

## **Posudek disertační práce ing. Romana Olejníka „Struktura a vlastnosti vybraných bifunkčních $\beta$ -diketiminatových a $\beta$ -enaminonových komplexů“**

Předložená práce je zahájena Úvodem, ve kterém jsou shrnuty dosavadní poznatky o cílové problematice. Dále jsou uvedeny Cíle disertace, následované Experimentální částí, Výsledky a diskusí, Závěrem, Použitou literaturou a Přílohami. Z předložených materiálů a údajů na WoS vyplývá, že uchazeč je prvním autorem dvou publikací obsahově souvisejících s disertací; jedna z těchto publikací je pravděpodobně kapitola v monografii, kterou by bylo vhodné při obhajobě blíže představit. Ing. Olejník se rovněž podílel jako spoluautor na čtyřech publikacích, které s disertační prací nesouvisí. 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.

Práce je zaměřena na přípravu nových komplexů vybraných prvků 14. skupiny, Zn, Bi a některých lanthanoidů s ligandy typu  $\beta$ -amino- $\alpha,\beta$ -nenasycených enonů a jejich iminoderivátů, včetně detailního prostudování struktury látek. Jednou z hlavních myšlenek byla koncová substituce  $\text{NC}_3\text{O}$  a  $\text{NC}_3\text{N}$  ligandů methoxyfenylovými skupinami, jejichž methoxyl by koordinací kyslíku k centrálnímu atomu kovu připravené komplexy dále stabilizoval. Důležitou součástí práce je i studie možnosti využití některých získaných sloučenin jako polymeračních katalyzátorů.

Autor tak připravil cílové ligandy včetně jejich lithných či draselných solí a pokusil se o transmetalaci za výše zmíněné kovy. Získal tak celou řadu komplexů, jejichž struktura byla v celé řadě případů kromě NMR určena i rentgenovou difrakční analýzou, takže o ní nelze mít žádné pochybnosti. K této části lze jen dodat, že čtenář disertace byl vystaven záplavě číselných údajů, které nelze nijak zpochybnit, protože to tak zkrátka je. Domnívám se, že v tomto ohledu mohl být uchazeč úspornější k disertaci a ohleduplnější k oponentům, vybrat pouze údaje nezbytně nutné k diskusi struktur a kompletní NMR a rentgenová data uvést v příloze. Podrobnou charakterizaci výchozích ligandů, což jsou jednoduché organické sloučeniny, považuji v podstatě za zbytečnou. Oceňuji, že tam, kde byly komplexy úspěšně připraveny, se ing. Olejník snaží alespoň o nějakou diskusi v porovnání s již publikovanými látkami. U některých komplexů autor provedl základní průzkum reaktivity a pokusil se se střídavým úspěchem jak o formální výměnu monodentátních ligandů za jiné, tak o oxidaci či redukci centrálního atomu kovu. Se dvěma komplexy provedl i základní průzkum jejich schopnosti vystupovat jako katalyzátory polymerací a kopolymerací vybraných epoxidů. Celá práce až na zmíněnou výjimku trpí absencí diskuse, která se někde přímo nabízela; není mi např. jasné, proč se autor ani nepokusil vysvětlit rozdíly v reaktivitě enaminonů a jejich iminových analog, stejně jako mi chybí alespoň nějaký názor na původ nízké polymerační aktivity vybraných látek ve srovnání s analogickými účinnějšími katalyzátory.

Po formální stránce je disertace napsána relativně přehledně, s výjimkou diskuse k některým strukturám, kde disertant konfrontuje čtenáře se značným množstvím ne vždy nutných číselných parametrů. I množství chyb a překlepů je na můj vkus poněkud velký. Není nutné to do detailů rozebírat a vypočítávat úplně všechno, zřejmě nejkřiklavější jazykový prohrěšek je slovo „odplněnn“ na str. 155 uprostřed, na str. 117 a 119 je vytrvale citován odkaz 10b, ale existuje pouze odkaz č. 10 (který je naštěstí relevantní), atd. Nemohu se tak

ubránit dojmu, že celé práci by bylo bývalo velmi prospělo pečlivější závěrečné čtení a odstranění tohoto typu vad.

