



Doc. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.
Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
Hlavova 2030, 12840 Praha
E-mail: stepnic@natur.cuni.cz
Fax: +420 221 951 253

Posudek oponenta na doktorskou disertační práci Ing. Jany Martinové „Intramolekulárně koordinované organociničitě a organocínaté ligandy jako ligandy pro přechodné kovy“

Disertační práce Ing. Martinové byla vypracována na Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemické technologie Univerzity Pardubice pod vedením docenta R. Jambora. Vychází z dlouholetých tradic pracoviště a je věnována studiu organociničitých a organocínatých sloučenin nesoucích jeden dvojnásobně funkcionalizovaný organický ligand jako potenciální O,C,O nebo N,C,N donor. Práce je koncipována jako soubor rukopisů publikovaných či k publikaci připravovaných, které jsou doplněny o obecný úvod a shrnutí výsledků. Tématicky je práce rozdělena do dvou velkých částí. První z nich se zaměřuje na přípravu a studium stabilizovaných organociničitých kationtů a jim příbuzných komplexů s polydentátními N,S-donory. Druhá část je věnována jediné sloučenině organocínaté, chelataci stabilizovanému stannylenu, a studiu jeho reaktivity vůči sloučeninám přechodných kovů.

Po odborné stránce nemám k disertační práci zásadních výhrad. Přináší nové poznatky, které podstatným a netriviálním způsobem rozvíjejí výzkumnou tematiku mateřského pracoviště. Uvedené výsledky rovněž demonstrují, že předkladatelka zvládla pokročilé metody přípravy a studia anorganických sloučenin a je schopna interpretovat získaná data. Přípravy diskutovaných sloučenin jsou prezentovány v přílohách disertační práce. Všechny nově připravené sloučeniny byly adekvátně charakterizovány obvyklými postupy (především pomocí NMR) a v četných případech byly jejich struktury potvrzeny rentgenostrukturní analýzou. Za jedinou diskutabilní část považují některé reakční mechanismy, které podle mého soudu nebyly dostatečně ověřeny experimenty nebo teoretickými výpočty. To zvláště platí pro mechanismus diskutovaný na str. 58-59, ve kterém jistě hraje roli také rozpustnost látek a další faktory. Na druhou stranu je třeba dodat, že velká část výsledků byla již publikována v odborných časopisech a tudíž úspěšně prošla náročným recenzním řízením.

Celkový dojem z disertační práce výrazně kazí její formální zpracování. Práce je nešťastně členěna. Tzv. Experimentální část (kapitola 3) kupř. obsahuje pouze schématické vzorce připravených a diskutovaných látek a odkazy na publikované práce nebo rukopisy. Jsem přesvědčen, že by textu výrazně prospělo, kdyby byla Experimentální část zcela vypuštěna a vhodně spojena s kapitolou 2.5 (Cíle a záměry disertační práce). Mou další výhradou jsou až příliš časté prohřešky proti českému jazyku — nejčastěji se jedná o nevhodné formulace, gramatické chyby a překlepy. V době automatické kontroly pravopisu a při pečlivém čtení by jistě bylo možné velkou část těchto chyb odstranit. Zatímco tyto prohřešky kazí jen celkový dojem z práce, mnohem závažnější jsou četné chyby ve vzorcích a názvosloví. Přejímání anglických názvů ligandů do českého textu považuji za vyložený nešvar. Vybrané příklady jsem uvedl v příloze k tomuto posudku.

Další slabinou disertační práce je výrazný nedostatek literárních odkazů, případně jejich nevhodné umístění. Jako extrémní příklady mohou sloužit stránky 46 a 47, kde chybí nejméně osm literárních referencí (str. 46: řádky 7, -3, -5 a -7; str. 47: řádky 6, 10 dvakrát, 15).

Anotaci uvedenou na začátku práce považuji za naprosto nevyhovující a doporučuji její přepracování. V stávajícím stavu totiž neobstojí jako samostatný abstrakt, neboť bez uvedení vzorců sloučenin postrádá smysl. Anglická verze anotace navíc obsahuje mnoho jazykových chyb (např. „the shape of the central tin“, české názvy sloučenin!).

Z dalších formálních nedostatků byl zde zmíněn už jen nevhodné použití zkratk pro 2-merkaptopyridin a 2-merkapt-1-methylimidazol na str. 45 a následujících. V práci jsou běžně zaměňovány protonované formy těchto sloučenin s deprotonovanými (X nemůže být H-2-SPy a 2-SPy zároveň). Podobné lze nalézt na str. 46 v názvu kapitoly a v následujícím textu: polární skupiny (ligandy) nejsou 2-merkaptopyridin a 2-merkapt-1-methylimidazol, nýbrž jim odpovídající anionty.

