

## OPONENTSKÝ POSUDEK

Doktorská disertační práce ing. Jany Martincové

„Intramolekulárně koordinované organocínité a organocínaté sloučeniny jako ligandy pro přechodové kovy“

Katedra obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické  
UNIVERZITA PARDUBICE

Předložená práce mě příjemně překvapila svojí obsažností a kvalitou. Nezapře, že pochází ze školy chemie sloučenin cínu, založené před mnoha lety prof. Jaroslavem Holečkem. Vzhledem k tomu, že jsem oponoval již diplomovou práci nyní již ing. Martincové, mě ale poněkud zaskočila nestandardním formálním uspořádáním své doktorské disertaci, které je k oponentovi dost nevlídné. Jedná se o to, že namísto tradičního uspořádání: Teoretický úvod, experimentální část, výsledky a diskuse, literatura, je místo experimentální části vložen soubor publikovaných a nepublikovaných prací uchazečky formou příloh. To ve výsledku znamená, že oponent musí neustále listovat. Je škoda, že v době elektronických medií, kdy stačí jen dva příkazy COPY a PASTE disertantka kvalitu svoji práce takto snižuje.

Teoretický úvod o 30ti stranách je pro mne velmi dobře napsaný, čtivý. Poskytuje všechny informace nutné k uvedení témat i pro člověka, který se právě chemii cínu často nezabývá. Drobné chyby a překlepy nezmiňuji, vyznačil jsem je v textu, který vracím. Trochu mi vadí, že reakční schémata v kapitole 2.4 pro mne velmi zajímavé, ukazující použití stanaboranů jako ligandů pro přechodové kovy jsou zmenšena až moc a čtenář neznalý problematiky se bude cítit zmaten. Na straně 13 se píše... „že některé z velkého množství chelátových ligandů C,Y- a Y,C,Y nabyly i určitého významu ve společenské praxi..“ Prosím o vysvětlení tohoto termínu *společenská praxe*. Je tím asi myšleno využití „pincer“ komplexů v průmyslové praxi. Na straně 17 se píše...**“Toto potvrzuje i shoda  $\delta^{119}\text{Sn}$  NMR vzorků měřených v pevné fázi a v roztocích nepolárních rozpouštědel...” toto prohlášení je uvedeno bez citace! Těšil jsem se , že na porovnání narazím v experimentální nebo diskusní části disertační práce, ale, pokud jsem ho nepřešlédl, nenašel jsem ho nikde!** Na str. 27 je uvedeno, že přechodový kov  $M = X$  což zcela jistě není pravda, jedná se patrně jen o přehlédnutý překlep.

O nevhodné Experimentální části jsem již zmínil. Ještě bych dodal, že tak velké množství nových látek by si zasluhovalo tabelování NMR údajů a X-ray dat. Přimlouval bych se i za vytvoření čárových („stick“) diagramů NMR spekter podobných látek umístěných pod sebe, které na první pohled poskytují přehled o změnách hodnot chemických posunů  $\delta$  příslušných atomů v závislosti na změnách substituentů ev. ligandů. Jestli mě paměť neplete, to samé jsem doporučoval ing. Martincové již před lety při oponování její diplomové práce.

Část Výsledky a diskuse zahrnuje dvě hlavní témata tak, jak byla navržena v cílech zadání. Jedná se o přípravu organocínitých sloučenin tzv. pincer komplexů obsahujících jak Y,C,Y-chelátující ligand schopný intramolekulární interakce s atom cínu, tak polydentátní polární skupinu X obsahující donorový atom D, schopný intramolekulární interakce Sn-D. Zde byl ukázán a prokázán rozdíl v koordinaci N,C,N chelátujícího ligandu  $L^1$  a O,C,O-ligandu  $L^2$  vůči atomu Sn v porovnání s donorovými atomy polární skupiny. Důkazy pomocí NMR spektroskopie jsou jednoznačné: chemické posuny  $\delta$  v  $^{119}\text{Sn}$  NMR ukazují na charakter koordinačního okolí atomu cínu, chemické posuny  $\delta$  v  $^{13}\text{C}$  NMR ukazují na způsob vazby polární skupiny na atom cínu (thiol a thion formy), dynamické chování těchto sloučenin bylo studováno pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie za nízkých teplot. Velmi zajímavý je také výpočet vazebných úhlů pomocí interakčních konstant  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}(\text{Me}))$  a  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}(1))$ . **Ovšem**

