

Na disertační práci Ing. Martina Hejdy

Adiční a redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech: cesta k novým B-N a N-B-N heterocyklickým systémům

Téma disertační práce volně navazuje na výzkum, který ve skupině doc. Libora Dostála probíhá již řadu let a ukazuje, jak překvapivé může být studium "očekávaných" výsledků, které se ukáží býti neočekávané.

Předložená disertační práce je sepsána v klasickém formátu v délce více než 209 stran. Jako přílohy jsou na závěr přiloženy separáty tří publikace vzniklých na základě výsledků popsaných v disertační práci. Členění disertační práce je standardní, začínající teoretickým úvodem zaměřeným na vybrané heterocyklické sloučeniny s pětičlenným kruhem mající přímý vztah ke studované tématice. Po definování záměrů disertační práce následuje obsáhlá, více než stostránková, část diskutující dosažené výsledky. Celá disertační práce je zakončena přehledným závěrem, experimentálními postupy, a přehledem citované literatury. Práce na mne působila velice kompaktním a uceleným dojmem, je psána téměř literárním stylem, který pro disertační práce v oblasti chemických věd není až tak obvyklý. Schémata a obrázky jsou velice precizně provedeny a ukazují, že disertant si jejich koncepci pečlivě promyslel a na jejich provedení dal záležet. Někdy je tato preciznost až na úkor přehlednosti jednotlivých schémat, zvláště v části diskutující výsledky, kde čtenář musí věnovat značnou pozornost udržení myšlenkové linie celého schématu. Na druhé straně i takto pojatá schémata se nakonec po pochopení všech barevných odlišností a výřezů zdají pochopitelná a dokreslující krásu studované problematiky jakož i vědecké práce samotné. Obecně řečeno z celé disertační práce je vidět, že Ing. Martin Hejda studovanou problematiku pojal za vlastní, a že mu její studium i sepisování přinášelo radost. Celkově bylo v rámci disertační práce připraveno 31 originálních sloučenin. Stěžejní metodou charakterizace vznikajících sloučenin, i jejich směsí, se ukázala býti NMR spektroskopie podpořená dalšími metodami včetně charakterizace monokrystalického materiálu stabilních sloučenin.

K disertační práci nemám významnější připomínky.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že Ing. Martin Hejda bravurně zvládl studovanou problematiku, jakož i sepsání výsledků disertační práce. Předložená disertační práce podle mého názoru splňuje všechny požadavky kladené na disertační práci **a jednoznačně ji doporučuji k obhajobě**

K diskuzi o předložené práci mám následující otázky:

1) Po ozařování vzorků **16** a **17** byl pozorován EPR signál připisovaný radikálu (Bab-Dipp)* při $g = 2,002$. Zajímalo by mně, jak byly získány a přiřazeny hodnoty hyperjemného štěpení od atomů vodíku, dusíku a boru, které byly použity pro simulaci EPR spekter. Mohou k štěpení signálu přispívat i vodíky na fenylovém kruhu vázaném na atomu boru?

2) V poznámce pod čarou na straně 131 se uvádí, že byly učiněny pokusy o záchyt radikálů chemickou cestou. Zajímalo by mně proč a za jakým cílem byly vybrány zde uvedené sloučeniny. Nebylo by na tomto místě vhodnější použít materiály typu DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide) a metodu spinové pasti (spin trapping)?

3) V kapitole 3.7. v diskuzi o výsledcích je zmíněná reakce sloučeniny **13** K+(Bab-*t*Bu)- s molekulárním kyslíkem mající pravděpodobně redoxní průběh. Následné reakce se sloučeninami přechodných kovů ukazují, že anion sloučeniny **13** vystupuje v těchto reakcích jako jednoelektronové redukční činidlo. Znamenalo by to, že při reakci s molekulárním kyslíkem dochází k redukci molekuly kyslíku? Při reakcích s halogenidy přechodných kovů vznikají nedělitelné paramagnetické směsi. Znamená to, že v EPR spektrech bylo pozorováno několik odlišných signálů?

V Praze dne 4. 9. 2017



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.



