



Posudek na disertační práci Ing. Ivany Vránové s názvem
„(N),C,N-chelatované sloučeniny antimonu a bismutu: syntéza, struktura a reaktivita“

Předložená disertační práce byla vypracována na Katedře obecné a anorganické chemie, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice pod odborným vedením doc. Ing. Libora Dostála, Ph.D. Práce o rozsahu 149 stran textu včetně obrázků, schémat, tabulek, seznamu použité literatury, seznamu zkratk a příloh je rozčleněna na kapitoly *Úvod* (o rozsahu 4 stran), *Teoretická část* obsahující i cíle disertační práce (31 stran), *Výsledky a diskuze* (52 stran), *Experimentální část* (42 stran), *Závěr* (3 strany), *Literatura* (36 hlavní odkazů dále vnitřně členěných) a *Přílohy* (4 publikační výstupy výsledků disertační práce).

V obecné rovině se disertační práce zabývá syntézou a charakterizací organokovových komplexů antimonu a bismutu jak v běžném oxidačním stavu (+III), tak v nízkém oxidačním stavu centrálního kovu (+I) za využití (N),C,N- a (N),N,N-chelatujících ligandů, a dále studiím reaktivity těchto komplexů s karbonylovými komplexy vybraných přechodných kovů (Cr, Mo, W, Fe, Co, Mn). *Teoretická část* práce uvádí čtenáře do současného stavu problematiky organokovových sloučenin arsenu a bismutu, a podrobněji řeší chemii přípravy výchozích komplexů zmíněných prvků a popisuje doposud využívané redukční postupy vedoucí k přípravě Sb(+I) a Bi(+I) sloučenin. V kapitole 2.3. jsou pak jednoznačně definovány vědecké cíle práce. V části *Výsledky a diskuze* je popsána příprava a charakterizace vhodných (N),C,N-chelatujících ligandů L¹ až L¹⁰ a jejich Sb(+III) and Bi(+III) výchozích komplexů **1–15**. Dále jsou diskutovány reakce těchto sloučenin s karboranem sumárního vzorce AgCB₁₁H₁₂ vedoucí ke vzniku Sb(+III) and Bi(+III) komplexů iontového typu 1:1 obsahujících komplexní aniont [CB₁₁H₁₂]⁻ (sloučeniny **16–21**), resp. sloučenin obsahujících AgCB₁₁H₁₂ jako krystalosolvátový adukt (sloučeniny **22 a 23**). Je také diskutována reaktivita vybraných organoantimonných a bismutitých sloučenin s alky(aryl)lithiem (**24–32**), s redukčními činidly (**33–43**), resp. vybraných organoantimonných a bismutných sloučenin s karbonylovými komplexy přechodných kovů (**44–58**). Celkem bylo připraveno přes 50 komplexů, v převážné většině jako zcela nových a unikátních sloučenin. Za vědecky nejpřínosnější výsledek (vnímáno v celosvětovém kontextu) pak lze pokládat úspěšnou přípravu a jednoznačnou charakterizaci komplexů Sb a Bi s centrálním atomem v nízkém formálním oxidačním stavu (+I). *Experimentální část* práce pak popisuje metody přípravy sloučenin a prezentuje výsledky jejich charakterizace za využití experimentálních technik, jako jsou: elementární analýza, infračervená, Ramanova a NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a monokrystalová rentgenová strukturní analýza, v některých případech byly využity i metody kvantově-chemických výpočtů.

Podstatná část výsledků práce již byla publikována v renomovaných mezinárodních časopisech, a to *Dalton Trans.* **2015**, 44, 395 (IF₂₀₁₅ = 4,177, kvartil Q1 dle WoS), *Organometallics* **2015**, 34, 534 (IF₂₀₁₅ = 4,186, kvartil Q1 dle WoS), *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1 (IF₂₀₁₅ = 5,771, kvartil Q1 dle WoS) a *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1. Tato skutečnost pak oponentovi nesporně usnadňuje jeho práci, neboť vědecké výstupy práce již prošly důkladnou a nezávislou recenzí.

