k ligandu Y, s benzenovým jádrem pouze koordinační.
3. Str. 122 a podobné příklady od str. 129 dále. Osobně bych se přimlouval za přesnější názvosloví, komplex 29 je, přesně řečeno, derivát benzo[d][1,2]azastannolu.

Následující otázky mají sloužit jako podklad pro diskusi a/nebo pro moje poučení:

1. Jak reakce distannynu **11** a digermynu **13** s TEMPO dokazují chování těchto látek jako „...kineticky stabilizovaných analog obsahujících **dvojnou vazbu** Sn-Sn resp. Ge-Ge...“ (viz tvrzení autora na str. 110 nahoře)? Domnívám se, že z hlediska průběhu je oba procesy možné považovat za homolytické štěpení jednoduché vazby Sn-Sn resp. Ge-Ge radikálem.
2. V distannynech **17** a **18** dochází při komplexaci jednoho z atomů cínu na železo k posunu signálu ^{119}Sn k vyššímu poli, tj. k většímu stínění. Naopak, v komplexech **20** a **21** dochází po komplexaci Sn s chromem k výraznému posunu k nižšímu poli. Je mi sice jasné, že jde o dva typy komplexů, které nejde jednoduchým způsobem srovnávat, ale přesto se chci zeptat, zda je možné tyto trendy nějak jednoduše racionalizovat.
3. Je reálné pro připravené komplexy distannynů s karbonyly přechodných kovů anticipovat nějaké další syntetické využití?

Závěrem konstatuji, že práce ing. Nováka je podle mého názoru excelentní disertační práci, která pojednává o atraktivním tématu a je z hlediska publikačních výstupů nadstandardní, a to i s přihlédnutím k tomu, že jde o kolektivní díla. Práce splňuje všechny podstatné náležitosti a lze ji použít jako podklad pro obhajobu.

V Hradci Králové 31. 8. 2016



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.

**Oponentský posudek na dizertační práci Ing. Miroslava Nováka
„Stericky náročné C,N-chelatující ligandy v chemii prvků 14. skupiny“**

Posuzovaná dizertační práce Ing. Miroslava Nováka se zabývá studiem organoprvkových sloučenin prvků 14. skupiny, ve kterých jako ligandy vystupují stericky náročné C,N-chelatující ligandy. V celé práci stojí v centru pozornosti těžší prvky 14. skupiny a sloučeniny z nich odvozené. Uchazeč popisuje nejenom vlastní syntézu nově připravených látek, ale podává i jejich velmi důkladnou spektrální charakterizaci užitím různých technik, jako např. multinukleární NMR či IČ spektroskopie. Samozřejmostí je i provedení elementární analýzy a u převážné většiny látek se navíc podařilo vypěstovat vhodný monokrystal k provedení difrakčních experimentů. Rozsah aplikovaných technik tím umožnil autorovi podat takřka úplný rozbor i charakterizaci všech jím připravených sloučenin.

Úloha oponenta práce byla značně zjednodušena skutečností, že jako součást předložené dizertační práce byly do ní zahrnuty čtyři články již publikované v renomovaných vědeckých časopisech. Jelikož publikované texty úspěšně prošly náročným recenzním řízením před jejich otištěním, všiml si podrobně autor těchto řádků hlavně textu, který je koncipován jako úvod do celé problematiky a tematiku řešenou v publikovaných textech uvádí do monotematického celku. Uvedenou organizací dizertační práce se podařilo jejímu autorovi napsat dílo s vysokou vědeckou úrovní, nicméně stále formou srozumitelného přehledu i pro neodborníky v dané oblasti chemie.

