

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 23. 08. 2016

## OPONENTSKÝ POSUDOK

na dizertačnú prácu Ing. Jana Vránu, „Bis(organoamino)fosfíny ako prekursori komplexov neprechodných prvkov“, vypracovanú na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie, Fakulty chemicko-technologickkej, Univerzita Pardubice.

Školiteľ: Doc. Ing. Libor Dostal, PhD.

Ing. Petr Vrána vypracoval v rámci doktorandského štúdia a predložil ako dizertačnú prácu vedecky aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa prípravou a reaktivitou chelátových komplexov „fosfamidínátového“ typu pre niektoré neprechodné prvky.

V priebehu dizertačnej práce bolo pripravených 62 nových koordinačných zlúčenín niektorých neprechodných prvkov 1., 2., 13. a 14. skupiny. Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou multinukleárnej NMR spektroskopie v roztoku a vo väčšine prípadov štruktúra produktov v tuhej fáze bola zistená RTG štruktúrnou analýzou.

Posudzovaná dizertačná práca v rozsahu 160 strán má obvyklé členenie kapitol. Súčasťou práce je aj príloha troch vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch s veľmi dobrým impakt faktorom. Vo všetkých troch uvedených prácach je dizertant prvým autorom.

K predkladanej práci mám nasledujúce pripomienky z ktorých niektoré sú len formálnej povahy:

- Nejednoznačné značenie nábojov v obr. 2 (str. 11) používa sa  $-1$  aj  $2-$ .
- V práci sa používa pomerne veľa skratiek. V zozname skratiek sú však uvedené len niektoré (zoznam teda nie je úplný) a veľa skratiek je potom vysvetlených až priamo v texte, napr. v úvode k diskusii na str. 48 a 49.
- Konštatovanie na str. 23 o tautomernom prešmyku  $NH \rightarrow PH$ : „čimž vzniká zvláštní typ bis(imido)fosfonátu s atomom vodíka miesto jednej organickej skupiny“ nie je presné. Pri uvedenom prešmyku nedochádza k odštiepeniu organickej skupiny R.

- Na obr. 5 (str. 14) je zobrazená „Molekulová štruktúra bis(imido)fosfanátu sodného“, ktorá má však v tuhom stave iónovú štruktúru. Podobne aj obr. 15 na str. 28, alebo „molekulová štruktúra sloučeniny (40) má iónový charakter...“.
- V dizertačnej práci sa vyskytuje nejednoznačné uvádzanie počtu molekúl THF v zlúčeninách, napr. v zlúčenine **19** (str. 70) sa uvádza počet molekúl THF ako dolný index  $\text{THF}_2$  bez uvedenia THF v zátvorke a v zlúčenine v scheme **19** (str. 32)  $\text{M}(\text{THF})_m$  ako aj v zlúčenine  $(\text{THF})_3\text{LiMe}_3$ ... na str. 88 so zátvorkou.
- Ciele dizertačnej práce (str. 47) sú definované len stručne aj keď cieľom je pripraviť veľký počet fosfamidínátov neprechodných prvkov 1. 2., 13. a 14. skupiny, ktorých chémia je značne odlišná. Ciele práce sa z tohto pohľadu javia ako pomerne ambiciózne. Aj keď sa v úvode k cieľom práce píše o konkrétnych cieľoch dizertačnej práce, niektoré ciele sú formulované len veľmi všeobecne, napr. jedným z cieľov práce je „studium reaktivity vybraných komplexů“

K predkladanej práci mám nasledujúce otázky:

- Dizertant by mohol bližšie vysvetliť tvrdenie na str.13 „Vyšší koordinačný číslo atomu draslíka sa odráži i v jeho nižšej termickej stabilitě – táto sloučenina se rozkládá při teplotách nad  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco lítna taje při  $165\text{ }^\circ\text{C}$ “. Vysvetlenie dizertanta si vyžaduje aj konštatovanie na str. 14, že „Bis(imido)fosfanáty rubidia a cesia majú v pevné fázi dimernú štruktúru (obr. 6)“. Z obr. 6 je však dimerná štruktúra zjavná len pre komplex rubidia. V prípade komplexu cézia sa už predpokladá existencia lineárneho polyméru. Aj v prípade uvedených dvoch komplexov sa pozoruje značný rozdiel v ich termickej stálosti aj keď koordinačné číslo Rb a Cs v uvedených komplexoch je rovnaké.
- Dizertant by mohol vysvetliť používanie pojmu „átového“ komplexu – bis(imido)fosfanátu sodného (nie „sodného bis(imido) fosfanátu“ na str. 14. Pojem „átového“ komplexu sa často používa aj inde v práci. Napr. na str. 77 sa hovorí o príprave bimetalických, tzv. „átových“ komplexov.
- Na vznik PH-tautoméru (napr. komplexu **27** na str. 78) sa uvažuje predovšetkým na základe  $^{31}\text{P}$  a  $^1\text{H}$  NMR spektier v roztoku. Akým spôsobom bol vznik PH-tautoméru potvrdený RTG štruktúrnou analýzou?
- V dizertačnej práci sa používajú hodnoty kovalentných polomerov atómov viazaných jednoduchou ako aj dvojnou väzbou uvádzané v literatúre 47a-c (Pyykkö a kol.). Ide o experimentálne alebo vypočítané hodnoty? Atómové polomery (kovalentné alebo kovové) sú často rozdielne v závislosti od spôsobu ich získania (v niektorých prípadoch sa hodnoty polomerov získali len extrapoláciou na základe príslušných trendov).

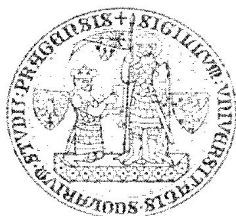
- Vo väčšine schém (napr. schémy 49 a 56) sú vo vzorcoch zobrazené medzi atómom fosforu a atómami dusíka delokalizované  $\pi$  väzby avšak v diskusii napr. na str. 80 alebo 94 sa uvažuje s dvojitými väzbami atómu fosforu na obidva atómy dusíka. Môžeme v uvedených prípadoch predpokladať na atóme fosforu formálny záporný náboj  $-1$ ?
- Dizertant by mohol podrobnejšie objasniť spôsob klasifikácie väzieb používaných v práci. V dizertačnej práci je snaha rozlišovať koordinačné väzby (v schémach označované šípkou  $\rightarrow$  od kovalentných väzieb, ktoré sú označované čiarkou  $-$  (napr. v schéme 43 na str. 62). Napr. v prípade komplexu **13** (str. 62) sa všetky väzby považujú za koordinačné, pretože ich väzbová vzdialenosť je väčšia (od 2,7922 po 3,2322 Å) ako suma kovalentných polomerov  $N-K = 2,67$  Å). Podobne je to aj v prípade horečnatého komplexu **15** (str. 64) v prípade ktorého sa u toho istého ligandu jedna väzba považuje za koordinačnú a druhá väzba za kovalentnú na základe porovnania medziatómových vzdialeností  $N-Mg$  s hodnotou zodpovedajúcou sume kovalentných polomerov (2,10 Å).

Z predkladanej práce vyplýva jednoznačné konštatovanie, že podstatná časť výsledkov práce už bola publikovaná v renomovaných karentovaných časopisoch a teda prešla odbornou oponentúrou. 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. Petra Vránu jednoznačnú spôsobilosť samostatne riešiť vedeckú problematiku. Posudzovaná práca má charakter pôvodnej vedeckej práce a získané výsledky predstavujú pôvodný príspevok k problematike chelátových komplexov „fosfamidinátového“ typu pre niektoré neprechodné prvky. 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 Segľa, DrSc.



Prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D. FRSC  
Katedra anorganické chemie  
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze  
Hlavova 2030, 128 40 Praha  
E-mail: stepnic@natur.cuni.cz  
Fax: +420 221 951 253



Praha, 26.7.2016

### Posudek oponenta na disertační práci Ing. Vrány

Disertační práce Ing. Vrány, která vznikla na Katedře obecné a anorganické chemie FCHT Univerzity Pardubice pod vedením docenta Libora Dostála, se zaměřuje na koordinační chemii P,P-diaminofosfinů především typu  $RP(NHR)_2$ , přesněji aniontů vznikajících jejich deprotonací při reakcích s organokovovými činidly, a dále na reaktivitu vzniklých sloučenin. Popsáno bylo více než šedesát nových sloučenin s pěticí aminofosfinových ligandů obsahujících lithium, hořčík, hliník a prvky čtvrté hlavní skupiny jako centrální atomy, které byly důkladně charakterizovány spektrálními metodami a pro většinu z nich byla stanovena i struktura v pevném stavu. Práce je úctyhodná svým rozsahem a směřováním do neprobádané a atraktivní oblasti. Vynikající kvalitu práce odráží i skutečnost, že část výsledků již byla publikována v oborových prestižních časopisech se striktním recenzním řízením.

Osobně za nejhodnotnější část práce považuji úsek věnovaný organohliníovým sloučeninám, které autor nejen připravil, ale také dále studoval s ohledem na jejich možné reakce. Ostatní oddíly se totiž většinou omezují pouze na syntézu a popis spekter a strukturních parametrů produktů. Zejména v případě sloučenin, kterým je věnována poslední kapitola shrnutí výsledků, tj. sloučeninám s dvojnými prvky čtvrté hlavní skupiny, obdobné studium reaktivity postrádám. Jistou útržkovitost nicméně ospravedlňuje explorativní charakter a široký rozsah výzkumu, kterým byla mapována široká neznámá oblast a který jistě poslouží jako výborný základ pro další, úžeji zaměřené studie.

Práce je pečlivě, i když poněkud schematicky formulována. Množství překlepů a drobných chyb nepřesahuje obvyklou míru. Poukazuji jen na poněkud nevhodný termín „záhřev“, kterým autor opakovaně ukazuje na chemické změny indukované zahřátím sloučenin na vyšší teplotu.

K práci vznáším následující dotazy a připomínky:

- (1) Ukazují NMR data sloučeniny **8** na zachování agostické interakce v roztoku? A jak je tomu v případě látky **34**, v jejíž struktuře působí methylová skupina jako můstek mezi atomy lithia a hliníku.
- (2) Je možné na sebe vzájemně převádět sloučeniny **14** a **16** působením halogenačních činidel resp. alkylací. Jaká je situace v případě látek **18** a **20** a sloučenin obsahujících fragment  $AlCl_2$ ?
- (3) Pro sloučeninu **19** autor práce zmiňuje, že „krystalizuje ve dvou formách“, které se strukturně významně liší. Zajímalo by mě, zda tyto „formy“ krystalizují vždy společně nebo zda se dá volbou podmínek upřednostnit tvorba jedné z nich.
- (4) V práci postrádám vymezení přínosu jejího autora ke společnému dílu. Zatímco v případě DFT výpočtů autor práce jasně deklaruje pomoc druhých, v případě specializovaných NMR měření a zejména rentgenostrukturní analýzy, jež je podstatnou částí práce, takové vyjádření chybí. Proto autora práce prosím, aby v tomto ohledu v rámci obhajoby vyjádřil.

Závěrem konstatuji, že disertační práci Ing. Vrány považuji za mimořádně kvalitní svým tématem, rozsahem i formou a doporučuji ji proto k dalšímu řízení.

## Posudek oponenta na disertační práci

### Univerzita Pardubice

Fakulta Fakulta chemicko-technologická  
Obor Anorganická chemie

Uchazeč Ing. Jan Vrána  
Školící pracoviště Katedra obecné a anorganické chemie  
Školitel Doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.  
Habilitační práce **BIS(ORGANOAMINO)FOSFINY JAKO PREKURZORY  
KOMPLEXŮ NEPŘECHODNÝCH PRVKŮ**

Oponent Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.  
Pracoviště MU, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie

---

Disertační práce Ing. Jana Vrány je zaměřena dle zadání na studium přípravy a reaktivity koordinačních sloučenin vybraných nepřechodných prvků. Formálně jsou studovaná komplexotvorná činidla odvozena od bis(organoamino)fosfinů obecného vzorce  $R-P(NHR')_2$ . Pozornost pak byla především věnována koordinačním sloučeninám se čtyřčlenným chelátovým cyklem.