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

Formální poznámky:

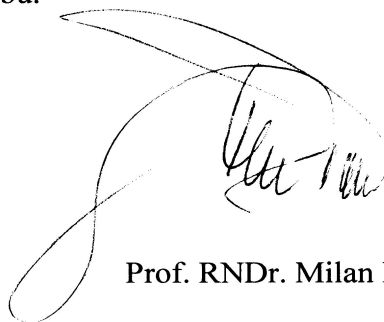
1. V názvosloví solí a esterů se používá dlouhé zakončení, které disertant střídavě používá a nepoužívá; v jedné disertaci je tak vedle sebe formiát i diketiminat.
2. Na str. 26 nahoře je pojednáno o počátečních pokusech připravit homoleptické zinečnaté komplexy. Látky **A** a **B** na Obr. 5 pod tímto textem jsou ale heteroleptické.
3. Intermediát v hranaté závorce ve Schématu 42, str. 123, je nesmysl. Správně má být kyslík protonizován, *p*-toluensulfonátový anion nehraje při cyklizaci roli.

Následující otázky mají sloužit jako podklad pro diskusi:

1. Při kondenzaci pentan-2,4-dionu s primárními aminy katalyzované TsOH autor uvádí celkové výtěžky okolo 25 %. Co byl zbytek?
2. Pokud jsem něco nepřehlédl, v případě  $\beta$ -enaminonů se podařilo připravit některé homoleptické komplexy s dvěma molekulami ligandu, zatímco v případě jejich iminových analogů nikoliv. Jak si to uchazeč vysvětluje?
3. Katalytická aktivita vybraných komplexů byla mizivá. Opět by mě zajímal názor disertanta na možné důvody. Pokud předpokládáme, že tyto látky iniciují polymerace jako Lewisovy kyseliny, není možné, že methoxylové skupiny, které mají sloučeniny stabilizovat, jsou zároveň příčinou jejich nízké katalytické aktivity, protože obsadí volná koordinační místa?

Závěrem konstatuji, že práce ing. Olejníka je standardní disertační prací, o které se dále domnívám, že mohla být napsána lépe a úspěšněji. Práce splňuje všechny podstatné náležitosti a lze ji použít jako podklad pro obhajobu.

V Hradci Králové 13. 9. 2013



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.

## Recenzní posudek na disertační práci Ing. Romana Olejníka

**Název práce:** Struktura a vlastnosti vybraných bifunkčních  $\beta$ -diketiminatových a  $\beta$ -enaminonových komplexů

Místo vzniku disertace: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Obor disertace: **Anorganická chemie**

Školitel: Prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

Recenzent: Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., Ústav chemie, PŘF MU, Brno

---

Disertační práce Ing. Romana Olejníka svými výsledky úspěšně navazuje na práci pardubické výzkumné skupiny, která se již delší dobu věnuje chemii těžších nepřevedných i nepřevedných kovů. Skupina soustředěná kolem prof. A. Růžičky, velmi plodná především v oblasti chemie organokovových cínu, má své výrazné vědeckovýzkumné výsledky i v oblasti koordinačních sloučenin.

