

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Jiřího Böserleho:

„Reaktivita germylenu stabilizovaného boraguanidínátovým ligandem vůči nenasyceným systémům“

Doktorská disertační práce Ing. Jiřího Böserleho je velmi rozsáhlá a sestává se ze 166 stran a kopíí čtyř publikací.

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

V Teoretické části jsou stručně komentovány reaktivity různých germylenů s řadou rozdílných činidel a je uvedeno 99 poměrně komplikovaných struktur označených pro přehlednost a rozlišení od vlastních experimentů římskými číslicemi. Reakční produkty vykazují značnou strukturální variabilitu zejména z hlediska velikosti vytvářených cyklů a ukázalo se, že sice řada reakcí už byla studována, ale tematiku rozhodně nelze považovat za vyčerpanou.

Cíle a záměry dizertační práce jsou uvedené na stranách 47-49 a jsou založeny na studiu reaktivity jediného germylenu XIX s řadou zejména nenasycených systémů (alkyny, dialkyny, alleny, nenasycené dusíkové sloučeniny, karbonyly, atd.).

Následuje kapitola Výsledky a diskusi, která je předřazena Experimentální části. Je nejrozsáhlejší částí disertace, kde na stranách 50-121 jsou podrobně diskutovány získané výsledky. Látka XIX z Teoretické části je pak označována jako **1** a podléhá poměrně snadno oxidativně adičním reakcím, kdy výsledkem jsou látky obsahující germanium s oxidačním číslem IV.

Nejprve byla studována reaktivita látky **1** s devíti symetrickými alkyny. Výsledky jsou komentovány na základě tabelárního zpracování experimentálních dat z NMR, IR, Ramanovy spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy. Návrh mechanismu vzniku byl podpořen kvantově-chemickými výpočty. Logickým krokem bylo studium reakcí s nesymetrickými alkyny a alkyny s funkčními skupinami. Následovalo studium reakcí s činidly obsahujícími kumulované dvojné vazby. V těchto případech se reakcí zúčastňovaly uhlíky násobných vazeb.

V případě isonitrilů zůstala naopak trojná vazba zachována a došlo v případě tBu-NC k adici po štěpení reaktantu na fragmenty a jejich adici na germanium. Stericky náročnější isonitrily se pouze koordinují na germanium v oxidačním stavu II. Reakcí s isokyanáty byly získány šestičlenné kruhy, zatímco isothiokyanáty poskytují kruhy čtyřčlenné. Zcela originální sloučenina byla získána reakcí látky **1** s adamantanylazidem, kde po uvolnění molekuly dusíku vzniknul tříčlenný azadigermidinový

kruh. Zajímavé produkty rovněž vznikly při reakcích činidel obsahujících fluor a s chlorofosfíny.

Klíčovou úlohu při prokazování struktur hrála rentgenostrukturní analýza provedená u patnácti látek

V Experimentální části (strany 121 – 153) je detailně popsána syntéza třiceti šesti nově připravených látek a jejich charakterizace s použitím elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie infračervené a Ramanovy spektroskopie a NMR spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F a ^{31}P NMR), včetně dvourozměrných experimentů. Rentgenostrukturní analýzy byly provedeny u patnácti látek. Výsledky jsou doplněny kvantově-chemickými výpočty.

Následuje Závěr, Literatura s formálně 87 literárními odkazy, přičemž ale většina odkazů se skládá z několika položek, a kopie čtyř publikací.

Ing. Jiří Böserle v rámci své disertační práce připravil třicet šest nových zajímavých, originálních a často nečekaných sloučenin, které charakterizoval odpovídajícím a přesvědčivým způsobem a výsledky patřičně prezentoval na základě čtyř publikací, kde je vždy prvním autorem.

Disertační práce je sepsána přehledně a graficky velmi úhledně, použití červené barvy velmi usnadňuje orientaci ve vzorcích. Disertační práci Ing. Jiří Böserleho považuji za velmi zdařilou a velmi pečlivě sepsanou (kromě str. 103 dole Gibbsovi(!) volné energie a str.123 bod/teplota tání).

