

RE: CH-0206-C/35-14

Oponentský posudok
na dizertačnú prácu s názvom:**Využití amino-amidů hybridních ligandů pro kovy hlavných skupin**

Autor: **Ing. Hana Kampová**
Katedra obecné a anorganické chemie
Fakulta chemicko-technologická
Univerzita Pardubice

Dizertačná práca Ing. Hany Kampové, je venovaná syntéze a reaktivite komplexných zlúčenín využitím 2-(N,N-dimethylaminometyl)anilínového ligandu a jeho derivátov.

Z hľadiska štruktúry je dizertačná práca spracovaná konvenčne a odpovedá požiadavkám, ktoré sa na dizertačné práce kladú. Vlastná práca o rozsahu 137 strán je doplnená prílohou, ktorá obsahuje kópiu jednej práce priamo súvisiacej s témou dizertačnej práce a súpisom ďalšej publikačnej činnosti dizertantky.

Predmetom skúmania v rámci dizertačnej práce bola príprava a štúdium reaktivity Mg, Al, Zn a Sn koordinačných zlúčenín a jednej heterometalickej organokovovej Sn-Fe zlúčeniny. Pripravené látky boli študované a charakterizované pomocou monokryštálovej RTG štruktúrnej analýzy, elementárnou analýzou, bodom tuhnutia, multinukleárnou NMR spektroskopiou, NMR spektroskopiou v tuhej fáze a DFT výpočtami. Produkty polymerizačných reakcií boli tiež charakterizované. Problematiku dizertačnej práce považujem za vysoko aktuálnu a zaujímavú, pričom dizertantka zvolila vhodné metódy spracovania. Za najvýznamnejší prínos dizertačnej práce považujem samotnú prípravu a charakterizáciu množstva zriedkavých komplexných zlúčenín obsahujúcich deriváty 2-(N,N-dimethylaminometyl)anilínového ligandu.

Experimenty priniesli množstvo výsledkov predstavujúci solídny základ pre interpretáciu a diskusiu. Zásadné pripomienky k posudzovanej nemám, uvediem iba niektoré poznámky a otázky na diskusiu:

- V práci sa používa skratka XRD, čo spôsobuje určitú nejednoznačnosť pre čitateľa. Uvedená skratka sa skôr bežne používa pre práškovú RTG difrakčnú analýzu a pre monokryštálovú RTG štruktúrnu analýzu je vhodnejšie použiť skratku SCXRD (alebo SC-XRD) (Single Crystal X-Ray Diffraction). V prípade prác kde sa používajú obe tieto metódy, tak sú tieto techniky rozlíšené pomocou skratiek SCXRD a PXR (Powder X-Ray Diffraction).
- V prípade obrázku 33 je znázornená molekulová štruktúra komplexu **15** a nie **16**.
- Na dizertantku mám nasledujúce otázky. Aký je rozdiel medzi obrázkami 24 a 25 na strane 87?
- Vysvetlite v reakčných schémach prípravy zlúčenín **15**, **16**, **17**, **18** a **19** prečo odchádzajú molekuly butánu (BuH)?

- Zdôvodnite výber centrálnych atómov v študovaných komplexoch.
- Heterometalická zlúčenina **53** bola pripravená cielene alebo je to neočakávaným výsledkom štúdia reaktivity?
- Je možné využiť vami študované ligandy aj na prípravu komplexov prechodných kovov?
- Bolo by možné charakterizovať alebo študovať vaše pripravené komplexy pomocou vysokorozlíšenej hmotnostnej spektroskopie?

Záverom s uspokojením konštatujem, že dizertačná práca Ing. Hanky Kampovej predstavuje významný prínos pre anorganickú chémiu. Na základe dosiahnutých výsledkov jednoznačne **súhlasím po úspešnej obhajobe dizertačnej práce s udelením akademického titulu “doktor” “philosophiae doctor” -PhD.**

Bratislava, 05. 09. 2014


doc. Ing. Ján Moncol, PhD.

