

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 27. 08. 2012

OPONENTSKÝ POSUDOK

na dizertačnú prácu Ing. Tomáša Svobodu, „Reaktivita intramolekulárne koordinovaného organoantimonitého a organobizmutitého oxidu“, vypracovanú na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie, Fakulty chemicko-technologickej, Univerzita Pardubice.

Školiteľ: Doc. Ing. Libor Dostal, PhD.

Ing. Tomáš Svoboda vypracoval v rámci doktorandského štúdia a predložil ako dizertačnú prácu vedecky aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa reaktivitou intramolekulárne koordinovaného organokovového oxidu antimónu a bizmutu $(L^{N,C,N}MO)_2$, (M = Sb alebo Bi) ktorý obsahuje vo svojej štruktúre Y,C,Y chelatujúci, tzv. pincer ligand $L^{N,C,N} = [2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]^-$. Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie, ESI-MS techniky a elementárnej analýzy. Štruktúra produktov bola v roztoku študovaná predovšetkým pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie a v tuhej fáze RTG štruktúrnou analýzou.

Posudzovaná dizertačná práca v rozsahu 117 strán má obvyklé členenie kapitol. Súčasťou práce je aj príloha 7 vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch (z toho 2 CC práce sú v štádiu prípravy na odoslanie do redakcie). Tento počet je v prípade uvedenej dizertačnej práce vynikajúci najmä v súvislosti s konštatovaním, že až v 5 CC prácach je dizertant prvým autorom.

K teoretickej časti (2. kapitola) predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

- V tejto časti obsahujúcej literárny prehľad sú uvedené výsledky štúdia organokovových oxidov Sb a Bi stabilizované stericky objemnými alebo chelatujúcimi ligandmi. Ako pripomienku možno uviesť, že v súčasnosti sú už

publikované aj viaceré prehľadné práce, ktoré mohol dizertant citovať zaoberajúce sa prípravou, vlastnosťami a aplikáciami organokovových zlúčenín Sb a Bi. Napr. práca: J. Luan, Z. Zhang a Z. Hu, *Molecules* 2011,16, 4191-4230.

- Na str. 23 sa uvádzajú hodnoty vlnočtov charakteristické pre uhličitanovú skupinu v IČ spektre zlúčeniny $L^{N,C,N}SbCO_3$ pri 1678 a 1643 cm^{-1} , ale v prípade zlúčeniny $L^*BiCO_3BiL^*$ (str. 24) sa pozorujú intenzívne pásy už pri 1458 a 1323 cm^{-1} . Viete vysvetliť tento pozoruhodný rozdiel v polohách pásov zodpovedajúcich uhličitanovej skupine.
- V prípade komplexnej zlúčeniny zobrazenej opísanej na str. 29 a zobrazenej na obr. 8 (str. 30) nie je uvedené jej zloženie. Opis štruktúry: „Sodné ióny tvoria mostíkové spojenie....“ (str. 29) nie je zrozumiteľný.

Podstatnú časť práce tvorí Experimentálna časť (3. kapitola) a Výsledky a diskusia (4. kapitola). Tieto časti sú spracované prehľadným spôsobom s vhodným využitím reakčných schém. Táto časť práce je vhodne prepojená s vedeckými prácami dizertanta uvedenými v prílohe. K tejto časti mám nasledujúci pripomienky a otázky:

- V práci (napr. str. 42 a 44) sa často používa nevhodný názov „kyselina trihydrogenfosforita“ pre kyselinu H_3PO_3 (H_2PHO_3), ktorý nekorešponduje s počtom kyslých atómov vodíka.
- Pri uvádzaní spôsobu koordinácie ligandov, napr. na str. 64 pre anión ${}^tBuPO_3^{2-}$ alebo na str. 70 pre anión PHO_3^{2-} sa neúplne uvádza ich spôsob koordinácie (len bidentátny, resp. monodentátny). Je vhodné pri uvádzaní spôsobu koordinácie používať odporúčania IUPAC. V prvom prípade je anión ${}^tBuPO_3^{2-}$ viazaný aj mostíkovo aj chelátovo (obr. 14), čo vyjadrieme označením $\mu-\eta^2$. V druhom prípade je anión PHO_3^{2-} viazaný mostíkovo, čo vyjadrieme označením μ .

V záveroch práce (5. kapitola) mohol dizertant venovať väčšiu pozornosť perspektívam štúdiá a možnostiam využitia organokovových zlúčenín Sb a Bi. Ktoré z objektov študovaných v organokovovej chémii Sb a Bi 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. V práci ani v autoreferáte Ing. Svoboda neuvádza svoje

vystúpenia na konferenciách. Za dôležité môžeme považovať najmä prednášky v anglickom jazyku.