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

Praha, 24.8.2017

Posudek oponenta na doktorskou disertační práci Ing. Martina Hejdy „Adiční a redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech: cesta k novým B-N a N-B-N heterocyklických systémům“


Doktorská disertační práce Ing. Hejdy nepřekvapí ani tak počtem nově připravených sloučenin, kterých je zhruba třicet, jako spíše mimořádně důkladným a systematickým studiem cílové skupiny látek, kterými jsou boraaza heterocyklické sloučeniny a jejich nezvyklé reakce. Právě autorova důkladnost velmi usnadňuje oponentovi jeho úkol. Vlastnímu směřování práce, které úspěšně a novými směry rozvíjí autorovu diplomovou práci, sledu dílčích kroků i volbě charakterizační metod totiž nelze podle mého soudu nic vytknout. Prezentované výsledky se ostatně již staly základem tří článků publikovaných v prestižních odborných časopisech v rozmezí let 2014-2016.

Přestože je vlastní práce je poměrně rozsáhlá, podařilo se autorovi udržet přiměřené proporce mezi jejími jednotlivými částmi a vlastní výsledky prezentovat v jasném sledu a s důrazem na nejpodstatnější fakta. Text práce je čtivý, i když místy poněkud květnatý. O to více pak vyčnívají formulace jako například „chemický posun rezonující při -131.2 ppm“ nebo některé dosti nestandardní názvy koordinačních sloučenin (viz str. 36). Za zcela nevhodné považuji opakovaně používání termínu „totální struktura“ pro strukturu stanovenou difrakcí rentgenového záření na monokrystalech. Obdobné platí i pro časté zdůrazňující formulace „struktura byla bezpečně stanovena“ nebo „jednoznačně určena“, které nevyhnutelně evokují jízlivou otázku, zda některou z popsaných struktur autor práce stanovil také nebezpečně nebo určil nejednoznačně.

Jak jsem naznačil výše, nemám k odborné stránce předložené práce a jejímu zpracování žádných výhrad a připomínek. Při čtení práce mne však zaujaly některé jednotlivosti, které zde zmiňuji. Tyto dotazy jsou ale spíše podkladem pro diskusi v rámci obhajoby. Je kupříkladu škoda, že se prozatím nepodařilo využít připravených sloučenin jako ligandů v koordinačních sloučeninách, které autor v úvodu práce spolu s jejich katalytickými aplikacemi označuje za možné perspektivní směry dalšího výzkumu. Ptám se tedy, zda se v tomto směru již podařilo dosáhnout příznivějších výsledků.

Na straně 68 autor práce zase připisuje nemožnost připravit některé deriváty pyrrolo-diazaborolidinů sterickým vlivům substituentů. Přestože je takové vysvětlení přirozené a pravděpodobně i správné, zajímalo by mě, zda bylo podpořeno teoretickým modelováním. Obecně se čtenář v práci opakovaně setkává s poměrně vágními zmínkami o výsledcích DFT studií, které měly potvrdit autorovy závěry. Přestože chápu, že se autor práce možná chtěl vyhnout prezentaci výsledků, které vznikaly v rámci spoluprací, a také dalšímu rozšiřování již tak rozsáhlého textu, prosím jej, aby se v rámci obhajoby specificky vyjádřil o přínosu těchto výpočtů. Také jej žádám, aby zmínil, zda byly DFT výpočty použity k potvrzení reakčních mechanismů a lokalizace elektronové hustoty ve studovaných radikálech.

Závěrem konstatuji, že disertační práci Ing. Martina Hejdy považuji za mimořádně kvalitní jak z pohledu vlastního vědeckého přínosu, tak i jejího formálního zpracování. Doporučuji ji proto s klidným svědomím a bez výhrad k dalšímu řízení.

 _____

Posudek disertační práce ing. Martina Hejdy „Adiční a redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech: cesta k novým B-N a N-B-N heterocyklickým systémům“

Předložená práce je zahájena krátkým Úvodem, po kterém následuje Teoretická část, následovaná Dovětkem k teoretické části a definováním záměrů disertační práce. Dalšími součástmi jsou Diskuse výsledků, Závěr, Experimentální část, Literatura a Přílohy. Z předložených materiálů a údajů na WoS vyplývá, že uchazeč je prvním autorem šesti publikací, z nichž tři přímo souvisí s disertační prací. Nelze přehlédnout, že všechny jsou ve velmi dobrých časopisech (*Dalton Transactions* a *Chemistry – A European Journal*). 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 velmi zajímavé téma přípravy sloučenin, ve kterých je dvojná vazba C=C nahrazena analogickou vazbou B-N. Kandidát zabýval především přípravou sloučenin, ve kterých je azaborolový kruh přikondenzovaný k benzenovému či pyrrolovému jádru a reaktivitou těchto sloučenin, s cílem připravit zejména dosud nepopsané odpovídající anionty. Tyto anionty jsou formálně i reálně analogické indenidovým aniontům a mohou tak být využity nejen jako nukleofily, ale i jako ligandy pro přípravu nových, strukturně unikátních sloučenin metallocenového typu. Z hlediska tematiky tak práce nepostrádala přitažlivost i pro syntetického organického chemika.