K vlastní disertační práci mám pak následující komentáře a připomínky:

1/ Některá tvrzení nejsou podpořena vhodnými výpočty či experimenty, např.

Str 64: „benzazastibolový kruh je téměř ideálně planární“. – není však uvedena průměrná či maximální odchylka od roviny proložené patřičnými atomy. Dále obdobně na straně 72, 77 a 96.

Str. 102 a dále: V textu se opakovaně mluví o stanovení „bodu tání“ připravených sloučenin. Vhodnější termín je „teplota tání“. Ke stanovení byl použit bodotávek Stuart SMP3, pomocí kterého však nelze jednoznačně určit, zda-li jde o teplotu tání či rozkladu, k tomu je zapotřebí použít vhodnější experimenty a techniky, např. metody termické analýzy současně poskytující záznam TG/DTA nebo TG/DSC. Dovoluji si tímto požádat o doplnění informací pro 1-2 sloučeniny namátkově vybrané dle volby doktorandky.

2/ Jsem názoru, že nové sloučeniny připravené v rámci této disertační práce by měly být nazvány systematickým chemickým názvoslovím, a názvy uvedeny např. v *Experimentální části*.

3/ Domnívám se, že je jen na škodu, že nebyly v předložené disertační práci nijak důkladně řešeny nekovalentní kontakty v případě krystalových struktur (vyjma publikace *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 1).

4/ Práce řeší problematiku zapadající do oblasti základního výzkumu, a výsledky této práce ji bezpochyby obohacují. Existují nějaké představy o možném praktickém uplatnění těchto nově připravených sloučenin?

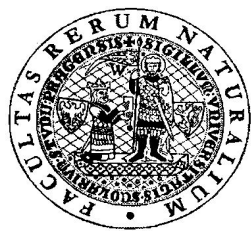
5/ Není specifikován podíl doktorandky na výsledcích práce, třebaže z prvoautorských pozic na publikacích lze nepřímou dovést, že je dominantní. Dovoluji si tímto požádat o bližší komentář k uvedenému při vlastní obhajobě práce.

Závěrem lze konstatovat, že předložená disertační práce, a to i přes připomínky a komentáře uvedené výše, jednoznačně splňuje podmínky kladené na disertační práce v oboru anorganická chemie, jak po stránce svého formálního zpracování, vědeckého přínosu, tak publikačních výstupů, a proto ji **doporučuji** k obhajobě. Současně si však autorku dovoluji požádat, aby v průběhu obhajoby adekvátně reagovala na výše vznesené dotazy či připomínky, a to v co nejkonkrétnější podobě.

Olomouc, 24. 8. 2016



Prof. RNDr. Zdeněk Trávníček, Ph.D.
oponent



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Universita Karlova
Hlavova 2030
128 40 Praha 2
tel: +420-22195-1263 fax: +420-22195-1253 e-mail: petrh@natur.cuni.cz

V Praze dne 15. září 2016

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Ivy Vránové

Disertační práce ing. Ivy Vránové, “(M),C,N-chelatované sloučeniny antimonu a bismutu: syntéza, struktura a reaktivita”, která byla vypracována pod vedením doc. Libora Dostála na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické University Pardubice, se zabývá velice zajímavou oblastí chemie s-p prvků, koordinační chemií komplexů trojmocného a jednomocného antimonu a bismutu. Některé připravené komplexy byly dále použity jako ligandy v komplexech přechodných kovů. Mnohé připravené sloučeniny jsou natolik nové a unikátní, že mohou předpokládat, že se mohou stát učebnicovými příklady některých typů koordinace v komplexech kovů. Disertace je velice rozsáhlá (bylo připraveno více než 50 nových komplexů), a spolu náročnou syntézou, izolací a charakterizací látek citlivých na vzduch ukazuje na obrovské množství práce vynaložené na získání prezentovaných dat. Úloha recenzenta je výrazně zjednodušená, neboť většina výsledků prezentovaných v této disertační práci už byla publikovaná v špičkových časopisech a dosud nepublikovaná data jsou stejně kvalitní.