Disertační práce Ing. Romana Olejníka se věnuje přípravě, studiu struktury, reaktivity a v některých případech i aplikačních možností komplexů vybraných kovů chelátovaných  $\beta$ -diketiminatovými a  $\beta$ -enaminonovými ligandy. Tyto ligandy byly vesměs připravovány cílenými postupy. K přípravě komplexů byly použity kovy: Zn, Ge, Sn, příp. Pb, z převedných pak Y, La, a některé lanthanoidy. U vybraných komplexů byla studována jejich reaktivita s některými aminy, alkoholy, oxidace pomocí chalkogenů, redukce pomocí  $\text{NaBH}_4$ , draslíkem nebo  $\text{KC}_8$ . Vyzkoušeny byly i reakce plynnými reaktanty – kyslíkem, oxidem uhličitým a acetylenem. Pokud jde o aplikace, pak byly některé komplexy testovány jakožto katalyzátory polymeračních reakcí  $\text{CO}_2$  s epoxidy, hydroaminační reakce fenylacetyleny a primárních aminů, aj.

K identifikaci produktů reakcí byly využity klasické fyzikálně-chemické metody, a to multinukleární NMR, IČ spektroskopie a v případě tvorby monokrystalického materiálu i rentgenová strukturní analýza.

Práce sama je velmi obsáhlá, 189 stran, včetně seznamu literatury (159 citací), součástí práce je na konci práce uvedená kopie jedné publikace, seznam dalších publikací (2 k tématu práce, 5 publikací ostatních), seznam příspěvků na konferencích (12 posterů + 3 přednášky) na domácích i zahraničních konferencích.

**Teoretická část práce** v souladu s tématem disertace věnována samotným komplexotvorným činidlům a syntéze komplexů s vybranými kovy. Na cca 23 stranách je podán obšírný přehled publikovaných relevantních informací. Svědčí o dobré teoretické přípravě disertanda.

**Experimentální část** disertační práce Ing. R. Olejníka tvoří velmi podstatný objem stran disertace. Jsou jednak popsány fyzikálně-chemické metody identifikace a určení struktury produktů studovaných reakcí. V rámci syntézních experimentů bylo syntetizováno téměř nečítaně komplexních sloučenin (určitě více než 100), což svědčí o pílí a vytrvalosti disertanda, to již nezmiňuji „chemické štěstí“, kterého je k získání tolika experimentálních výsledků rovněž zapotřebí. Jednotlivé kapitoly, popisující syntézu, mají v podstatě stejnou skladbu: popis syntézy (včetně příslušné reakce), stanovení výtěžku, výsledky elementární analýzy, výčet signálů, resp. interakční konstanty, multinukleární NMR. U vybraných příznivých případů jsou dále uvedeny struktury komplexů. Výsledků je tolik, že je pro čtenáře jen velmi obtížné se jimi prokousat a zcela objektivně je posoudit.

Popis jednotlivých syntéz, charakteristika připravených sloučenin pomocí adekvátních fyzikálně-chemických metod (zde především multinukleární NMR, rtg strukturní analýza) dostatečně podrobně charakterizuje postup práce na zadaném tématu a svědčí o cílevědomém a propracovaném přístupu disertanda a jeho školitele k syntézám. Je obdivuhodné, kolik práce se dá vykonat, předpokládám, za 4 roky studijního pobytu.

Charakterizace jednotlivých připravených sloučenin je dostatečná a věřím, že i reprodukovatelnost jednotlivých syntéz.

Poměrně obsáhlá je kapitola věnovaná diskusi výsledků a zamyšlení nad možnými mechanismy vzniku jednotlivých sloučenin. Za užitečné považuji srovnávací tabulky různých parametrů analogických sloučenin. Diskuse výsledků, zvláště pak struktur, je vedena seriózně a poskytuje <sup>st</sup> dodatek informací o molekulových strukturách komplexotvorných sloučenin či komplexů.

Použitá literatura je citována v hojném počtu a skýtá tak pro potenciální uživatele této disertace slušný základ pro další studium.

V Závěru disertace jsou získané výsledky shrnuty, nicméně vzhledem k množství výsledků byl disertand postaven před nelehký úkol.