Téma práce tedy úzce souvisí s dlouhodobě rozvíjenou problematikou studia přípravy a vlastností organokovových sloučenin, kde vznik koordinační vazby hraje významnou roli, na katedře obecné a anorganické chemie UP. Tato práce tedy přináší popis vzniku a studia vlastností celkem 62 nových sloučenin, z nichž některé z nich mohou nalézt uplatnění především jako katalyzátory některých výrob či příprav sloučenin s významnými užitnými vlastnostmi. V tomto smyslu je práce potřebná a řeší aktuální problematiku.

Konstrukce disertačního díla je klasická, dílo je napsáno na 150 stranách vlastního textu (bez úvodních stran) a citované literatury (68 citací). Značnou část práce zaujímá popis přípravy a souhrn fyzikálně chemických vlastností 62 připravených sloučenin (36 stran). Vlastní text práce je bohatě doprovázen obrázky, schémata, reakcemi a tabulkami, které dostatečně dokumentují stav postupu prací na jednotlivých experimentech a získané výsledky. Grafická úprava je na solidní úrovni, občasné překlepy, hrubé chyby minimálně (viz např. poslední řádek na straně 10), občas chybí nějaká čárka oddělující souvětí. Disertační práce je doplněna kopiemi tří publikací.

**Teoretická část** práce je věnována (dle názvů kapitol v Obsahu) fosfaimidinátům kovů 1., 2., 13., a 14. skupiny prvků. Zde bych řekl, největší problém představuje názvosloví popisovaných (a také pak v celé práci dále připravených sloučenin). Na typy aniontů uvedených na str. 12 v Obr. 3 lze nomenklaturně nahlížet ze dvou pohledů, a to jednak jako na deriváty amoniaku (protože jde anionty se záporným nábojem na atomech dusíku, má proto prioritu), pak by názvosloví bylo podle IUPAC tak, jak je uvedeno v příloze tohoto posudku.

Druhá a ve vztahu k práci je možná nomenklatura užívaná ve fosforové chemii. Především jde o pojmy fosfonát a fosfinát. Fosforový chemik si pod pojmem fosfinát okamžitě představí sůl kyseliny di(alkyl, aryl) fosfinové vzorce  $M^+OP(O)R'R''$  nebo její ester  $(RO)P(O)R'R''$ , u fosfonátu je to podobné, jde o deriváty kyseliny (alkyl,aryl)fosfonové,  $RP(O)(OH)_2$ ; sůl je např.  $M^+OP(O)(OH)R$ , estery třeba  $(RO)(R'O)P(O)R''$ . Typ A (str. 12) tedy rozhodně není fosfonát (struktura by spíše poukazovala na „fosfinát“), avšak tento název by byl použitelný tehdy, pokud by byl záporný náboj na atomu kyslíku (který však v uvedené struktuře není). A protože je náboj na atomech dusíku, pak by názvoslovně mělo jít o azanidy. Typ B zcela jistě není cyklodifosfazenem, jak je běžně uváděno i dále v disertaci, ale jde o diazadifosfetidin (lze připustit i cyklodifosfazan), ostatní typy C-E jsou z pohledu výše uvedeného podle mého soudu zcela nesprávně. V obhajobě prosím o vysvětlení, jak se se k uvedeným názvům aniontů dospělo a od jakých mateřských sloučenin byly odvozeny. Zdá se, že hlavním názvoslovným motivem bylo slovo „fosfin“. Možná by bylo lépe používat základu „fosfan“, jak je tomu v anglicky psaných publikacích. Že sám autor této disertace nemá zcela jasno, vyplývá i z textu práce (srovnej texty pro Schema 1 a Schema 2 na str. 13). Toto, ne zcela správné názvosloví, je zaneseno i do názvů sloučenin, které byly při experimentálním řešení práce získány, je proto na autorech práce, jak si s daným problémem poradí.

