

Posudek disertační práce ing. Marka Boušky „Syntéza a reaktivita intramolekulárně koordinovaných distannynů“

Předložená práce je zahájena krátkým Úvodem, po kterém následuje Teoretická část, zakončená výčtem cílů a záměrů disertační práce. Následuje Experimentální část, Výsledky a diskuse, Závěr, Literatura a Seznam příloh. Z předložených materiálů a údajů na WoS vyplývá, že uchazeč je prvním autorem sedmi publikací a spoluautorem další práce. Všechny publikace byly uveřejněny v letech 2009-2014 a obsahově souvisí s disertací. Nelze přehlédnout, že řada z nich je ve špičkových časopisech, jako jsou např. *Chem. Eur. J.* a *Angew. Chem.* 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 obecně zaměřena na zajímavé téma studia sloučenin prvků 14. skupiny, formálně analogických acetylenu. Cílem autora bylo prostudovat reaktivitu dříve připraveného diorganodistannynu s jednoduchou vazbou mezi dvěma atomy Sn a formálním oxidačním číslem cínu +1. Jako organické zbytky byly použity 2,6-dimethylaminomethylfenyly, tedy ligandy pincerového typu. Dodatečná chelatace $N \rightarrow Sn$ se tak odrazila ve stabilizaci zmíněného komplexu a jednoduchém charakteru vazby mezi oběma atomy cínu. Z hlediska tematiky tak práce nepostrádala přitažlivost i pro syntetického organického chemika.

Autor se v první fázi zaměřil na oxidační reakce s chalkogeny, jejichž výsledek byl závislý na reakčním čase. Jednoduchou oxidací získal sloučeniny, ve kterých došlo k formální inserci chalkogenu mezi atomy cínu a odpovídající změně oxidačního čísla na +2. Při prodloužení reakční doby a změně rozpouštědla pak došlo k další oxidaci. Zajímavým výsledkem v tomto směru je sloučenina **7**, jejíž struktura kombinuje atomy cínu ve dvou různých oxidačních stavech, k určitému vybočení z očekávaných struktur docházelo při použití síry, kdy autor získal bicyklické látky přemostěné oligosulfidickým můstkem. Kromě elementárních chalkogenů byly jako oxidační činidla využity i symetrické disulfidy a jejich analoga. V druhé části disertace se ing. Bouška pokusil o cykloadiční adice studované látky s organickými π -systémy, jejichž výsledkem byl nestabilní hydrid cínu **26**, vzniklý přenosem vodíku z ethenu na výchozí látku. Tento hydrid nepřekvapivě podléhal, podobně jako jiné cíničité hydridy, oxidaci vzdušným kyslíkem. V závěrečné části Výsledků a diskuse se autor zabývá přípravou a využitím nových ligandů, které kombinují fenomény chelatace a sterické náročnosti a dále neutrálního N, N, O-chelatujícího ligandu. Při hodnocení reaktivity poslední zmíněného případu se mu podařilo připravit nejen iontové komplexy germania a cínu, ale při použití germaničitých a cíničitých halogenidů i neutrální látky.

Celkem bylo připraveno 38 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. I když je podstatou celé práce typický základní výzkum zaměřený na poznání povahy vazeb, u některých připravených komplexů autor naznačuje možné využití pro přípravu polovodičových materiálů.

Po formální stránce je disertace napsána velmi přehledně, s přijatelným množstvím překlepů, jazykových a formálních chyb, které působí spíše úsměvně a nezamířují smysl

napsaného. I přesto, že čtenář byl zahrnut množstvím dat, získaných fyzikálními měřeními, se práce kupodivu dobře četla a nebyl problém se v ní orientovat.

Formální poznámky:

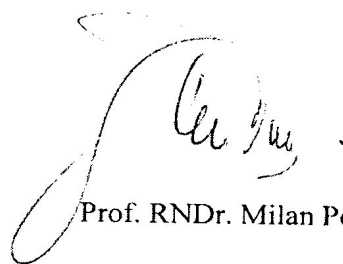
1. Vzhledem k tomu, že strukturní analýza připravených látek vyžadovala použití více fyzikálních metod, by uchazeč měl v průběhu obhajoby specifikovat, která měření prováděl samostatně.
2. Na str. 34 autor (bez uvedení odkazu) uvádí, že reakce popsána rovnicí 2.21 je vratná, což je „významná odlišnost od klasických cykloadičních reakcí známých z organické chemie“. Pod výrazem „klasické cykloadiční reakce“ si organický chemik představí nejčastěji Diels-Alderovu reakci, která je rovněž vratná. Co měl tedy konkrétně kandidát na mysli?