Proto mám k práci jen drobné následující připomínky a komentáře:

- 1) Str. 63: Je pro mne překvapivé, že látky **11-15** jsou sytě žluté nebo červené, i když nemají zjevný chromofor. Vyplývají pro to nějaké důvody z výpočtů nebo lze očekávat nějakou nábojovou polarizaci?
- 2) Str. 102, Schéma 66 a str. 105, Schéma 68: hodnoty -8,8 a -12,2 uvedené pod šipkou bez rozměru nebo značky jsou matoucí (i když jsou vysvětleny v textu).
- 3) Str. 109, řádek 2: Byla vyzkoušena reakce v poměru 1:1? Pokud ano, co bylo reakčním produktem?
- 4) Pokud bylo u většiny látek provedeno přiřazení ^1H a ^{13}C NMR signálů, je podle mého názoru přehlednější presentace všech posunů formou tabulky, protože je to presentace nejúspornější a nejpřehlednější.
- 5) Autor by měl okomentovat situaci týkající se rukopisu určeného pro Eur. J. Inorg. Chem.
- 6) Experimentální část: ^{11}B je kvadrupólové jádro, asi mělo být prezentováno nějaké typické ^{11}B NMR spektrum nebo měly být uvedeny typické pološířky signálů.

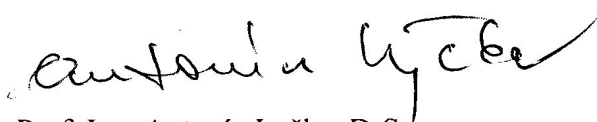
Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které již byly zveřejněny ve dvou publikacích v Dalton Trans. a J. Organometal. Chem. Další publikace v Dalton Trans, je ve stádiu revize a čtvrtá práce byla připravena k odeslání do Eur. J. Inorg. Chem. Ing. Jiří Böserle prokázal schopnost samostatné vědecké práce a splnil cíle a záměry disertační práce vytýčené na stranách 47-49.

Na základě výše uvedených skutečností jsem přesvědčen, že disertant vyhověl požadavkům kladeným na doktorské disertační práce. Proto práci Ing. Jiřího Böserleho

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
533 54 Rybitví

V Pardubicích 2.11.2018



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

V Praze dne 9. 11. 2018

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Jiřího Böserleho

Disertační práce Ing. Jiřího Böserleho, “Reactivity of germylene stabilized by a boroguanidinate ligand towards unsaturated systems”, která byla vypracována pod vedením doc. Libora Dostála na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické University Pardubice, se zabývá zajímavou a zatím ne úplně prozkoumanou oblastí chemie s-p prvků a koordinační chemií germania v nižších oxidačních číslech. Byla prozkoumána poměrně široká paleta reakcí stabilního germylenu (tj. analoga podstatně známějších karbenů), zahrnující většinou formálně oxidativní adice. Disertace je poměrně rozsáhlá (cca 165 stran textu, bylo připraveno cca 40 nových sloučenin), a data v ní obsažená spolu náročnou syntézou, izolací a charakterizací látek citlivých na vzduch ukazují na velké množství práce vynaložené během řešení tohoto disertačního projektu. Úloha recenzenta je zjednodušena, neboť poměrně velká část výsledků prezentovaných v této disertační práci byla publikovaná v špičkových časopisech (dvě publikované práce) a dosud nepublikovaná data jsou stejně kvalitní.

Disertace je logicky uspořádána. V úvodu podává vyčerpávající přehled o současném stavu zkoumání reaktivity germylenů, který je pro čtenáře dostatečně poučný. Diskuse získaných poznatků je založena na výsledcích spektrálních měření (především na multijaderné NMR spektroskopii) a na rentgenostrukturálních datech, částečně na teoretických výpočtech. Práce dále obsahuje kompletní experimentální data. Stejně jako úvodní část, tak i diskuze experimentální část jsou sepsány dobře a srozumitelně. Práce popisuje především připravené látky, a tedy do jisté míry mi v práci schází mechanistické aspekty, které nebyly, kromě jedné řady látek, zkoumány. Pokud by to pro tyto systémy bylo možné, bylo by asi zajímavé experimentálně se pokusit prozkoumat mechanismus těchto reakcí.