Disertace je dobře uspořádána a vrcholí, alespoň pro mne, nejzajímavější částí, která se zabývá koordinačními sloučeninami přechodných kovů, ve kterých vystupují sloučeniny jednomocného antimonu a bismutu jako ligandy koordinující se „neinertním“ elektronovým párem. Disertace poskytuje čtenáři rozsáhlý a vyčerpávající úvod do problematiky, detailně jsou diskutovány především strukturní aspekty připravených komplexů a je také uvedena kompletní experimentální část. Součástí disertace jsou kopie 4 dosud publikovaných článků. Pomocí teoretických výpočtů se podařilo zdůvodnit některé elektronové a strukturní aspekty připravených komplexů. Určitou (malou) vadou na kráse je to, že práce především popisuje (a méně už diskutuje) především reaktivitu, strukturu a charakterizační data zkoumaných látek, ale podstatně méně se zabývá mechanistickými aspekty, které by byly neméně zajímavé.

Vzhledem k rozsahu se v textu práce nebylo možné zcela vyhnout několika překlepům a určitým formálním nedostatkům (viz také níže). Občas se v textu objevují slova patřící spíše do „laboratorního slangu“. K vlastní práci nemám žádné výhrady a následující poznámky jsou spíše náměty pro diskuzi:

- str. 63–65, látky 26–29. Je uvedeno, že tyto látky byly získány jako směs diastereoizomerů. Byly v reakčních směsích tyto izomery pozorovány v poměru 1:1 (viz rentgenostrukturní analýza) nebo jiném, tj. byl vznik některého diastereoizomeru preferován? Je možné signály ve spektrech NMR přiřadit jednotlivým diastereoizomerům se známou konfigurací?

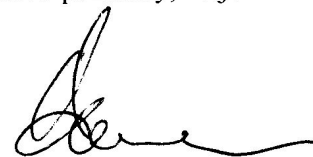
- V některých komplexech se aminový atom dusíku díky koordinaci stává chirální. Byla tato možnost uvažována/pozorována?

- Kapitola 3.4. – reakce s redukčními činidly. Překvapilo mne, že relativně malý a reaktivní hydridohlinitanový anion neredukuje koordinované iminové skupiny, ale objemný a méně reaktivní hydrid bóru tyto skupiny redukuje. Dá se takové chování vysvětlit nebo alespoň pro něj navrhnout vhodná hypotéza?
- Na několika místech je uvedeno, že primárním produktem reakce komplexů trojmocných iontů kovů s hydridy jsou hydridové komplexy, které eliminují molekulu vodíku se současnou redukcí centrálního iontu kovu. Byla tato reaktivita sledována *in situ*? Byly učiněny nějaké pokusy přítomnost těchto intermediátů přímo dokázat?
- str. 77 a 80, diskuse k vazbě Bi=Bi ve sloučenině **39**. Pro srovnání jsou na každé straně uváděny rozdílné komplexy ze stejného článku. Je to správně?
- str. 85. V diskuzi spekter IR je uváděno, že byl pozorován *trans*-efekt ligandů obsahujících Bi(I)/Sb(I) na vibraci protilehlého karbonylu. Tento efekt by se mohl projevit i v ^{13}C NMR spektrech (δ_{C}) karbonylů. Byla tato možnost uvažována?
- U několika komplexů byly v pevném pozorovány definované konformace komplexů (např. **55–58**, konformery *syn-anti*). Bylo sledováno dynamické chování komplexů v roztoku?

