



POSUDEK OPONENTA DISERTAČNÍ PRÁCE

na disertační práci Ing. Moniky Kořenkové (doktorandka katedry obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice) s názvem

„Reaktivita *NCN* chelatovaných pniktinidinů: ligandy pro přechodné kovy vs. skryté heterodieny“

Disertační práce (dále DZP) Ing. Moniky Kořenkové má 110 stran a je typickým způsobem členěna s vyváženým poměrem teoretické, výsledkové a experimentální části. Cíle disertační práce (celkem čtyři) jsou jasně formulovány v kapitole 2. V práci kandidátka použila celkem 30 obrázků, 43 reakčních schémat, množství názorných strukturních vzorců a 74 literárních odkazů. Přílohami práce jsou publikační výstupy autorky, konkrétně šest publikací relevantních k tématu DZP a další čtyři články tematicky s DZP nesouvisející.

Teoretická část práce je pro čtenáře přehledná a informativní s vhodným poměrem textu a obrázků. Autorka se zde věnuje chemii organofosforových, organoarsenných, organoantimonných a organobismutných sloučenin, které souhrnně nesystematicky označuje jako pniktinidiny. Čtenář zde získává dobrý přehled o této oblasti chemie prvků 15. skupiny periodického systému, a to především z pohledu syntézy a strukturních vlastností reprezentativních příkladů. Z teoretické části vyplývá, že předložená DZP navazuje na předešlou systematickou výzkumnou činnost školitele (ref. 34–38), kdy byly připraveny organoantimonné a organobismutné koordinační sloučeniny s *N,C,N*-pincerovými ligandy, stejně jako jejich komplexy s vybranými přechodnými prvky 6.–9. skupiny periodického systému. Celkově autorka v teoretické části předložené DZP prokazuje, že si na velmi dobré úrovni osvojila práci s vědeckou literaturou, jakožto i patřičné informace o studované problematice.

Na teoretickou část navazuje diskuze výsledků dosažených autorkou během doktorského studia, které již byly publikovány (přílohy 1–6). Je zde pojednáno o reprodukováných syntézách dvou dříve připravených pniktinidinů, značených

jako ArSb resp. ArBi, které byly následně podrobeny reakcím s různými sloučeninami vybraných přechodných kovů (Rh, Ir, Pd, Pt a Au). Bylo připraveno celkem 17 nových koordinačních sloučenin zmíněných přechodných prvků. K tomu se ještě autorka věnovala studiu reaktivity ArSb a ArBi vůči vybraným modelovým nenasyceným organickým sloučeninám, což vyústilo v 7 nových heterocyklických sloučenin obsahujících antimon nebo bismut. V této části je dostatečná pozornost věnovaná diskuzi výsledků relevantních analytických technik, které autorka použila při studiu složení studovaných látek, ať už v pevné fázi nebo v roztoku. Osobně velmi kladně hodnotím především detailní pozornost věnovanou NMR studiu rotamerů a dynamických procesů. Je zde také naznačen směr možného praktického využití sloučenin studovaného typu (katalýza).

Práci uzavírá přehledný a srozumitelný závěr a na něj navazující experimentální část s podrobně rozepsanými náležitostmi provedených syntéz a analýz studovaných sloučenin.

Ačkoli v práci diskutované výsledky již byly publikovány v renomovaných chemických časopisech a prošla tedy náročnými recenzními řízeními, lze vznést některé připomínky, jež by měly být okomentovány v rámci obhajoby:

1. Lze uvést oblast aplikovatelnosti nově připravených sloučenin příp. jejich dříve studovaných analogů?
2. Jaké je kritérium autorky pro porovnání vazebných délek? Jinými slovy, jsou např. vazebné délky 1,69 a 1,70 Å rozdílné nebo stejné (str. 17)?
3. Autorka na str. 10 vhodně vysvětluje, že označení *pnictinidin* není systematické. Nabízí se v té souvislosti otázka, jak je to s anglickou terminologií, pro kterou autorka nabízí označení *pnictinidine* (název práce) a *pnictinidene* (dále v práci vč. příložených publikací). Jedná se o překlep nebo lze použít obě varianty?
4. Byly učiněny pokusy i s jinými pincerovými ligandy výchozích Sb(I) a Bi(I) sloučenin nebo autorka celou dobu pracovala jen s uvedenými *t*But deriváty?
5. Psaní vzorců nepůsobí v práci úplně dobrým a jednotným dojmem. Například symbolika η -koordinovaných ligandů není uvedena všude, není jednotné pořadí centrálního atomu a ligandů, obdobně i symbolika *cis/trans* by měla být automatickou součástí vzorců komplexů s koordinačním číslem 4 a 6, které obsahují dva monodentátní ligandy.
6. Kap. 3.2.2 – jsou komplexy Pd a Pt skutečně typicky čtvercové nebo toto tvrzení vyžaduje určité upřesnění?
7. Schéma 34 a 35 – „- 2 dms“ pod šipkou reakce platí jen pro Pt komplex, což je zavádějící, pokud má schéma popisovat i vznik Pd komplexu z prekursoru bez DMSO.