Následující otázky mají sloužit jako podklad pro diskusi:

1. V ^1H NMR spektrech komplexů **2** a **4** se skupiny CH_2N zobrazují jako 2 signály, u tellurového analogu **6** jako jeden signál. Proč?
2. Na str. 103 autor uvádí, že ve ^{119}Sn NMR spektru hydridu **26** jsou dva signály, jeden odpovídá cínu v oxidačním stavu +2, druhý cínu v oxidačním stavu +4. V látce **26** je nepochybně jeden atom cínu čtyřvazný a tři zbývající dvojjvazné, ale formální oxidační číslo mi ve všech případech vychází na +1.
3. U připravených komplexů uchazeč velmi vágně zmiňuje i možné využití v katalýze. Mohl by to nějak blíže specifikovat?

Závěrem konstatuji, že práce ing. Boušky je podle mého názoru velmi dobrou disertační prací, 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 6. 6. 2014



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.

Recenzní posudek na disertační práci Ing. Marka Boušky

Název práce: Syntéza a reaktivita intramolekulárně koordinovaných distannynů

Místo vzniku disertace: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Obor disertace: Anorganická chemie

Školitel: Doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

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

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

Disertační práce Ing. Marka Boušky se věnuje přípravě, studiu struktury a reaktivity intramolekulárně koordinovaných diorganodistannynů, což jsou sloučeniny analogické acetylenu (místo uhlíku se na témže místě nachází atom cínu). Celkem byla připravena řada nových, doposud nepopsaných sloučenin.

Práce sama je velmi obsáhlá, včetně seznamu literatury končí na straně 137. K práci jsou připojeny kopie 8 již publikovaných prací. Další údaje o případných dalších publikacích, příspěvcích na konferencích, apod., nejsou k dispozici, a proto ostatní činnost disertanda nelze posoudit.

Teoretická část práce v souladu s tématem disertace poněkud úžeji věnována doposud získaným výsledkům výzkumu alkynových analogů těžších prvků 14. skupiny PS. Na cca 19 stranách je podán přehled publikovaných relevantních informací.

Experimentální část disertační práce Ing. M. Boušky tvoří velmi podstatný objem stran disertace. Jsou jednak popsány jednotlivé syntézy, jednak fyzikálně-chemické metody identifikace a určení struktury produktů studovaných reakcí.

První část experimentální činnosti M. Boušky spočívala v přípravě nových sloučenin, kdy ze základního diorganodistannynu, rovněž připraveného na pardubickém pracovišti, byly pomocí chalkogenů (S, Se, Te) připraveny nové sloučeniny (celkem 24 nových sloučenin). Ty se vyznačovaly tím, že se mezi atomy cínu v původním diorganodistannynu vmezeřil v prvním kroku do polohy můstku atom chalkogenu, v dalších krocích pak se mohly stát součástí sloučeniny i další atomy chalkogenu. Dále byly provedeny reakce výchozího diorganodistannynu s diorganodichalkogenidy a byly tak připraveny sloučeniny s rozdílným

oxidačním stavem cínu - celkem 6 nových organocínatých sloučenin typu NCNSnXR , čtyři organocínitité $\text{NCNSn}(\text{XR})_3$ a další sloučeniny.

Druhý, velký oddíl práce je věnován studiu reaktivity intramolekulárně koordinovaného distannynu s nenasycenými systémy. S ethylenem byla připravena nestálá sloučenina $(\text{NCNSn})_3\text{SnH}$, která dekompozicí v přítomnosti kyslíku poskytuje NCNSn-O-SnNCN , ev. další zajímavé sloučeniny.

Součástí dalších experimentů pak byla příprava dalších N,C,N – chelatujících ligandů, které umožnily stabilizaci iontových nebo neutrálních komplexů reakcí s SnX_2 nebo GeX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).

K identifikaci produktů reakcí byly využity klasické fyzikálně-chemické metody, a to multinukleární NMR, dále pak hmotnostní, UV-VIS a sporadicky Ramanova spektroskopie a nejčastěji rentgenová strukturní analýza, která byla spolehlivým dokladem o struktuře nově připravených sloučenin.