Pozitívne je potrebné hodnotiť aj skutočnosť, že všetky články bezprostredne súvisia s témou dizertačnej práce. 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 preukázal Ing. Tomáš Svoboda 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 Sb a Bi. Práca je napísaná aj po formálnej stránke bez závažnejších nedostatkov. Podiel autora na získaných výsledkoch a ich prezentáciu v odborných časopisoch pokladám za výborný a preto navrhujem po úspešnom obhájení posudzovanej práce udeliť menovanému vedecko – akademickú hodnosť „philosophiae doctor“ (skratka PhD) v odbore Anorganická chémia.


Prof. Ing. Peter Segl'a, DrSc.

Posudek disertační práce ing. Tomáše Svobody „Reaktivita intramolekulárně koordinovaného organoantimonitého a organobismutitého oxidu“

Předložená práce je zahájena obecným Úvodem, po kterém následuje Teoretická část ukončená výčtem cílů disertace. Dále jsou zařazeny kapitoly Experimentální část, Výsledky a diskuse, Závěr, Použitá literatura a Přílohy. Z předložených materiálů a údajů na WoS vyplývá, že uchazeč je autorem/spoluautorem pěti publikací obsahově souvisejících s disertací, z toho čtyřikrát jako první autor. Disertace tak 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.

Disertace je zaměřena na dlouhodobě studovanou problematiku na pracovišti, tj. použití ligandů pincerového typu ke stabilizaci organokovových sloučenin. Konkrétním cílem autora bylo využití bis(dimethylaminomethyl)fenylu ke stabilizaci organokovových oxidů Sb a Bi, studium reaktivity těchto sloučenin a popis struktury připravených látek. Autor tak připravil dimerní oxidy obou prvků a podrobil je reakcím s řadou kyselin odvozených od fosforu a bóru, a dále s kyselinotvornými oxidy arsenu a selenu. V závislosti na poměru použitých látek izoloval produkty, jejichž struktura zahrnovala buď monodentátně nebo bidentátně koordinované anionty použitých kyselin, a dále cyklické látky vzniklé inzercí LSb či LBi fragmentů do struktury As_2O_5 nebo As_2O_3 . Struktura většiny látek byla kromě NMR určena i rentgenovou difrakční analýzou, takže o ní nelze mít žádné pochybnosti. Věcná stránka disertace byla posouzena i recenzenty zahraničních odborných časopisů a není nutné ji dále komentovat.

Po formální stránce je disertace napsána přehledně, s minimem chyb a překlepů, přičemž ani jeden formální nedostatek není podle mého názoru natolik závažný, aby bylo nutné ho do detailů rozebírat. Disertant se možná mohl chovat o něco pečlivěji k umístění citací v textu, např. mluví-li na str. 18 v posledním odstavci o práci Beckmanna a kol., mohla být příslušná citace uvedena už v úvodní větě, dále jsem postrádal návaznost mezi str. 61 a 62. Chtěl bych ocenit, že i s pěti publikacemi disertant pojal práci jako klasickou disertací a nikoliv jako dnes módní soubor publikací opatřený komentářem.

Jediné, co bych disertaci ing. Svobody vytknul, je relativní nedostatek diskuse. U řady sloučenin se autor omezuje na strohý popis strukturních parametrů tím způsobem, že experimentální data uvedená v tabulkách přenáší do textu, některé odstavce (např. str. 56, odstavec pod Schématem 23 a str. 57, odstavec pod Schématem 24) působí dojmem použití funkcí „kopírovat-vložit“, pouze s jinými čísly a záměnou Sb za Bi. Nebylo by možné např. konfrontovat získané údaje s již popsányými podobnými látkami nebo alespoň naznačit možnosti použití získaných látek?

Vzhledem k tomu, že strukturní analýza připravených látek vyžadovala použití celého souboru fyzikálních metod, by uchazeč měl v průběhu obhajoby specifikovat, která měření prováděl samostatně.

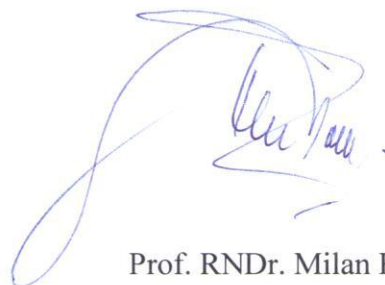
Následující otázky mají sloužit jako podklad pro diskusi:

1. Jsou použité poměry oxid/reagent výsledkem racionální úvahy nebo jsou výsledkem experimentování? Např. u trojsytné kyseliny fosforečné si dokážu představit i jiný poměr než 3:4.