8. Vysvětlíte odlišné koordinační číslo komplexů **18** a **19** ve schématu 41 a na obrázku 25.
9. V experimentální části autorka razí odlišný přístup k výsledkům elementární analýzy jednotlivých produktů. Konkrétně, někde nacházíme pro daný typ elementárního analyzátoru očekávané výsledky procentového zastoupení C, H a N, překvapivě však u některých sloučenin není uvedeno buď procentové zastoupení dusíku, nebo dokonce nenacházíme výsledky elementární analýzy vůbec. Jaké je pro toto vysvětlení?
10. Lze v rámci obhajoby specifikovat příspěvek autorky v rámci použitých analytických technik (provádění experimentů, interpretace)?

Lze konstatovat, že předložená DZP je na velmi dobré úrovni, bez výraznějších nedostatků, a působí kvalitním a konzistentním dojmem. V rámci předložené DZP podává autorka důkaz o její dobré schopnosti samostatné vědecké práce na všech potřebných úrovních, od práce s chemickou literaturou až po sepsání vědecké publikace pro mezinárodní impaktovaný časopis. Disertační práce je sepsána v odpovídajícím rozsahu a všem požadovaným částem je věnována náležitá pozornost s odpovídající grafickou podporou, to vše bez výraznějších formálních chyb. Stanovené cíle disertační práce byly kandidátem náležitě naplněny a bylo v ní dosaženo odpovídající množství nových výsledků. Kvalitu DZP jednoznačně potvrzují práce doposud publikované v renomovaných časopisech daného vědního oboru. S ohledem na výše uvedená fakta předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Olomouci 14. dubna 2020



.....
doc. Mgr. Pavel Štarha, Ph.D.

oponent

Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Palackého v Olomouci
17. listopadu 1192/12
771 46 Olomouc

Oponentský posudek na disertační práci

Disertand: Ing. Monika Kořenková

Téma práce: Reaktivita *NCN* chelatovaných pniktinidinů: ligandy pro přechodné kovy vs. skryté heterodieny

Pracoviště: Katedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice

Vedoucí práce: Doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Oponent: Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., PřF MU, Ústav chemie

Předložená disertační práce ing. Moniky Kořenkové, vypracovaná na Katedře obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice, je součástí rozsáhlého výzkumu, který je, v souladu se zaměřením pracoviště, směřován do oblasti studia komplexů s nízkovaleนต์ními kovy. Pracovní skupina soustředěná kolem doc. Dostála se dlouhodobě zabývá přípravou monomerních nízkovaleนต์ních sloučenin antimonu a bismutu, kdy se již dříve podařilo prokázat značnou schopnost těchto sloučenin koordinovat se k přechodným kovům 6. – 9. skupiny PS.

Práce ing. Kořenkové je zaměřena na studium *NCN* chelatovaných těžších pniktinidinů (= prvků 15. skupiny PS), konkrétně jde o antimon nebo bismut, kdy jsou uvedené prvky v těchto sloučeninách stabilizovány v nízkých oxidačních stavech (I+). Oblast podobné chemie fosforu je poměrně dosti studována, ale právě pro analogické sloučeniny Sb a Bi je poněkud málo informací. Díky dvěma volným elektronovým pářům na Sb nebo Bi je pak umožněna tvorba komplexů těchto neobvyklých ligandů s přechodnými kovy 9. – 11. skupiny PS obsahujících koordinační vazbu Sb(I)/Bi(I)→M. Připravené sloučeniny a jejich struktury byly v roztoku charakterizovány především pomocí multinukleární NMR spektroskopie a ve většině případů byla jejich struktura v pevné fázi potvrzena také rentgenovou strukturální analýzou. Uplatnění našly i další fyzikálně-chemické metody: IČ a Ramanova spektroskopie, ESI-hmotnostní spektrometrie, elementární analýza a určení teploty tání.

Téma této práce rozhodně patří do okruhu témat vysoce aktuálních, nejen z hlediska teoretického, ale především praktického, neboť tyto sloučeniny mohou potenciálně nalézt uplatnění v chemické syntéze jako katalyzátory.

Záměry práce byly formulovány do několika bodů, které zahrnovaly nejprve vypracování literární rešerše na obecné téma chemie nízkovaleนต์ních pniktidinů (P, As, Sb, Bi) s cílem prověřit koordinační možnosti stibinidinových a bismutinidinových ligandů v chemii prvků 9. – 11. PS a také prověřit reaktivitu dostupných *NCN* chelatovaných stibinidinů a bismutinidinů vůči silným dienofilům - potvrdit nebo vyvrátit jejich schopnost fungovat jako skryté heterodieny.

V oblasti experimentální práce pak připravit komplexní sloučeniny pniktidinidinů s vybranými přechodnými kovy 9. - 11. skupiny PS, charakterizovat připravené sloučeniny

pomocí dostupných experimentálních technik (multinukleární NMR, rentgenová strukturní analýza v případě krystalických vzorků, ale i pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie aj.

V tomto smyslu lze na tomto místě konstatovat, že záměry práce byly naplněny.