Pokud jde o potenciální praktické využití připravených sloučenin, pak se nabízí jejich užití pro přípravu polovodičových materiálů

V rámci syntézních experimentů bylo tedy syntetizováno 38 nových sloučenin, což svědčí o péči a vytrvalosti disertanda. 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 (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , ^{77}Se a ^{125}Te). U většiny případů se podařilo pomocí rtg. strukturní analýzy stanovit struktury sloučenin. Experimentálních výsledků je tolik, že je pro nezasvěceného čtenáře poměrně obtížné se jimi prokousat a zcela objektivně je posoudit.

Pokud jde o syntézni techniku, byla zvolena metoda příprav Schlenkovou technikou za užití zpravidla čištěných a sušených rozpouštědel, což je pro daný typ syntézy zcela adekvátní. Charakterizace jednotlivých připravených sloučenin je dle mého názoru dostatečná a věřím, že i reprodukovatelnost jednotlivých syntéz.


Poměrně obsáhlá je kapitola věnovaná diskusi výsledků a zamýšlení nad možnými mechanismy vzniku jednotlivých sloučenin.

Použitá literatura je citována v relativně hojném počtu (77 citací) a skýtá tak pro potenciální další uživatele této disertace slušný základ pro další studium. V závěru disertace jsou získané výsledky přehledně shrnuty.

Samotná práce je sice psána solidním jazykem ale, řekl bych, že na můj vkus, se v ní vyskytuje značné množství drobných, v podstatě se opakujících chybiček, překlepů (ty nebudu ani vyjmenovávat, na přání je ale disertandovi sdělím), či chybějí či zkomolená slova, lze vytknout používání slangových výrazů (např. vyizolovat). Neříbí se mi chelatující ligandy (správně chelatující), podobně i vinylidén a acetylen. Patrná je na mnoha místech

nedůslednost v psaní některých názvoslovných spojení – metyl vs. methan, etyl vs. ethylen. Sililen by snad měl být silylenem (str. 12), ml vs. mL, apod.

K práci mám následující připomínky:

- str. 21 - špatně je uváděn obsah (zastoupení) v %, správně by měla být mezi číselným údajem a symbolem % mezera (např. údaj 7% se pak čte jako sedmiprocentní), podobně by měly být uváděny i teploty ve formátu např. 7 °C (v práci je to zpravidla 7°C)
- nevhodné závorky, snad by bylo lépe použít $(\text{SiMe}_3)_3$ 
- str. 56 a 57 - u rovnic popisujících přípravy sloučenin 28 a 29 chybí v rovnicích reagent SnCl_2
- následující by (str. 15 a str. 37) by snad v práci nemuselo být:
Alkyneová analoga těžších prvků 14. skupiny lze rozdělit na kineticky a termodynamicky stabilizované sloučeniny.
Ramanova spektra byla měřena na Ramonovském mikroskopu
- str. 16 - není jasné, co se myslí **přeredukovanými** sloučeninami
- u charakterizace syntetizovaných sloučenin pomocí elementární analýzy je zvykem uvádět relativní molekulovou hmotnost. Tato hodnota je bezrozměrná, pokud je uveden údaj v práci s jednotkou g/mol (psáno lépe g mol^{-1}), pak jde o molární hmotnost.
- Není dobré, když číslování sloučenin v disertační práci se odlišuje od číslování sloučenin v autoreferátu. Pak se těžko a dlouho hledá. Např. je mi nepochopitelné, že sloučenina 15 v disertaci je sloučeninou 16 v autoreferátu, dále pak 18 je v autoreferátu 22, 19 je 25, atd.
- V autoreferátu (Scheme13) postrádám ve schématu jeden methyl u L^3 , podobně u obr. 18 (sl. 34), i u obr. 20 na uhlíku C16, chybí úplně obr. 19, obrázek struktury sloučeniny 35 je v práci a autoreferátu zcela jiný, struktura sl. 33 v autoreferátu se v dis. práci pod tímto číslem nevyskytuje (v práci je to sloučenina 36), apod.
- Tento nesoulad způsobuje čtenáři značnou dezorientaci ve výsledcích, chtělo by to nějak napravit. Způsob naprawy ponechám na komisi.