Text práce je rozsáhlý a samozřejmě nebylo možné se zcela vyhnout jistým nepřesnostem, jako jsou několiké překlepy či formální chyby (viz také níže). K vlastní práci nemám žádné výhrady a následující poznámky jsou spíše náměty pro diskuzi:

- Mnohé látky byly v pevném stavu připraveny v relativně nízkých výtěžcích. Je možné odhadnout, jaké byly konverze výchozích látek v těchto reakcích?
- str. 62–63, reakce sloučenin s trojnou vazbou. Byly testováno provedení reakce se dvěma ekvivalenty germylenu? Reakce by mohla vést ke směsi, ve které bude převažovat produkt monoaddice. Popř. by mohla být alespoň vyhodnocena reakční směs. Mohlo by se ukázat, nakolik jsou vzdálené násobné vazby opravdu na sobě nezávislé.
- str. 62–63, reakce sloučenin s trojnou vazbou. Byly uvažovány či zkoumány jako substráty další dva izomery diacetylen-benzenu?
- str. 74. Podobně jak je uvedeno výše. Byla zkoumána reakce, ve které byl použit pouze 1 ekvivalent germylenu?



Prof. RNDr. Petr Hermann, Dr.
katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Karlova
✉ Hlavova 2030, 128 43 Praha 2
e-mail: petrh@natur.cuni.cz
☎ +420-22195-1263

- Spektra NMR atomů boru jsou uvedeny pouze v několika případech. Bylo by možné hodnoty chemických posunu jader ^{11}B použít např. k vyhodnocení elektronových vlivů substituentů okolo atomů germania?
- Jak přesně byly prováděny kvantově-chemické výpočty? V experimentální části je uvedeno v plynné fázi, jinde v textu s využitím „implicitního“ rozpouštědla. Pokud byly prováděny pouze v plynné fázi – nakolik jsou tyto výpočty relevantní pro situaci v roztoku?
- Nakolik byly germyleny použity jako „normální“ ligandy v koordinačních sloučeninách, třeba s ionty/atomy přechodných kovů?

Dále mám několik drobných připomínek k formálním záležitostem, které bylo možné odstranit při pečlivém čtení – určitě je není třeba opravovat a v žádném případě nesnižují celkové vyznění práce:

- Fyzikálně-chemické veličiny by měly být psány kurzívou (např. interakční konstanty v datech NMR, krystalografická experimentální část).
- *N*-alkyl, *P*-chloro apod. jsou „lokanty“ a jako takové by dané atomy měly být psány kurzívou.
- Používání zkratky *tert.* vs. *terc.*
- Propiolát je (triviálně) ester kyseliny propargylové (běžněji používaný český triviální název). V tom případě ale na str. 77, ř. 11 + str. 122, ř. 10 chybí atom kyslíku (s daným vzorcem je to keton).
- Seznam výchozích látek. U derivátu adamantanu by mělo být uvedeno umístění substituentu.

Celkově lze konstatovat, že práce je určitě kvalitní, rozsáhlá a přinášející zcela nové poznatky. Mohu pouze konstatovat že páci plně **doporučuji** k dalšímu řízení.

Petr Hermann

Posudek na disertační práci

Název disertační práce: **Reaktivita germylenu stabilizovaného boraguanidinátovým ligandem vůči nenasyceným systémům**

Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie

Jméno autora: Ing. Jiří Böserle

Školitel: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Předložená disertační práce Ing. Böserleho má charakter základního výzkumu a zabývá se tematikou úspěšně rozvíjenou týmem jeho školitele Doc. Dostála během posledních let. Popisuje studium reakcí stabilních germylenů, analogů lehčích karbenů, s velkou řadou organických látek s násobnými vazbami, či anorganických látek, do jejichž struktury se může germylenový fragment inkorporovat. K přípravě nových typů látek bylo třeba vyvinout experimentální podmínky pro provádění reakcí a také zvládnout netriviální techniky charakterizace látek pomocí pokročilých metod multijaderné NMR spektroskopie, vibrační spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a dalších analytických metod. Zvolené části jsou doplněny chemickými výpočty reakčních koordinát, které byly provedeny ve spolupráci se zahraničním týmem Prof. Ketkova.