Samotná práce je psána solidním jazykem. Občas lze nalézt překlepy (str. 28, je flourgermylen) či chybějící písmena ve slovech (např. v obsahu, kap. 2.1.3.6 jsou bimutité komplexy, totéž na st. 33), používání slangových výrazů (např. refluxování) či formulací (např. ...na dusících... místo na atomech dusíku apod.), zarovnávaní nadpisů doprava není vhodné.

K práci mám následující připomínky:

- Špatně jsou uváděny výsledky elementární analýzy v %, protože správně by měla být mezi číselným údajem a symbolem % mezera (např. údaj 7% se pak čte jako sedmiprocentní),
- místo bodu tání by měla být teplota tání,




- nesprávně je u charakterizace syntetizovaných sloučenin uváděn údaj o relativní molekulové hmotnosti, pokud se tím myslí symbol Mr. Tato hodnota je bezrozměrná, pokud je uveden údaj s jednotkou g/mol, pak jde o molární hmotnost.
- Na str. 47 je uváděna  $H_3PO_4$  jako standard pro fosforová NMR spektra – nutno uvádět i koncentraci této kyseliny (85% kyselina).
- Pojem laboratorní teplota se dnes nahrazuje pojmem teplota okolí (okolní teplota).
- Na str. 74 je formulace „oddekantování matečního louhu“, lépe je odlišit matečního louhu.

Dotazy:

1. Není zmíněno, jak byl stanovován výtěžek jednotlivých reakcí, resp. na kterou výchozí látku byl vztažen. Prosím doplnit tuto informaci.
2. Bylo syntetizováno mnoho sloučenin. Které z nich, případně další (typově), které ještě budou syntetizovány, mají největší perspektivu použití? (jako katalyzátory reakcí, apod.)

**Závěrem** lze konstatovat, že Ing. Roman Olejník předložil k obhajobě velmi solidní dílo, k jehož vzniku bylo nutno vykonat mnoho poctivé práce. Výsledky syntéz a charakterizace nových sloučenin působí velmi přesvědčivě. Řada výsledků již byla publikována a prošla tudíž recenzním řízením. Práce svědčí o svědomitém a odpovědném přístupu disertanda k vědecké práci. Občasné drobnosti nijak nesnižují odbornou úroveň práce, **a proto doporučuji práci k obhajobě.**

V Brně 5. 9. 2013



## Oponentský posudek doktorské disertační práce

**Ing. Romana Olejníka:**

### **„Struktura a vlastnosti vybraných bifunkčních $\beta$ -diketiminátových a $\beta$ -enaminonových komplexů“**

.....

Doktorská disertační práce Ing. Romana Olejníka představuje mimořádně rozsáhlý materiál, který se sestává z 209 stran textu. Text disertace je standardně členěn do šesti kapitol, seznamu použité literatury a kopie publikované práce v Main Group. Met. Chem. (str. 190-205).

Disertační práce navazuje na jiné studie prováděné na Katedře obecné a anorganické chemie týkající se látek obsahujících symetrické a asymetrické chelátující ligandy, přičemž prvky, které jsou vázány na různé atomy kovů, jsou v tomto případě dva atomy dusíků u symetrických ligandů nebo atomy dusíku a kyslíku v případě nesymetrických ligandů.

Po velmi stručném úvodu se disertant zaměřil na v literatuře uvedené způsoby přípravy  $\beta$ -diketiminátů a  $\beta$ -enaminonů a jejich komplexů s lithiem, zinkem, kovy 14. skupiny a vybranými lanthanoidy.

Cílem disertační práce (str. 44) bylo připravit a charakterizovat  $\beta$ -diketimináty a  $\beta$ -enaminony vhodně substituované vhodnými elektron-donorními skupinami, u kterých lze předpokládat participaci těchto skupin na koordinaci k centrálnímu atomu, který byl tvořen lithiem, zinkem, kovy 14. skupiny v nižších oxidačních číslech a vybranými lanthanoidy v oxidačním čísle III, a tím zvýšení stability těchto komplexů, připravit a charakterizovat odpovídající komplexy a prozkoumat jejich reaktivitu s řadou vybraných sloučenin a jejich potenciální katalytické vlastností při polymeracích.