Závěrem lze konstatovat, že Ing. Marek Bouška předložil k obhajobě obsáhlé dílo, k jehož vzniku bylo nutno vykonat mnoho práce. Výsledky syntéz a charakterizace nových sloučenin působí sice přesvědčivě, nicméně jejich popis v disertaci a následně i v autoreferátu způsobuje čtenáři zmatek v hlavě. Řada výsledků již byla publikována a

prošla tudíž recenzním řízením. Pozorným přečtením práce po jejím sepsání by se odstranilo spoustu drobných, v podstatě se opakujících chybiček. Je to škoda, že se to zcela nezdařilo. Chyby ve strukturách by bylo žádoucí opravit.

Doporučuji práci k obhajobě.

V Brně 30. 5. 2014

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Hájek', written in a cursive style.

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Marek Bouška

„Syntéza a reaktivita intramolekulárně koordinovaných distannynů“

Doktorská disertační práce Ing. Marka Bouška představuje ucelenou práci sestávající ze 138 stran textu a osmi příloh. Text disertační práce je standardně členěn do 5 kapitol, seznamu použité literatury a kopii publikovaných prací, které tvoří přílohu disertace. Disertační práce řeší aktuální problematiku organokovových sloučenin cínu na bázi intramolekulárně stabilizovaných diorganodistannynů. Tato problematika je dlouhodobě systematicky řešena na Katedře obecné a anorganické chemie z oblasti organokovových sloučenin p-prvků.

Ing. Bouška syntetizoval celkem 38 nových organokovových sloučenin cínu a germania, které byly následně charakterizovány množstvím analytických technik a také pomocí RTG difrakce na monokrystalech pro určení struktury. Následně byla studována reaktivita syntetizovaných látek zejména s chalkogeny a diorganodichalkogeny. Tyto práce umožňují syntetizovat nové „single-source“ prekurzory pro depozice tenkých vrstev chalkogenidů cínu a germania. Pro stabilizaci sloučenin obsahujících nízkovaleční cín a germanium bylo syntetizováno množství nových ligandů s chelatací pomocí N,C,N, N,N,N a N,N,O skupin. Velmi pozitivně hodnotím zvládnutí přípravy monokrystalů takto reaktivních sloučenin a následné určení jejich struktury pomocí RTG difrakce. Získané výsledky byly publikovány v letech 2011-2014 v impaktovaných časopisech s recenzním řízením.

Konec disertace je shrnut stručným závěrem shrnujícím jednotlivé skupiny syntetizovaných látek. V závěru je také zmíněna syntéza tenkých vrstev IV-VI polovodičů pomocí nově vyvinutých sloučenin obsahujících současně prvek VI i IV skupiny. Další aplikační potenciál mají nově syntetizované látky v katalýze. Seznam použité literatury obsahuje 77 odkazů na literaturu. Na závěr je přiloženo 8 původních prací publikovaných v impaktovaných časopisech. Velice kladně hodnotím vysoce nadprůměrný a kvalitní publikační výstup vzniklý při řešení této disertace. Disertační práce obsahuje pouze minimum formálních chyb.

K práci mám následující připomínky a dotazy:

- 1) Byly tenké vrstvy připravené metodou spin-coating amorfni, nebo se podařilo připravit i krystalické vrstvy?
- 2) Je možné řídit zastoupení jednotlivých chalkogenidů ve vrstvě pomocí podmínek depozice vrstvy, případně následného žíhání nanosené vrstvy prekurzoru?
- 3) Mají některé ze syntetizovaný látek dostatečnou tenzi par aby je bylo možné použít i pro depozice z plynné fáze?
- 4) Je možné ovlivnit stabilitu syntetizovaných látek vůči oxidaci vzdušným kyslíkem pomocí vhodné volby koordinujícího ligandu?

Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly publikovány v osmi impaktovaných časopisech včetně prestižní publikace v Angew. Chem. Int. Ed. Autor disertační práce prokázal vysokou schopnost samostatné vědecké práce a všechny cíle disertační práce vytýčené v Kapitole 2.3. (str. 31) byly splněny.

Na základě výše uvedených skutečností disertant splnil požadavky kladené na doktorské disertační práce z hlediska kvalitativního i kvantitativního a práci Ing. Marka Bouška

doporučuji

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



Doc. Ing. Zdeněk Sofer, Ph.D.

Vysoká škola Chemicko-Technologická v Praze
Technická 5
166 28 Praha 6

V Praze 14.5.2014