Dále mám několik připomínek k formálním nedostatkům, které by se v práci této kvality nemusely objevovat

- určitě je není třeba opravovat a ani v nejmenším nesnižují celkovou hodnotu práce:
- Fyzikálně-chemické veličiny by měly být psány kurzívou.
- Číselné údaje převzaté z literatury by neměly být uváděny s chybou jejich stanovení (pokud tyto chyby nevyžaduje diskuse patřičných dat).
- Ne vždy byla dodržena názvoslovná pravidla jako je (ne)uvádění složených ligandů (jejich zkratky by měly být uváděny malými písmeny) v závorkách ve vzorcích komplexů nebo (ne)správné používání závorek, např. $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$, $[(\text{L})\text{SbOH}]\text{W}(\text{CO})_5$ nebo $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2]^-$.
- Dá se předpokládat, že ^{13}C NMR spektra byla měřena jako „ ^1H -decoupled“, a tedy správný zápis v experimentální části by měl být $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- Možná by bylo vhodné, jako servis pro čtenáře, do seznamu zkratk kromě čísel a názvů ligandů uvést i nákresy jejich struktur (ačkoli jsou uváděny na patřičných místech v textu).
- Jako přílohy by u už publikovaných článků měly být uváděny jejich kopie se skutečnými čísly stránek.

Celkově lze konstatovat, že práce je natolik kvalitní, rozsáhlá a přinášející zcela nové poznatky, že jedinou možností je říci: „práci plně **doporučuji** k dalšímu řízení“.



Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Ivy Vránové:

„(N),C, N-chelatované sloučeniny antimonu a bismutu: syntéza, struktura a reaktivita“

Doktorská disertační práce Ing. Ivy Vránové představuje poměrně rozsáhlý materiál, který se sestává ze 149 stran textu a kopií čtyř publikací.

Doktorská disertační práce je standardně rozdělena na Úvod, Teoretickou část, Výsledky a diskusi, Experimentální část, Závěr, Literaturu a již zmíněné Přílohy.

V Teoretické části jsou komentovány dosavadní znalosti o podobných typech pincerových sloučenin, kterými se bude zabírat disertační práce. Vysoce nadstandardní počet rentgenových struktur uvedených v této části, zjevně získaných na mateřském pracovišti, svědčí o výrazném podílu tohoto pracoviště na řešení velmi aktuální problematiky. Látky vykazují poměrně velkou strukturální variabilitu.

Cíle dizertační práce jsou detailně popsány na stranách 44 a 45 a zaměřují se zejména na použití chelatujících ligandů ke stabilizaci antimonu a bismutu v oxidačním stavu +I, jejich struktury a reaktivitu.

V kapitole Výsledky a diskuse (52 stran) je uvedeno deset ligandů, které byly použity ke stabilizaci, a pak v logickém pořadí jsou detailně komentovány reakční produkty z hlediska rentgenových dat a IČ v pevné fázi a ^1H , ^{13}C a případně ^{11}B NMR spekter v roztoku. Sloučeniny s p prvky v nízkém oxidačním stavu jsou elektronově bohaté sloučeniny, které mohou být využity ke koordinaci přechodných kovů, a mohou být u nich studovány redukční vlastnosti. Redukce může probíhat jak na původním ligandu, tak přímo na atomech antimonu a bismutu a vede ke vzniku zajímavých monomerních, dimerních až polymerních struktur. Interpretace získaných výsledků byla podpořena kvantově-chemickými výpočty.

V Experimentální části (41 stran) jsou uvedeny a stručně popsány experimentální, spektrální metody, MS a rentgenostrukturní analýza. Hlavní náplní této kapitoly jsou ale popisy příprav a charakterizace získaných látek pomocí výtěžků, teplot tání, elementární analýzy a NMR dat. Na konci kapitoly jsou uvedena krystalografická data pro dvaadvacet nových sloučenin z celkového počtu padesáti osmi studovaných látek.

Následuje Závěr, Literatura s 36 literárními odkazy (některé z nich jsou ale až a-f, takže skutečný počet odkazů je o to větší) a kopie čtyř publikací.