Práce je napsána velmi čtivě a přehledně a navíc oceňuji minimální počet překlepů i nedůsledností v ní se vyskytnuvších. Při větším rozsahu jakéhokoliv spisu se pár drobných nedostatků do textu vloudí snadno, což je i případ posuzovaného textu. Výchyt nalezených nedostatků si dovoluji uvést níže:

- str. 20. Proč jsou u sloučeniny $\{(Bbt)Ge\}_2$ uvedeny dvě meziatomové vzdálenosti Ge-Ge?
- str. 21. V Tabulce 1 (a dále v Tabulce 2 a v Tabulce 3) je součet kovalentních poloměrů kov-kov vždy delší pro trojnou vazbu nežli pro analogickou dvojnou. Je tomu skutečně tak? Pokud ano, jaký je formální řád vazby kupř. po hypotetickou sloučeninu obsahující dva atomy Ge separovaných 2.26 Å od sebe?
- str. 24, Obrázek 5. Notace ireducibilních reprezentací pro vodíkové atomy je špatně a popisky jsou přiřazeny nesprávně (např. π_u ve skutečnosti žádnou antisymetrii nevykazuje). Navíc kombinace hraničních orbitalů v obrázku vlevo určitě nemůže poskytnout útvary nakreslené v témže obrázku vpravo (např. kombinace $\pi_u + \pi_u$).
- str. 36. V celé práci jsou pojmy „násobný charakter vazby“ a „řád vazby“ volně zaměňovány. Je pravda, že tyto dva pojmy lze bez větších problémů zaměnit pro případ vazeb uhlík-uhlík, v případě sloučenin obsahujících kovy již tomu tak být nemusí. Navíc lze očekávat, že u často značně komplikovaných vazeb kov-kov může být kovalentní interakce zprostředkována několika kovovými orbitaly, přičemž každý zúčastněný orbital bude populován neceločíselným počtem elektronů. V takovém případě by příslušná vazba měla jednoznačně násobný charakter, vzdor tomu, že dle celkového počtu elektronů v překrývajících se orbitalech může efektivní řád vazby stále dosahovat hodnot kolem jedné, v některých případech dokonce i nižší.
- str. 45. Celý odstavec 4.1.2. by si zasloužil revizi. Jednak MoK α zdroj záření neexistuje (v principu by se sice zkonstruovat dal použitím paprsku elektronů majících navlas stejnou energii, ale bylo by to ohromně nákladné i složité), proto se v praxi aplikuje monochromátor na bílé Röntgenovo záření. Také formulaci „upřesnění metodou nejmenších čtverců ze všech reflexí“ považuji za nešťastnou. Z důvodu výskytu možných numerických nestabilit kontrolují krystalografické programy na přítomnost „vadných“ reflexí, jejichž zahrnutí do upřesnění mohou způsobit značné problémy. Někdy se v praxi stává, že vlivem nevhodných experimentálních podmínek či nesprávné redukce dat (např. přeexpozice vzorku, saturace detektoru či vyhodnocovací elektroniky, apod.) i difrakce, které by měly být systematicky vyhaslé, se jeví dle kritéria $I/2\sigma(I)$ stále jako pozorované. U některých dalších difrakcí navíc může dojít k vážnému porušení Friedelova zákona nebo

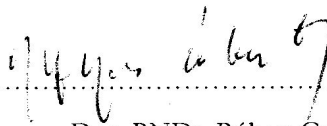
symetrických relací daných prostorovou grupou, případně v k výskytu Renningerova efektu. Pokud je na základě fyzikálních zákonitostí zřejmé, že intenzity některých difrakcí jsou postíženy vážnou odchylkou, jsou všechny postižené difrakce na začátku upřesňování automaticky potlačeny. Mojí naprosto nejvážnější výhradou vůči danému odstavci ale je, že jsem větě „Vodíkové atomy byly lokalizovány na diferenční Fourierově mapě s dořešením krystalové struktury přepočítáním do ideálních pozic podle přiřazených teplotních faktorů“ neporozuměl vůbec.

- str. 47, Tabulka 5. Rozměry krystalů jsou správně mm x mm x mm. Dále předpokládám, že řádek „Pozorované $(I/2\sigma(I))$ “ udává počet pozorovaných difrakcí. Co značí potom údaj v závorce ve stejném řádku?

Konstatuji, že výše zmíněné poznámky jsou vesměs formálního charakteru a přínos práce nijako nesnižují. Do diskuze při vlastní obhajobě doporučuji kromě zodpovězení dotazů uvedených výše zamyslet se nad překvapivou barevností některých komplexů (strana 60 a následující). Je známo, jaké přechody jsou zodpovědné za uvedené barvy sloučenin?