2. Sloučeniny 3-3 a 3-4 autor prezentuje jako $(LM)_3(PO_4)_2$, zatímco u analogických sloučenin 4-3 a 4-4 uvádí cyklickou strukturu (Schéma 33). Proč?
3. Poměr konformací látky 3-3 se vcelku logicky mění s použitým rozpouštědlem. Zabývat se disertant i teplotní závislostí?
4. Prosím o komentář k možnému využití připravených sloučenin.

Závěrem konstatuji, že podle mého názoru je práce ing. Svobody standardní disertační prací, která splňuje všechny podstatné náležitosti a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Hradci Králové 14. 9. 2012



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.

Na disertační práci Tomáše Svobody

Reaktivita intramolekulárně koordinovaného organoantimonitého a organobismutitého oxidu

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce 117 stran, jako přílohy jsou na závěr přiloženy publikace vzniklé na základě výsledků popsanych v disertační práci. Práce je rozdělena na teoretický úvod popisující obecně metody přípravy a reaktivitu již dříve připravených oxidů antimonu a bismutu rozdělených podle oxidačního stavu prvků. V této části postrádám obecnější úvod do problematiky, větší důraz na seznámení čtenáře s využitím tohoto druhu sloučenin v praxi. Naopak bych vypustil pasáže popisující podrobné geometrické parametry molekulových struktur jednotlivých sloučenin.

Po teoretickém úvodu následuje poměrně krátká experimentální část. Tato část je podstatně zkrácena z důvodu odkazování se na experimentální části v publikacích v případě již publikovaných sloučenin. Podle mého názoru by bylo z důvodu ucelenosti předložené práce korektnější uvádět experimentální data pro všechny doktorandem připravené sloučeniny. Ve výčtu použitých experimentálních technik postrádám údaje o elementární analýze, která je uváděna v přehledu experimentálních dat k jednotlivým sloučeninám.

Dále následuje část popisující a diskutující dosažené výsledky. Jsou zde stručně popsány jednotlivé provedené reakce a uvedena spektroskopická charakterizace obdržených produktů. Velký důraz je opět kladen na popis molekulových struktur získaných rentgenovou difrakční analýzou monokrystalů.

V závěru disertační práce jsou opět popsány jednotlivé reakce a produkty těchto reakcí. V této části postrádám obecnější zhodnocení dosažených výsledků namísto opětovného opakování toho, co již bylo popsáno v části věnované výsledkům a diskuzi.

Po přečtení celé disertační práce se neubráním následující připomínce k celkovému pojetí disertační práce, kterou bych vyjádřil slovy „Tisíc jednotlivostí jeden celek nedělá“. Práce na mne působí jako souhrn jednotlivých reakcí vycházejících ze stejných výchozích

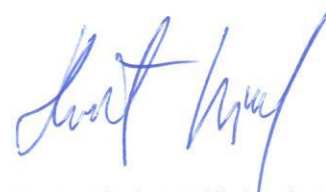
sloučenin, bez jakési vodící linky propojující jednotlivé publikace. Práce by měla působit dojmem celku již od svého zadání na začátku až k jasným závěrům na konci. A právě tento dojem uceleného pojetí mi v této práci chybí.

Na druhé straně je nutno říci, že z výsledků disertační práce vznikly čtyři již vyšlé publikace a dvě jsou ve stadiu zaslání rukopisu. Všechny publikace jsou v mezinárodních impaktovaných časopisech, které v oboru organokovové chemie patří mezi nejlepší. Ing. Tomáš Svoboda se v rámci své disertační práce seznámil s celou řadou experimentálních a spektroskopických technik užívaných k přípravě a charakterizaci organokovových sloučenin. Bylo připraveno třicet tři nových organokovových sloučenin, což mluví samo za sebe.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že Ing. Tomáš Svoboda zvládl velké množství experimentů, podařilo se mu skloubit několik experimentálních technik a díky jejich využití získat a charakterizovat řadu nových sloučenin, které byly publikovány. Přes všechny uvedené připomínky a dotazy, tato práce splňuje všechny požadavky kladené na disertační práci **a jednoznačně ji doporučuji k obhajobě.**

K diskuzi o předložené práci bych měl jeden námět. V závěru práce je uvedeno, že reakcemi výchozích oxidů s boronovými kyselinami byly připraveny heteroboroxinové sloučeniny do této doby neznámé v literatuře. Máte nějakou představu o možném využití těchto látek, v čem by tyto látky mohli být z praktického hlediska užitečné?

V Praze dne 20.9.2012



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.