Syntéza výchozích látek a komplexů se uskutečnila rutinně se opakujícími postupy, kdy po izolaci produktů byla vždy provedena elementární analýza, změřena MS, IČ,  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spekter a pak podle potřeby i  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektra. U sedmnácti látek disertant vypěstoval monokrystaly určené pro rentgenostrukturní analýzy. U některých sloučenin byly následně studovány reakce s alkoholy, aminy, sírou, selenem a telurem jako oxidovadly a

NaBH<sub>4</sub>, K a KC<sub>8</sub> jako redukovačy a vybranými plyny se značně omezeným úspěchem. Dále byly vybrané látky testovány jako katalyzátory polymerace nebo katalyzátory hydroaminačních reakcí, bohužel opět s neuspokojivými výsledky z hlediska potenciální aplikace. V diskusi byla největší pozornost věnována výsledkům rentgenostrukturní analýzy a NMR datům. Z hlediska metodického nelze postupům použitým v disertaci nic principiálního vytknout. Byla připravena a charakterizována řada sloučenin mající charakter knihoven podobných látek. Dále oceňuji, že byly detailně studovány deriváty relativně opomíjených lanthanoidů.

Na konci disertace je uveden Závěr, shrnující dosažené výsledky, a kopie publikované práce v Main Group. Met. Chem.

Navíc jsem měl možnost si prohlédnout v elektronické podobě kapitolu v knize Lithium: Technology, Performance and Safety (není součástí této disertace).

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) U příprav látek jsem nenašel informaci o tom, že surové produkty byly krystalovány z nějakého rozpouštědla. Opravdu reakce probíhaly tak hladce a jednoznačně, že látky bylo možné používat bez čištění?
- 2) Jak  $\beta$ -diketimináty a  $\beta$ -enaminony a jejich soli, pokud mají na prostředním uhlíku vodík, by potenciálně mohly fungovat jako C-kyseliny a vytvářet organokovové sloučeniny. Byla zvažována i tato možnost?
- 3) Str. 92, 93: Zpracování surové reakční směsi u cínatých derivátů je prezentováno tak, že vznikly suspenze, a po odfiltrování byly získány produkty odpařením rozpouštědla. Existuje představa, co by mohlo suspenzi tvořit?
- 4) Str. 94 dole: „Vzniklý červený roztok byl ..... zfiltrován.“ Byl k tomu nějaký důvod nebo je problém CTRL/C a Ctrl/V? Totéž je např. na str. 100.
- 5) V Tabulkách 4 a 5 jsou uvedena užitečná srovnání typických <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C chemických posunů. Bylo by možné podobné porovnání vytvořit pro vybrané délky vazeb a úhly z rentgenostrukturních analýz?
- 6) Asi by bylo vhodné se při obhajobě zmínit o plánech týkajících se publikování získaných výsledků.
- 7) Autor se v práci nevyhnul řadě překlepů a drobných formulačních nepřesností.

**Závěr:**

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny zatím ve dvou sděleních publikovaných v zahraničí: jedné publikaci v Main Group. Met. Chem. a kapitole v knize Lithium: Technology, Performance and Safety, Nova Science Publishers, Hauppauge (NY), 2012. U obou statí je disertant prvním autorem. Je nepochybné, že vzhledem k rozsáhlosti získaných výsledků budou další publikace následovat.

Autor disertace prokázal schopnost systematické vědecké práce. Cíle disertační práce uvedené v Kapitole 3 na straně 44 byly splněny.

Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že disertant splnil požadavky kladené na doktorské disertační práce, a proto práci Ing. Romana Olejníka

**d o p o r u č u j i**

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



Prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

Výzkumný ústav organických syntéz a.s.

Rybitví 296

533 54 Rybitví

V Pardubicích 16.9.2013