v práci jsem nenalezl, jak se tyto úhly počítají, pokud jsou originálním příspěvkem autorky, ani příslušnou citaci, pokud je autorem někdo jiný?? Významnou částí v této kapitole je i studium reaktivita vybraných organocínitých sloučenin se s některými sloučeninami přechodových kovů Cu a Ag kovy, kde bylo prokázáno pomocí NMR a x-ray difrakce, že dochází pouze k přenosu polární skupiny. **V této souvislosti by mne zajímalo, jestli v tomto případě bylo použito korelace  $\delta^{119}\text{Sn}$  NMR vzorků měřených v pevné fázi a v roztocích nepolárních rozpouštědel zmiňované v teoretickém úvodu??** Z vlastní zkušenosti musím konstatovat, že korelovat  $^{11}\text{B}$  NMR spektra karboranů v pevné fázi a v roztoku se nám nikdy nepodařilo.

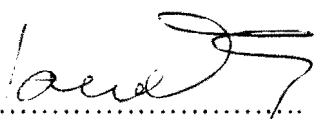
Druhá část práce je věnována přípravě intramolekulárně koordinovaných cínatých sloučenin typu  $\text{L}^1\text{SnCl}$  a  $\text{L}^2\text{SnCl}$  (na str. 59, ale chybí odkaz na výchozí látky) a jejich využití pro přípravu bimetalických komplexů obsahujících vazbu  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-TM}$ . Příprava těchto bimetalických komplexů spočívá v jednoduché reakci heteroleptických stanylenů typu  $\text{RSnCl}$  (kde  $\text{R} = \text{L}^1$  nebo  $\text{L}^2$  přičemž  $\text{L}^1$  je N,C,N-chelatující ligand a  $\text{L}^2$  je O,C,O-chelatující ligand). Tak bylo připraveno úctyhodné množství devatenáct nových bimetalických komplexů s různými přechodovými kovy TN (Pd, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt), které byly plně charakterizovány pomocí  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR a pomocí rentgenové difrakce. K této části mám dvě otázky. Na str. 60 se píše: "...u stanylenů obsahující je O,C,O-chelatující ligand  $\text{L}^2$ , reakce  $\text{L}^2\text{SnCl}$  s vybranými komplexy přechodových kovů vede vždy ke směsi několika produktů, z nichž nebylo možné žádnou sloučeninu identifikovat...". Moje otázka je **Proč? Není možné tyto produkty (předpokládám, že barevné) separovat? Krystalizací, chromatograficky? Jsou tyto látky tak nestabilní, že proces separace nepřezijí, nebo disertantka se o separaci nepokusila??** Nebo se zabývala pouze reakcemi, kde produktem je jediný komplex? Další otázka se týká využití těchto komplexů. **Nebyl některý z mnoha nových komplexů připravených a charakterizovaných v předložené doktorské disertační práci, mám na mysli hlavně komplexy bimetalické, testován na jejich katalytickou, eventuálně biologickou aktivitu?** Z práce není jasné, která fyzikálně-chemická měření prováděla sama disertantka a která byla měřena na jiných pracovištích. Myslím, že tradiční poděkování v závěru by vše vysvětlilo.

Závěrem je třeba zdůraznit, že přes uvedené nedostatky je práce velmi dobré úrovně, logicky vystavěná. Připravené látky jsou plně charakterizovány, podobně jako dynamické a strukturní vlastnosti připravených sloučenin. O kvalitě práce zcela jistě vypovídá i 5 dosud publikovaných článků a 3 práce připravené do tisku. Práce tak splňuje stanovené zadání

## ZÁVĚR

*Předložená disertační práce splňuje všechny odborné podmínky nutné k udělení titulu PhD, a proto doporučuji, aby byla vzata jako podklad dalšího řízení o udělení hodnosti*  
*Ing. Janě Martinové*

V Řeži 22.září 2010

  
.....  
Ing. Zbyněk JANOUŠEK CSc  
Ústav anorganické chemie AV ČR