Na disertační práci Ing. Hany Kampové

Využití amino-amidů jako hybridních ligandů pro kovy hlavních skupin

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce 190 stran včetně příloh, které tvoří publikace vztahující se k tématu disertační práce včetně příloh a souhrn publikační činnosti a příspěvky na konferencích. Práce je přehledně rozdělena na teoretickou část seznamující čtenáře se současným stavem poznání v problematice dotýkajícím se disertační práce. Následuje experimentální část s podrobným popisem provedených experimentů členěná podle použitých kovů hlavních skupin. Závěrem jsou výsledky diskutovány a shrnuty. Pro lepší orientaci v obsahu, i dále v textu, by se hodila přenosná přehledná tabulka sloučenin s jejich číselným označením, která je na začátku experimentální části na straně 47. Teoretická část je sepsána přehledně a čtivě a nemám k ní žádné poznámky. V experimentální části a v části popisující výsledky a diskuzi jsem však našel několik nedostatků. Předně se autorka nedokázala oprostít od používání v laboratoři vžitých a až slangových výrazů, které mohou být nezasvěcenému čtenáři nesrozumitelné. Uvádím zde několik příkladů: Youngův zásobník (str. 47), rozpouštědla byla zdestilována (str. 51), směs byla zahuštěna pomocí vakua na poloviční objem (str. 60), roztok byl opatrně přidán (str. 61), suchý tlakový vzduch (str. 74), směs byla vyextrahována (str. 76), sloučenina je poněkud nerozpustná či poměrně nestálá (str. 90), při zahřevu na 110 °C (str. 121).

K experimentální části mám dále následující poznámky. Pokud se uvádí, že byly získány monokrystaly či krystalický materiál mělo by být vždy uvedeno z jakého rozpouštědla (např. str 62), měla by být vždy uvedena barva krystalů a to i tabulce 2 kde jsou uvedena krystalografická data (str. 53). Na straně 64 byl při přípravě sloučeniny **17** po promytí suchého produktu petroletherem obdržen olej, jak se odděloval petrolether s nečistotami? V alternativní přípravě sloučeniny **19** postrádám výtěžek reakce. V popisu alternativní přípravy sloučeniny **37** na straně 70 a 71 je ve schématech uvedeno špatné číslování sloučenin. Čísla ve schématech neodpovídají textu. V přípravě sloučeniny **39** je uvedeno, že k roztoku sloučeniny **2** je přidána sloučenina **1**, jde zřejmě o chybu. Ve schématu na straně 80 dole jsou

methylové skupiny označovány odlišně, má to ve schématu nějaký význam? V pasáži věnované výsledkům a diskuzi není na obrázku 25 struktura sloučeniny **1**, ale struktura totožná se strukturou na obrázku 24. U obrázků molekulových struktur na straně 88 zavádějící "některé atomy vodíků nejsou pro přehlednost zobrazeny". Mělo by být napsáno, které to jsou, případně které jsou zobrazeny. V popiscích k obrázkům a schématům bych obecně nedoporučoval používat centrování textu na střed, neboť někdy zbývají uprostřed stránky osamocená čísla bez zjevného významu. Popis výsledků polymerizačních reakcí působí dosti chaoticky, neuspořádaně. V tabulkách chybí vysvětlení, co znamená index *d* u některých pokusů (tabulka 7, str. 99) a index *b* v tabulce 8 na straně 100. Na straně 100 vůbec nerozumím dolnímu odstavci pod tabulkou 8. Jaké iniciátory jsou zcela neaktivní? Pokusy 13-16 se prováděly s kaprolaktonem a ne s L-laktidem? V tabulce 9 úplně chybí legenda popisující indexy *a* a *d*. Umístění odstavce pod tabulkou 9 také nerozumím, věty nenavazují na předešlý text. Jedná se o závěr? Ve struktuře sloučeniny **36** na straně 114 chybí označení atomů, které jsou uváděné ve vybraných vazebných úhlech (C1, C2, C7...). Stejně je tomu na straně 124 u struktury sloučeniny **50**. Ve schématu 26 je dvakrát uvedena sloučenina **42** pokaždé u jiného obrázku, jednou se pravděpodobně jedná o sloučeninu **40**. Navíc chybí popis, s čím sloučenina **3** v daných reakcích reaguje.

Přes všechny uvedené nedostatky bych chtěl konstatovat, že Ing. Hana Kampová zvládla velké množství experimentů, podařilo se jí skloubit několik experimentálních technik a díky jejich využití získat a charakterizovat řadu nových sloučenin, které byly publikovány. Předložená disertační práce splňuje všechny požadavky kladené na disertační práci a **jednoznačně ji doporučuji k obhajobě.**

Otázky do diskuze:

- V pasáži 3.5 věnované polymerizačním reakcím se objevuje označení iniciátor pro sloučeniny použité pro katalytické polymerizační reakce. Proč nepoužíváte označení katalyzátor, a jaký je rozdíl mezi iniciátorem a katalyzátorem pro Vámi popsané reakce?