Nomenklaturně není v pořádku ani slangově použitý název „fosfoniový“ chlorid (str. 26), „jód“ na str. 28., ve Schematu 16 na str. 30 v reakci cyklotrifosfazenu s BuLi jsou dle mého názoru chyby (v produktu přibylo lithium, ale lithiem nahrazené atomy vodíku ve struktuře zůstaly, není zmínka o tom, že se při reakci uvolňuje butan), aj.

Jinak nutno konstatovat, že v teoretické části uvedená rešerše o přípravě a vlastnostech sloučenin, které s tématem disertace souvisejí, je na velmi solidní úrovni a skýtá tak dobrý podklad pro vlastní experimentální práci.

Do svého posudku bych nyní zařadil **pojedenání o provedení experimentů** a použitých fyzikálně chemických metodách studia vlastností připravených sloučenin, přestože je tato kapitola na konci disertačního díla. Je zde popsán vznik 62 nových sloučenin (nepočítal jsem je), která byly po izolaci charakterizovány multinukleární NMR a rentgenovou strukturní analýzou, elementární analýzou, příp. byl stanovena i teplota tání. V textech o syntéze se mi rozhodně nepozdává formulace, že sloučenina „byla obdržena“. Ještě také mohlo být podrobněji uvedeno, na jakou výchozí látku byl vztažen výtěžek reakce. Nelíbí se mi slangový výraz typu „býti refluxován“ (str. 111). Techniku Schlenkových baněk (str. 111) bych raději nazval jen Schlenkovou technikou – ne všechny nádoby bývají baňky. Tetrabutylamonium bromid má být správně bromid tetrabutylamonný. U popisu NMR spektroskopie Te je uváděn jako standard dimethyltellurid, zřejmě jde o dimethyltellan.

Na str. 114, kap. 4.3.1. a dále, kde je popisována syntéza bis(organoaminofosfinů), není však z popisu syntézy jasné, jestli se reakční produkt nacházel v pevném produktu „bezbarvé suspenze“ nebo ve spojených filtrátech, které vznikly promýváním filtračního koláče.

Kapitola **Výsledky a diskuse** v disertační práci ing. J. Vrány pak shrnuje a diskutuje dosažené výsledky práce na zadaném tématu. Úvodní kapitoly popisují nejprve syntézy výchozích komplexotvorných činidel, následují kapitoly popisující vznik jednotlivých komplexů. Jsou uváděny jejich molekulové struktury, příp. i další výsledky získané aplikací fyzikálně chemických metod. Na základě těchto informací jsou pak navrženy mechanismy jejich vzniku.

Tato kapitola je poměrně velmi dobře zpracovaná a svědčí o množství a kvalitě vykonané experimentální práce. Jasně prokazuje, že disertand je schopen samostatné vědecké práce, své poznatky utřídit, vyhodnotit a sepsat do solidní publikace. Pro oponenta není jednoduché se celkovým množstvím informací „prokousat“.

**Dotazy:**

Co se přesně rozumí pojmem – átový komplex v imidinátové chemii?

Jak je to s reprodukovatelností jednotlivých syntéz?

Co považujete na syntéze jednotlivých sloučenin za nejvíce problematické?

Je nějaká šance, že připravené sloučeniny naleznou nějaké praktické použití?

**Závěr:**

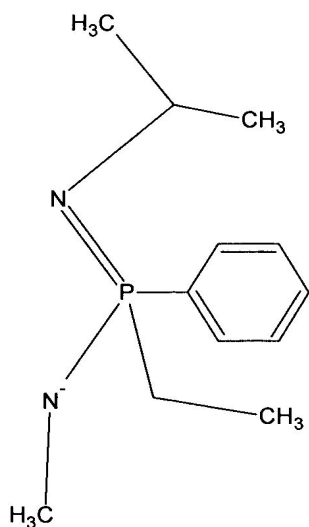
Předložená disertační práce ing. J. Vrány představuje soubor velmi kvalitních výsledků. Práce sice obsahuje některé rozporuplné pasáže, což je trochu na újmu kvality díla a celkového dojmu. Nicméně je na autorovi a jeho školiteli, aby se s problémy, které jsou v posudku uvedeny, sami vypořádali. Jinak se dá práce hodnotit jako velmi dobrá. Po uspokojivém vysvětlení problematických partií u obhajoby, není problémem pak udělit disertandovi titul Ph.D.