Velmi se mi líbilo, jak je celé studium ucelené a detailně provedené. Práce je monotematická, s ohledem na použití jednoho typu stálého germylenu o vzorci $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge$, a zahrnuje kvalitně provedené systematické studium reakcí této látky s řadou organických sloučenin s násobnou vazbou: alkyny, dialkyny, alleny, karbonylové sloučeniny odvozené od alkynů, nitrily, azidy, isokyanáty, isothiokyanáty, anorganické alkyl a dialkyl chlorfosfíny a dalšími. Je pozoruhodné, jak fascinující paletu strukturně odlišných látek se disertantovi podařilo během práce připravit, izolovat a plně charakterizovat. Struktury nových látek zahrnují sloučeniny s tříčlennými, čtyřčlennými, pětičlennými a šestičlennými kruhy, které většinou obsahují vazbu Ge-Ge i takové látky, u nichž k uzavření kruhu nedošlo. Nejen většina strukturních archetypů, ale i látek, jež jsou předmětem disertace, byla úspěšně vykrystalována a strukturně charakterizována. Rozsáhlé experimentální studium nesporně vyžadovalo nesporně značné nasazení předkladatele práce i velký kus jím kvalitně odvedené práce.

Disertační práce byla sepsána v českém jazyce a obsahuje v textové části podrobný popis experimentů, což rozhodně reprezentuje lepší z alternativ. Úvodní část v rozsahu 37 stran zahrnuje logicky uspořádaný základní přehled od chemie od karbenů přes silyleny ke germylenům, jejich výzkum patří k oblastem moderní anorganické chemie. Podle mého názoru tato kapitola pokrývá podstatné části dnes již velmi rozsáhlé oblasti studia reaktivity germylenů a obsahuje vše potřebné ve vztahu k vlastní práci disertanta, která je popsána v dalších oddílech zaměřených na původní výsledky. Část Výsledky a diskuse je podána velmi pečlivě a přesvědčivě, vč. komentáře experimentálních dat nutných pro charakterizaci látek. Adekvátní pozornost je věnována popisu a diskusi syntézy, spektrálním vlastnostem a strukturním parametrům nových sloučenin. K interpretaci spektrálních dat je přístupováno velmi uvážlivě a je plně provedena jen na výběru látek, pro jejichž formulaci existuje podpora z početných strukturních studií. Při pozorované variabilitě reakčních mechanismů a konečných produktů je tento postup plně na místě neboť zamezuje možným přešlapům. I přes komplexní charakter produktů je charakter NMR spekter díky vhodně zvoleným

skupinám ve výchozím germylenu relativně jednoduchý a signály byly navíc obvykle přiřazeny na základě homonukleárních či heteronukleárních korelačních NMR metod. Veškeré motivy pozorované ve strukturách nově připravených látek jsou velmi přehledně a výstižně shrnuty a zobecněny v Závěru práce. Experimentální část zahrnuje všechny postupy použité při syntéze a data potřebná k úspěšné charakterizaci látek.

I přes jinak kvalitní zpracování s však disertant nevyhnul v textu několika drobným nepřesnostem v použití terminologie či překlepům. Např. str. 32: okta-1-en, správně okt-1-en, str. 35 a 37: thiacyklopentynem, správně je patrně thiacykloheptynem, str. 36: záhřevem/ zahříváním či po zahřátí, str. 48: chybí slovo reakcím po oxidativně-adičním, str. 51: volném, str. 58: kvantové chemické výpočty by měly být lépe specifikovány, str. 62 a Schéma 54: závorka by měla být až za R^1 , str. 74, 75: bicyklus/ bicyklický útvar, str. 77: bylo by vhodné uvést seznam alkynů použitých pro reakci, str. 84 a dále: štěpení vazby $N-^1Bu$ namísto C-N, str. 88 a dále: zkratka Cy je obvykle používána pro cymen, nikoliv cyklohexan, str. 104: spektra potvrdila, str. 123: ^{19}F NMR signály byly kalibrovány, nebo spíše pro kalibraci ^{19}F NMR signálů byl použit., str. 125 a dále: ponechán krystalovat namísto ponechán ke krystalizaci, atd. Při velkém rozsahu celé práce je výskyt takovýchto drobných pochybení asi nevyhnutelný.