Závěrem shrnuji, že předložená dizertační práce pana Ing. Miroslava Nováka představuje velmi kvalitní dílo. Rozsah získaných výsledků i úroveň jejich zpracování plně odpovídá požadavkům kladeným na práce tohoto druhu a proto ji s potěšením doporučuji k obhajobě.

Praha 25. srpna 2016


.....
Doc. RNDr. Róbert Gyepes, PhD.

Posudek

Na disertační práci Miroslava Nováka

Stericky náročné C,N-chelatující ligandy v chemii prvků 14. skupiny

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce více než 140 stran, jako přílohy jsou na závěr přiloženy publikace vzniklé na základě výsledků popsaných v disertační práci. Teoretický úvod popisuje obecně metody přípravy, strukturu a základní charakteristiky již publikovaných sloučenin těžších prvků 14. skupiny a fenylovými ligandy. Mimo jiné je prezentován popis vazby kov - kov u těchto sloučenin, což má úzký vztah k metodice a strategii postupu prací na disertační práci. Následující experimentální část uvádí použité experimentální techniky a krystalografické parametry doposud nepublikovaných sloučenin a popis jejich přípravy včetně charakterizace dostupnými metodami. Dále disertační práce pokračuje obsáhlou částí popisující a diskutující dosažené výsledky. Převážně se jedná o srovnávání strukturních a NMR parametrů nově připravených sloučenin se sloučeninami popsanými v literatuře. Oceňuji čtivou formu této diskuze a logický sled popisovaných výsledků, kdy poznatky na sebe volně navazují a vytvářejí logický celek. Posledními částmi disertační práce jsou závěr, použitá literatura a přílohy s publikovanými separáty prací vyšlých ve vědeckých časopisech.

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 vytipovaných sloučenin. Bylo připraveno, izolováno a charakterizováno množství nových sloučenin (celkem 37). Z výsledků disertační práce vznikly čtyři již vyšlé. Všechny publikace jsou v mezinárodních impaktovaných časopisech, které v oboru organokovové chemie patří mezi jedny z nejlepších. K disertační práci nemám významnější připomínky.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že Ing. Miroslav Novák zvládl velké množství experimentů, podařilo se mu skloubit několik experimentálních technik a díky jejich využití získat a charakterizovat řadu nových sloučenin, které byly publikovány. Předložená disertační

práce splňuje všechny požadavky kladené na disertační práci a **jednoznačně ji doporučuji k obhajobě**

K diskuzi o předložené práci mám následující náměty:

- při reakci sloučeniny **5** (str. 57 a 91) s KC_8 a $K[(Et)_3BH]$ je jako meziprodukt uváděna dimerní sloučenina $\{L^2Sn\}_2$. Podařilo se tuto sloučeninu izolovat či in-situ charakterizovat? V

experimentální části na straně 57 je popsána příprava sloučeniny **6** touto reakcí, ale chybí její charakterizace. Dále postrádám popis izolace sloučeniny **4**, která při této reakci také vzniká a zřejmě ve větším výtěžku než sloučenina **6**. Předpokládá se, že sloučenina **6** vzniká reakcí molekuly vodíku se sloučeninou **4**. Byla tato reakce zkoušena?

- Byla zkoušena reakce sloučeniny **9** s $K[(Et)_3BH]$ kde by díky přítomnosti vodíku v reakční směsi mohlo docházet k redukci dvojnásobné vazby, jak tomu bylo v případě sloučeniny **5**?

- Při studiu elektrochemických vlastností sloučenin pomocí cyklické voltametrie byly pozorovány ireversibilní oxidační děje. Můžete komentovat stabilitu měřených sloučenin během těchto procesů? Vznikají během těchto dějů nějaké jiné sloučeniny, které je možné charakterizovat?

- Sloučenina **19** vzniká reakcí sloučeniny **18** s kyslíkem. V navrženém mechanismu reakce se jako meziprodukt objevuje dimerní sloučenina, kterou se cíleně nepodařilo připravit ani s přebytkem $Fe(CO)_5$. Jak vysvětlíte přítomnost dvojnásobného množství $Fe(CO)_4$ v tomto meziproduktu a potažmo i v oxidačním produktu **19**? Sloučenina **19** prý byla izolována z toluenového roztoku sloučeniny **18**.

V Praze dne 2. 9. 2016



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.