Pro přípravu sloučenin autor využil snadného průběhu nukleofilní adice karbaniontů na aromatické aldiminy, intramolekulárně koordinované atomem boru v sousední poloze. Snadnost či naopak obtížnost těchto syntéz byla vcelku pochopitelně závislá na sterické náročnosti substituce na zúčastněných atomech. Hlavní částí, kterou si dovoluji ocenit nejvíce, byl popis průběhu redoxních dějů na výše zmíněných aldiminech, které vedly k reduktivní dimerizaci. Vzniklé dimery bylo možné úpornější redukcí přeměnit na anionty přes mezistupeň radikálů, které se, bohužel, nepodařilo stabilizovat ani stericky objemnými substituenty. Závěrečné oddíly kapitoly Diskuse výsledků pojednávají o dalších možnostech heterolytického a homolytického štěpení vazby C-C v těchto dimerech, a reakcích benzazaborolylových aniontů s vybranými elektrofilny. Výsledky jsou do detailů, až puntičkářsky diskutovány, a nezbuzují žádné pochybnosti i díky tomu, že v naprosté většině případů byly nové látky charakterizovány i pomocí rentgenostrukturní analýzy. Rovněž k vyvození závěrů o mechanismech reakcí autor využil celé škály fyzikálních metod i výpočtů, až to ve čtenáři vzbuzuje dojem, že nebylo nutné zacházet do úplných detailů. Na řadě míst jsou podrobně popisovány i naprosté samozřejmosti, jako je např. změna posunu ^{13}C při adici na aldiminový uhlík. Rovněž např. nereálnost přípravy sloučeniny s třemi *tert*-butylovými skupinami v sousedních polohách na pětičlenném kruhu je celkem zřejmá a není nutné ji do detailů rozebírat, jak je učiněno na str. 61. I proto, že disertace popisuje značný objem výsledků experimentální práce, se domnívám, že jejich diskuse měla být úspornější a méně podstatná experimentální data měla být vložena do Experimentální části v tabelární podobě.

Po formální stránce je disertace napsána vcelku přehledně a s logickou strukturou. Vzhledem k výše uvedenému je ale její rozsah 167 stran, nepočítaje v to Experimentální část, Literatura a Přílohy. Neúměrný rozsah disertace je způsoben především nadměrným a rozvlácným zdůvodňováním všeho, co kandidát dělal. Dalším faktorem, který jsem

zaznamenal, jsou zbytečně naddimenzované popisky ke Schémátům a Tabulkám. Zcela určitě není např. nutné v popiscích PLUTON diagramů informovat čtenáře o vynechání vodíkových atomů nebo o tom, že něco bylo překvapivé (Schéma 27), případně tam vkládat údaje, které patří do experimentální části. Bez ohledu na to jsem našel pouze minimum chyb typu překlepů, které tak není nutné komentovat. K použitému jazyku rovněž nelze nemít výhrady. Kandidát si libuje v užívání určitých slov v neobvyklých souvislostech, např. používá adjektivum totální, které se hodí pro spojení typu „totální válka“, v souvislosti s určením struktury, kde je daleko vhodnější český ekvivalent úplný. Zaujal mě rovněž popis barvy některých komplexů či roztoků, kde jsou použity výrazy „krvavě červený“ či „rezatý“ nebo spojení typu „otázka se vkrádala“ (str. 97).