Disertační práce je členěna v podstatě klasicky. Má 110 stran, včetně úvodních partií a seznamu literatury. Text je patřičně doprovázen na příslušných místech kvalitními schémata, grafy a obrázky, je připojen užitečný seznam zkratk. Počet citovaných prací (74) dostatečně dokumentuje teoretickou přípravu disertandky a podporu jeho vlastních experimentálních výsledků. Je uveden seznam publikací (včetně jejich skenů) disertandky, které se k tématu disertační práce vztahují i seznam jejích ostatních publikací.

Teoretická část práce se věnuje fosfinidinům, stibinidinům a bismutinidinům, které vzhledem k přítomnosti dvou volných elektronových párů na centrálním atomu najít uplatnění jako zajímavé ligandy pro přechodné kovy (M).

Experimentální část obsahuje popis toho, jaké materiály, syntézní postupy a metody identifikace produktů reakcí byly použity. Syntézní strategie byla pořízena konečnému cíli. Zahrnovala přípravu od výchozích prekurzorů až po žádané produkty. Všechny připravené sloučeniny byly dostatečně precizně charakterizovány zmíněnými fyzikálně-chemickými metodami.

V této disertaci je popsána příprava a studium vlastností celkem 24 nových sloučenin. Část z nich spadá do kategorie komplexů s přechodnými kovy 9., 10. a 11. Skupiny PS. Za nejzajímavější lze považovat komplexy zlatné s vazbou $\text{Bi(I)} \rightarrow \text{Au(I)}$. V druhé části disertační jsou popsány reakce pniktinidinů s vybranými organickými substráty obsahujícími násobné vazby. Cílem bylo experimentálně potvrdit či vyvrátit jejich skrytou heterodienovou povahu, což je potenciálně využitelné v Diels-Alderových syntézách nových heterocyklických sloučenin na bázi těžkých prvků 15. skupiny. Výsledky provedení těchto reakcí potvrdily dienový charakter i u těžších *NCN* chelatovaných pniktinidinů.

Nejobsáhlejší v disertační práci je kapitola věnovaná výsledům a diskusi. Tato kapitola je poněkud méně tradičně zařazena před informace o přípravě jednotlivých sloučenin a metodám jejich identifikace a charakterizace. Jednotlivé syntézy jsou popsány dostatečně podrobně, využití fyzikálně-chemických metod charakterizace je dokumentováno příslušnými daty.

Diskuse k jednotlivým experimentálním výsledkům je vedena logicky a věcně a dokumentuje schopnost disertandky nejen manuálně pracovat v chemické laboratoři, ale i její dovednost výsledky kriticky utřídit, zhodnotit, vyvodit odpovídající závěry a nakonec také publikovat, o čemž svědčí přiložený seznam publikací. Šest z nich souvisí s tématem této disertační práce a ing. Kořenková je ve všech prvním autorem. Publikace byly zcela nepochybně podrobeny recenznímu řízení a je možné je tedy přijmout bez připomínek. Kromě těchto prací se disertandka podílela i na jiných výzkumných tématech pracoviště – je spoluautorkou dalších 4 publikací.

Pokud jde o práci samotnou – je psána poněkud hutně, velmi dobrým jazykem. Pro člověka, který se v dané oblasti výzkumu nepohybuje, je poměrně obtížné se textem prokousat. V textu disertace se v úvodních kapitolách (anotace, seznam zkratk, apod.) vyskytují drobné formální chyby, které jsou důkazem, toho, že tyto kapitoly byly napsány jako poslední a asi je už nečetl případný nezávislý čtenář. Další text je téměř bez chyby.

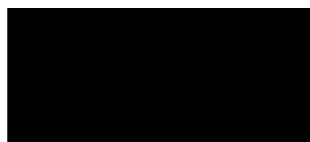
K práci nemám zvláštní připomínky. Je třeba ocenit práci disertandky v laboratoři, kdy jednotlivé preparace v bezvodém a často bezkyslíkovém prostředí vyžadovaly speciální techniky a pečlivou práci.

K práci mám následující dotazy:

- Ve své práci se zmiňujete o potenciálním využití vašich sloučenin v katalýze. Můžete podrobněji rozvést, v jaké oblasti syntézy by to bylo?
- Podrobněji popište svůj vlastní podíl na výsledcích, které jsou v disertaci uvedeny.
- Jaká je perspektiva dalšího rozvoje výzkumu tohoto či podobného tématu?

Závěrem tohoto posudku lze konstatovat, že ing. Kořenková prokázala schopnost pracovat samostatně i ve výzkumném týmu na vědeckém problému. Zcela nepochybně byla platným členem výzkumného týmu. Drobné, vesměs formální, chyby v disertaci nejsou závažného charakteru a nikterak nesnižují odbornou kvalitu práce. Disertandka dokázala touto svou prací i publikacemi, že dokáže experimentální poznatky utřídit a zpracovat do publikační podoby. Počet publikovaných prací považuji dostatečný.

Práci doporučuji k obhajobě. Po jejím úspěšném průběhu pak udělit titul Ph.D.



Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.

V Letonicích dne 11.4. 2020