V Brně 5. 9. 2016

+ příloha

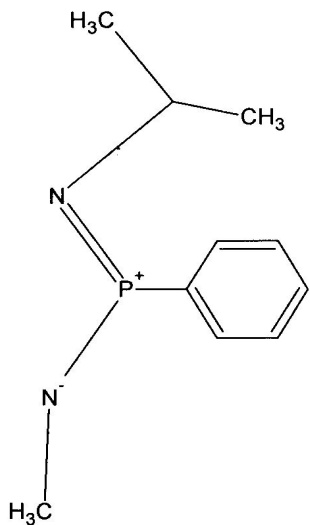


Příloha: Azanidy - názvosloví podle IUPAC



$K^+$  Typ A

potassium (*P*-ethyl-*N*-isopropyl-*P*-phenylphosphorimidoyl)(methyl)azanide

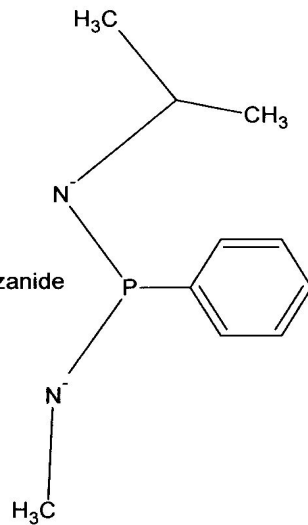


Typ C - ve vzorci zcela špatně

[(*E*)-(isopropylimino)(phenyl)phosphonio](methyl)azanide

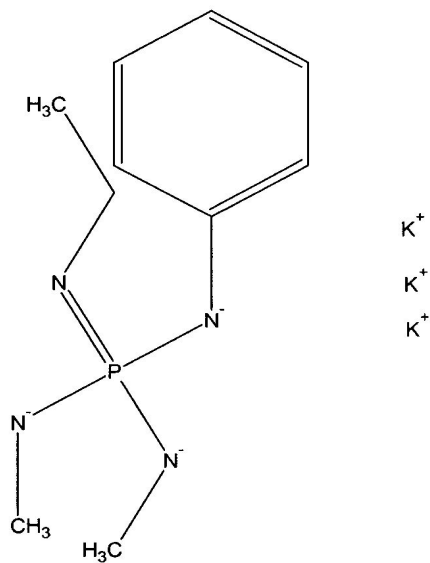
dipotassium isopropyl[(methylazanidyl)(phenyl)phosphino]azanide

Typ D



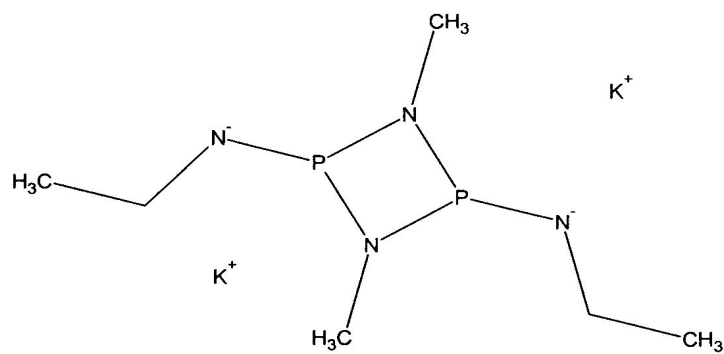
$K^+$   
 $K^+$





Typ E

tripotassium [*N*-ethyl-*P,P*-bis(methylazanidyl)phosphorimidoyl](phenyl)azanide



Typ B

dipotassium (1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidine-2,4-diyl)bis(ethylazanide)