Další formální poznámky:

1. Do řady Schémat a Tabulek je vloženo zbytečně rozsáhlé množství informací, ve kterém se čtenář snadno ztratí, viz např. Obr. 43 na str. 137.
2. Dovětek k teoretické části působí nesystémovým dojmem, tyto informace bylo možné uvést v závěrečných podkapitolách Teoretické části.
3. Některé použité odborné výrazy jsou nestandardní, např. „vzájemné odtlačování“ *terc*-butylových skupin (viz str. 60) se obvykle v literatuře označuje jako sterická repulse.
4. Popisek k Obr. 44, nemůže jít o absolutní konfiguraci komplexů **24**, pouze relativní.
5. Názvoslovné prohřešky. Pojmenovává-li autor látky jako orthokondenzované heterocykly dle Hantzschova-Widmanova systému, nelze použít zakončení –olidin (viz např. název *1H*-pyrrolo[1,2-*c*][1,3,2]diazaborolidin v kap. 3.3.1), protože orthokondenzované cykly jsou nenasycené. Je nutné použít příponu –ol. Dále např. str. 39, Schéma 15. Nejde o *1H*-1,2-benzazaborol a *1H*-2,1-benzazaborol, ale o *3H*-benzo[*d*][1,2]azaborol a *3H*-benzo[*c*][1,2]azaborol.

Následující otázky mají sloužit jako podklad pro diskusi či moje poučení:

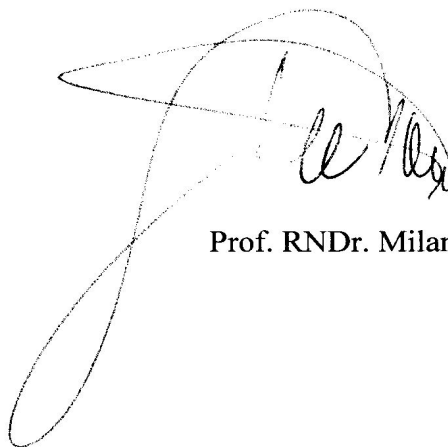
1. Na str. 65 kandidát zmiňuje přípravy sloučenin **4** a **5**, jejichž vznik byl doprovázen červenou fluoreskující příměsí. Má nějakou představu, o co by mohlo jít?
2. Dusíkové posuny u sloučenin **7**, **9** a **10** svědčí o rozdílné vazebné situaci obou atomů, zatímco obě vazebné vzdálenosti v pevné fázi odpovídají spíše hodnotám pro dvojnou vazbu B-N, což vnímám jako jistý rozpor. Znamená to, že v roztoku je v tomto případě výrazně jiná situace než v krystalu?
3. Kapitulu 3.3.1 na str. 75 považuji za poněkud spekulativní a nemohu se ubránit dojmu, že by se nic nestalo, kdyby ji kandidát vypustil. Předpověď směru ataku elektrofilu je u polycyklických systémů (nadto s heteroatomy) s pomocí jednoduchých úvah o rezonanci nespolehlivá, byť je v disertaci podpořena posuny v ¹³C NMR. Na Schématu 36 je tak předpovězen atak v polohách C4 a C6 benzenového jádra, ale chemický posun C5 se od C4 liší jen zanedbatelně. Situace je ještě složitější u pyrrolu (Schéma 37), kde posunem elektronů získáme mezní struktury se záporným nábojem na C3 i C2 pyrrolového jádra. Substituce ale reálně probíhá na C2, protože rozhodující je (rezonanční) stabilizace σ -komplexu. Domnívám se, že by bylo vhodné závěry

prezentované v této podkapitole experimentálně ověřit, případně vypočítat koeficienty HOMO.

4. Tvrzení na str. 77, že „...v takto substituovaných derivátech...je nejvíce zastoupená rezonanční struktura C...“ je chybné, platí, že tato struktura má nejnižší energii, resp. nejvíce přispívá ke skutečné struktuře. Podobně str. 79, nepárový elektron nemigruje až na atom uhlíku, ale je delokalizován a má nejvyšší hodnotu spinové hustoty na tomto atomu.
5. Vzhledem k nízké bariéře inverze není dusík v hybridizaci sp^3 s volným elektronovým párem, až na výjimky způsobené elektronickými či sterickými faktory, centrem chiralit. Z toho důvodu mě zaujaly borátové komplexy **24** a **25**, obsahující stereogenní dusík. Mohu poprosit o komentář ?

Závěrem konstatuji, že práce ing. Hejdy je podle mého názoru velmi dobrou disertační prací, která pojednává o atraktivním tématu, popisuje úctyhodné množství experimentální práce a je z hlediska publikačních výstupů naprosto odpovídající. Bez ohledu na rozvláchnou a zbytečně detailní diskusi výsledků práce splňuje všechny podstatné náležitosti a lze ji použít jako podklad pro obhajobu.

V Hradci Králové 30. 8. 2017



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.