- V tabulce 7 na straně 99 u pokusu číslo 5 je konverze monomeru velmi odlišná od ostatních výsledků. Můžete komentovat tento výsledek, a proč pouze v tomto případě byl roztok ředěn toluenem?

- V tabulce 10 na straně 105 jsou uvedeny změřené a vypočtené vazebné vzdálenosti vybraných sloučenin. Některé vzdálenosti jsou dosti odlišné. Jaká je optimalizovaná struktura u těchto sloučenin, je stejná jako v případě experimentálně změřených sloučenin či se liší?

- V případě cínatých aglomerátů vznikají polymorfy **40** a **41**. V případě sloučeniny **40** byly v molekulové struktuře pozorovány vodíkové vazby. Proč tomu tak není u struktury **41**? Jedná se jen o směsné krystaly? Jsou vodíkové interakce pozorovatelné i v roztoku?

V Praze dne 15. 9. 2014



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.



UNIVERZITA KARLOVA v Praze
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE

Hlavova 8/2030
128 40 Praha 2
Česká republika

Posudek oponenta na disertační práci **Ing. Hany Kampové, roz. Vaňkátové** s názvem
„Využití amino-amidů jako hybridních ligandů pro kovy hlavních skupin“

Předkládaná disertační práce je zaměřena především na syntézu, charakterizaci a studium reaktivity sloučenin hořčíku, hliníku, zinku a těžších prvků 14. skupiny s ligandy odvozenými od 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)anilinu. Vybrané připravené sloučeniny hořčíku, hliníku a zinku byly následně studovány jako nadějně katalyzátory pro ROP polymerační reakce vedoucí k biodegradovatelným polymerům. V neposlední řadě byla autorčina pozornost zaměřena na detailní studium reaktivity dvojice připravených trimethylsilyl-substituovaných stannulenů. Celkem bylo v práci s využitím pokročilých syntetických postupů připraveno více než 50 nových sloučenin a k jejich strukturní charakterizaci byla především používána kombinace NMR spektroskopie a monokrystalové RTG difrakce. Experimentální výsledky byly v řadě případů srovnávány i s DFT výpočty.

Disertační práce **Ing. Hany Kampové**, je klasicky členěna a její součástí je přiložená publikace v prestižním periodiku *Inorganic Chemistry* z roku 2011, která jenom potvrzuje aktuálnost studované tematiky. Práce je po odborné stránce čtivá, logicky zpracovaná, obsahuje minimum formálních chyb a má odpovídající grafickou úroveň. Velmi vydařenou kapitolou je již „Teoretická část“, která na cca 30-ti stranách velmi uceleně seznamuje čtenáře s cílovou problematikou. V celé práci se objevuje téměř 300 odkazů na původní literaturu, což jednoznačně svědčí o odborné erudici a orientaci autorky ve studované oblasti. Získané výsledky jsou adekvátním způsobem prezentovány a diskutovány.

K předkládané práci mám několik (převážně formálních) připomínek či dotazů:

- 1) Výrazy typu „Schlenkova technika“, „Schiffova báze“, „Lewisovská kyselina“... je zvykem psát s velkými písmeny.
- 2) U hodnot prezentovaných v rámci výsledků RTG strukturní analýzy bych osobně upřednostnil formát vycházející z odhadu směrodatné odchylky jako jednociferného čísla.

- 3) Jakou výhodu přináší při upřesňování krystalové struktury umístění „kyselých“ vodíků N-H a O-H skupin do ideálních pozic?
- 4) V odstavcích shrnujících charakterizaci sloučenin by bylo vhodné na mnoha místech lépe kombinovat používání čárek a středníků. Uvítal bych i explicitní uvedení barvy získaných monokrystalů.
- 5) Jaká je redoxní stálost (případné změny v barvě) sloučeniny **44** získané z reakce sloučeniny **29** se selenem?
- 6) Překvapuje mne absence číslování jednotlivých atomů v Příloze 2.
- 7) V Příloze 3 je neúplná druhá citace v přehledu publikací v impaktovaných časopisech mimo disertační práci a poněkud mne mate způsob označování autorů u přednášek a posterů.

Uvedené připomínky však nikterak nesnižují vysokou kvalitu předkládané disertační práce **Ing. Hany Kampové** s názvem „**Využití amino-amidů jako hybridních ligandů pro kovy hlavních skupin**“, kterou jednoznačně **doporučuji** k obhajobě.

V Praze dne 10. 9. 2014

Doc. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