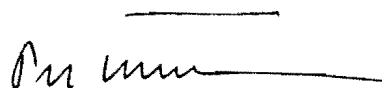
Dále pak u obrázků rentgenových struktur postrádám hladinu pravděpodobnosti, na které jsou znázorněny elipsoidy teplotního pohybu. V diskusi struktury látky 12 (str. 62) a podobných případech by navíc mělo být jasně uvedeno, že část molekuly koinciduje s krystalografickým prvkem symetrie, což se projevuje v koordinační geometrii a symetrii částice.

K odborné části práce mám už jen následující dotazy:

1. Pokoušela se autorka popsat koordinační okolí pentakoordinovaných částic pomocí odvozených strukturních parametrů používaných k rozlišení geometrie komplexních částic (TB-5 vs. SP-5)?

2. Reakce poskytující heterobimetalické komplexy s dativní vazbou Pt-Sn (sloučeniny 27 a 29) by v principu mohly probíhat podobně i s jinými komplexy. Byla taková možnost testována?

Odhlédnu-li od formálních nedostatků, musím konstatovat, že práce přináší nové poznatky a dokládá odbornou způsobilost předkladatelky. S výhradami ji proto doporučuji k dalšímu řízení.



V Praze, dne 20.9.2010

Příloha k oponentskému posudku na doktorskou disertační práci Ing. Martincové „Intramolekulárně koordinované organocínité a organocínaté ligandy jako ligandy pro přechodné kovy“

Anotace

řádek 2: levá kulatá závorka v názvu sloučeniny navíc; řádek 2: atomu cínu; řádek 14: definujte „TM“; řádek -8: nejedná se o disociační reakci.

Úvod

str. 9, řádek 6: lépe diethyldijodstannanu; str. 9, řádek 7: stabilizátorů čeho; str. 9, řádek -1: kationty; str. 9 a následující: L. jak zkratka pro Lewisovské není příliš vhodná; str. 11, řádek 3 a dále: zatímco;

str. 12, řádek 6: monoaniontový; str. 12. obr. 3: P=O;
str. 13, obr. 4: chybný obrázek, odpovídal by oxidačnímu stavu cínu +5; str. 13, řádek –6: společenské praxi (jaké?);
str. 14, obr. 5: struktura III odpovídá 4e a nikoli 6e donoru;
str. 15, obr. 6: druhá a třetí struktura v horní půli – chybějí „volné“ vazby jako specifikace místa připojení, „lineární“ vzorce látek uvedené v dolní části nejsou správně (závorky); str. 15, řádek –2: chybí literární odkaz(y);
str. 16, řádek –7: termín „apikální poloha“ není v případě oktaedrických částic vhodný;
str. 18, řádek 3: na konci řádku chybí literární odkaz; str. 18, řádek –2: chelátujícího ligandu;
str. 21 a 22: dva různé obrázky nesou označení „Schéma 4“;
str. 24, řádek 4: chybný vzorek stannylenu;
str. 25, řádek 2: chyby ve vzorci (správně: $[(C_5H_5)(CO)_2(PPh_3)MoCl]$); str. 25, řádek 5: nejasná formulace (chybí konkrétní příklady a reference); str. 25, řádek 12: vzorcem uvedená sloučenina není bis(dimethylamido)stannylem;
str. 25, řádek –5: fenyl;
str. 27, řádek –11: chybný vzorec; str. 27: vznik komplexu II není jednoduchá oxidativní adice, jak by plynulo z textu;
str. 29, řádek 5 a dále: dekaboran (ne decaboran);
str. 32 a následující: schémata 12-14 a 19, převzatá pravděpodobně z literatury, jsou špatně čitelná;
str. 35, řádek 5: jaké informace jsou známy (odkazy);
str. 36: co je X (pravděpodobně substituent na Sn); použití X a D je zmatečné;
str. 37 a následující: merkapto (ne mercapto).

Výsledky a diskuse

str. 49, řádek 5 a str. 50, řádek –4: chybí literární odkazy;
str. 54, řádek 2/3: jsou použity anglické názvy aniontových ligandů;
str. 55, řádek 3: tetrahydrofuranovém;
str. 57: chybí odkaz(y) na literaturu popisující přípravu a charakterizaci $Ph_3Sn(S-2-Py)$;
str. 59, řádek –10: odkaz?;
str. 60, řádek 7: komplex sice obsahuje dva různé kovy, ale je trimetalický;
str. 63, první řádky: „Reakce ... s vybranými komplexy“ vs. použití „jednoduchých halogenidů“;
str. 71 a následující: benzen, cymen (nikoli anglické ekvivalenty); str. 71, řádky 7a 8: pomlčky ve vzorcích navíc;
str. 80, řádek –12: chybný vzorec;
str. 81, nad schématem 38: jednalo se o opravdu o „volný C,N-chelátující ligand“ nebo spíše o 2-[(dimethylamino)methyl]benzen.

Literatura a přílohy

Četné chyby ve formátu, zkratkách časopisů; odkaz 29: velmi zvláštní časopis. Řazení příloh neodpovídá jejich seznamu.