Výsledky jsou v doktorské disertační práci doložené odpovídajícími experimenty, práce je sepsána pečlivě a přehledně, bez většího množství chyb, grafická úprava a prezentace vzorců a struktur je na velmi dobré úrovni. Jen občas se v práci vyskytly ne zcela běžně používané nebo trochu krkolomné formulace např.: Antimon a bismut leží v 15. skupině (str. 11, ř. 8 zdola), Sloučeniny byly obdrženy ve formě olejů... (str. 63, ř. 2), byl reakcí obdržen produkt... (str. 68, ř. 14), které pochopitelně srozumitelnost textu ale nijak neovlivňují. Oceňuji prezentaci nejdůležitějších výsledků v přehledných tabulkách umožňujících rychlé vzájemné srovnání parametrů. Doktorskou disertační práci Ing. Vránové jednoznačně považuji za zdařilou.

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) Látky byly charakterizovány mimo jiné ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii, které se zejména uplatní při jednoznačném posouzení přítomnosti fragmentů $\text{CH}=\text{N}$ a $\text{CH}_2\text{-NH}$, případně ^{11}B NMR spekter. Další silné podpůrné argumenty by mohla poskytnout ^{15}N NMR spektroskopie. Bylo zvažováno měření ^{15}N NMR spekter? Bylo by zajímavé srovnání koordinace fragmentů $\text{CH}=\text{N}$ a $\text{CH}_2\text{-NH}$ právě prostřednictvím dusíkového chemického posunu.
- 2) Řada připravených látek byla bezbarvých, jiné látky byly barevné. Možná mohla být ještě změřena elektronová spektra v oblasti UV/VIS. Rozumím tomu, že z hlediska zaměření práce tyto výsledky nejsou podstatné, ale mohly by být případně inspirací specialistům, když už byly relativně komplikovaně připravitelné látky získány.
- 3) Strana 59, Schéma 26: Podle mého názoru není úplně přesné nazývat reakce adicí, reakční kroky bez nároků na pořadí odpovídají cyklizaci a substituci.
- 4) Str. 94: V ^{13}C NMR spektru byl pozorován jen jeden signál karbonylů z dvojice typů karbonylů v kationtu a aniontu, o druhém se předpokládá, že poskytuje široký nepozorovatelný signál. Je možné na základě případných literárních dat posoudit, zda pozorovaný signál patří kationtu nebo aniontu a rozšířený signál pak opačně nabitě částici?
- 5) Obecným a možná naivním závěrečným dotazem je, zda, na základě přece jenom zatím omezeného množství informací, existuje nějaká veličina, která přesvědčivě prokazuje existenci oxidačního čísla +I u atomů antimonu a bismutu a odlišovala by tyto látky od jiných oxidačních stupňů antimonu a bismutu?

Závěr:

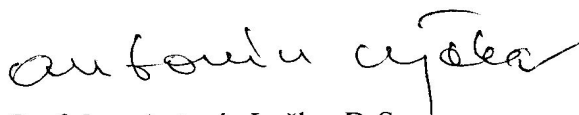
Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny ve čtyřech publikacích (Dalton Trans., Organometallics, a dva články v Chemistry Eur. J.). Ve všech případech se jedná o

časopisy s vysokým IF a ve všech publikacích je Ing. Iva Vránová první autorkou. Vedle toho je Ing. Vránová (pod dívčím jménem Urbanová) spoluautorkou dalších dvou publikací, které nejsou zahrnuty v této disertační práci, mimochodem opět jako první autorka. Ing. Iva Vránová prokázala schopnost systematické vědecké práce a splnila cíle a záměry disertační práce vytýčené na stranách 44-45.

Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že disertantka splnila požadavky kladené na doktorské disertační práce. Připravila a charakterizovala padesát osm nových látek. Proto práci Ing. Ivy Vránové

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
CZ-533 54 Pardubice-Rybitví

V Pardubicích 5.9.2016