K disertační práci mám několik otázek a poznámek:

- 1) V experimentální části chybí popis uspořádání, to že byly reakce prováděny ve Schlenkových aparaturách v inertní atmosféře se lze dočíst až v příložených publikacích.
- 2) Reakční doba pro jednotlivé typy reagentů se výrazně liší od 1h po 7 dnů. Jak byl detekován konec reakce?
- 3) Je patrné, že všechny látky byly izolovány krystalizací z alifatických rozpouštědel či jejich smíšením s původním roztokem v aromatickém rozpouštědle. Až na výjimky práce popisuje jen produkty, které se podařilo úspěšně vykristalovat, často ve výtěžku kolem 50 % či menším, a ponechává stranou složení matečných louhů po krystalizaci. Bylo jejich složení po krystalizaci vždy kontrolováno? Existují nějaké indicie, které by naznačovaly, že by výtěžek bylo možno v některých případech zlepšit izolací produktu z matečných louhů, nebo z nich izolovat možné vedlejší produkty?
- 4) Kapitola výsledky a diskuse popisuje rozpustnost látek jen v alifatických a aromatických rozpouštědlech, což neumožňuje si udělat kompletní obrázek o stabilitě látek v roztoku. Bylo by možné připravené látky rozpustit i v jiných typech aprotických rozpouštědel bez rozkladu nebo pozorované reakce? Bylo by možné pro izolaci látek ze směsí v matečných loužích, či těch popsaných např. na str. 112 použít flash chromatografii nebo HPLC na normální fázi, např. na silikagelu, alumině, apod?
- 5) Látky popsané v disertační práci lze pokládat za plně charakterizované již s použitím kombinace použitých metod. Nicméně, bylo by možné některé z nich charakterizovat i hmotnostní spektrometrií? Jestliže ne, tak z jakých důvodů?
- 6) Bylo zjištěno, že sloučeniny **24** a **25** disociují v C_6D_6 a NMR byly charakterizovány jen produkty disociace **24a** a **25a**, přičemž reakce ve Schématu 61 byla prováděna v toluenu. Uvažoval autor práce o charakterizaci látek **24** a **25** pomocí NMR v toluenu- d_8 nebo deuterovaném alifatickém rozpouštědle, např. n-oktanu- d_{18} ?
- 7) Vzhledem k tomu, že všechny látky obsahují atomy bóru, těší mne, že alespoň část z nich byla charakterizována také pomocí ^{11}B NMR spekter (látky **2-6**, **11-13**, **23-25**, **33-35**). Jak je patrné

z hodnot chemických posunů, tak vzdálená substituce nemá na polohu signálu výrazný vliv. Větší vliv má štěpení nebo změna velikosti kruhu. Je proto trochu škoda, že tato data chybí u látek **26-29**.

- 8) Tabulky s ^1H NMR signály vybraných skupin v části Výsledky a diskuse by bylo vhodné doplnit i integrální intenzitou uvedenou v závorce. Tato data jsou sice vesměs uvedena v textu diskuse a v Experimentální části, jejich přítomnost i v tabulkách by usnadnila rychlou orientaci v počtu píků v případě, že jsou některé z nich překryty v důsledku koincidence.
- 9) Některé sloučeniny popsané v práci nemají prvek symetrie (např. 32 a 33) a jsou pravděpodobně chirální. Byl v krystalové struktuře látek pozorován výskyt obou enantiomerů?

Výsledky disertační práce byly publikovány ve dvou článcích v časopisech z oboru, které již vyšly. Tudiž části zaměřené na reakce s alkyny a chlorfosfiny úspěšně prošly recenzním řízením, což je dalším dokladem pro dosažení hodnotných výsledků. Třetí článek byl již zaslán do redakce k evaluaci a poslední rukopis v příloze je již ve finální podobě, která umožňuje zaslání do redakce časopisu.

Vypracovanou disertační práci hodnotím jako velmi kvalitní a doporučuji ji k obhajobě.

V Řeži dne 22. 10. 2018



RNDr. Bohumír Grúner, CSc.
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i.
Hlavní 1001, 250 68 Řež
E-mail: gruner@iic.cas.cz, Tel. 266173120