

Oponentský posudek disertační práce **Ing. Aleše Havlíka: “Sloučeniny kovů 4. skupiny obsahující cyklopentadienylový a další dusík obsahující organický ligand“.**

Disertační práce Ing. Aleše Havlíka si klade za cíl připravit nové polosendvičové komplexy kovů 4. skupiny nesoucí kromě pentamethylcyklopentadienylu, případně tetramethylcyklopentadienylu další čtyři strukturně odlišné ligandy odvozené od 2,6-diisopropylanilinu, 2-[(N,N-dimethylamino)methyl]benzenu, 2-[(N,N-dimethylamino)methyl]anilinu a b-diketimidát odvozený od acetylacetonu a 2-methoxyanilinu. Kromě prvního jsou všechny tyto ligandy schopné fungovat jako polydentátní. Vzhledem k tomu, že jsou polosendvičové komplexy kovů 4. skupiny využívány jako katalyzátory při polymerizaci a dalších průmyslově důležitých reakcích alkenů jedná se problematiku vysoce aktuální.

Jako výchozí látky byly použity polosendvičové trichlorokomplexy titanu, zirkonia a hafnia, částečně komerčně dostupné, částečně připravené autorem. Jejich reakcí s lithnými solemi jednotlivých ligandů se podařilo připravit cílové látky. Ty pak byly plně charakterizovány v mnoha případech i pomocí rentgenostrukturní analýzy. Komplexy nesoucí 2-[(N,N-dimethylamino)methyl]fenylový ligand vykazovaly v ^1H NMR dynamické chování NMe_2 a CH_2 skupin, což umožnilo určit aktivační parametry. Dynamické chování těchto komplexů bylo korelováno s DFT výpočty, avšak pouze s částečným úspěchem, což je vysvětleno solvatací. Pokusy nahradit zbývající atomy chloru methylovými nebo fenylovými skupinami byly vzhledem k nestabilitě vzniklých látek neúspěšné. Při pokusech o definovanou hydrolyzu vznikají směsi oxo-klastrů, z nichž se podařilo izolovat v čisté formě pouze část. Katalytická aktivita získaných komplexů byla testována na polymerizaci ethylenu a styrenu, kde se ukázalo, že zavedení nových ligandů nevedlo ke zvýšení katalytické aktivity, která je srovnatelná s již používanými komplexy. Důležité je však zjištění, že v některých případech došlo ke zvýšení termické stability katalytického systému.

Po formální stránce je práce členěna obvyklým způsobem. Teoretický úvod shrnuje velmi přehledným způsobem současné znalosti o komplexech kovů 4. skupiny s obdobnými typy ligandů, experimentální část obsahuje podrobný popis jednotlivých experimentů, stejně tak je velmi podrobná diskuse výsledků. Seznam použité literatury zahrnuje 59 položek. Jako příloha jsou uvedeny tři dosud vyšlé publikace – dvě v *Journal of Organometallic Chemistry* a jedna práce v *RCS Advances*. Práce je sepsána velmi pečlivě v podstatě bez překlepů.

K práci mám následující připomínky:

Str. 5 a další: Chlórové atomy. Čeština používá chlor.

Schémata obecně: Chybí číslování látek, na které se odkazuje v textu, což stěžuje orientaci v textu. Dodatečným pokusem o nápravu je zřejmě vložený seznam očíslovaných struktur.

Str. 19: Schéma 10, místo Ti má být Zr, Hf.

Str. 30, Schéma 31: Místo Ti má být Zr.

Str. 96: Podle diskuze na konci stránky klesá elektronová hustota na atomu Zr od Cp* k Cp a zároveň roste tendence Zr ke koordinaci atomů chloru. Neměla by tudíž být nerovnost na následující straně opačně?

Str. 99, Schéma 102: Jedná se o diastereoizomery. (Enantiomery nelze v NMR rozlišit.)

Totéž Schéma 112, str. 125.

Str. 100: Nemůže být spojení signálů methylových skupin v C₅Me₄H při vyšší teplotě důsledkem rotace samotného C₅Me₄H ligandu?

Tabulka 3: ΔS^\ddagger silně závisí na povaze kovu. Je pro to jednoduché vysvětlení?

Str. 102, Obr. 5 + diskuze: Jak tedy vypadá tranzitní stav pro rotaci ligandu? Z uvedeného se mi to nepodařilo zjistit.

Str. 103, má být : ... v enantiomerně čistých formách.

Str. 107: Náhradu chloru kyslíkem v uvedených komplexech nelze označit za oxidaci.

Na základě předložené práce rád konstatuji, že Ing. Aleš Havlík splnil požadavky kladené na tento druh prací. Jeho práce je na vysoké odborné úrovni, což dokazují mimo jiné tři uvedené publikace, jichž je spoluautorem. Ing. Aleš Havlík prokázal, že je schopen samostatné vědecké práce a získané výsledky interpretovat. Jeho disertační práci proto bez výhrad doporučuji k obhajobě.

V Praze 23. 2. 2017



Prof. Ing. Dalimil Dvořák, CSc.

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Aleše Havlíka:

„Sloučeniny kovů 4. skupiny obsahující cyklopentadienylový a další dusík obsahující organický ligand“

Doktorská disertační práce Ing. Aleše Havlíka je značně rozsáhlá a sestává se ze 153 stran textu, kopií tří publikací a jejich dvou příloh. Disertační práce je členěná do šesti kapitol, 59 literárních většinou vícečetných odkazů a příloh.

Tématem disertační práce jsou přípravy, charakterizace a sledování reaktivity polosendvičových komplexů odvozených od polosendvičových trichloridových komplexů titanu zirkonia a hafnia.

V Teoretické části jsou shrnuty publikované výsledky týkající se studované problematiky, tj. informace o náhradě atomu chloru organickým ligandem obsahujícím dusík, zejména pak s možností zvýšení koordinačního čísla intramolekulární interakcí. Je zjevné, že sloučenin tohoto typu je omezené množství a výzkumná aktivita v této oblasti je žádoucí. Na straně 39 jsou uvedeny cíle disertační práce a následují strukturální vzorce 36 sloučenin.

V Experimentální části jsou uvedeny základní informace o použití spektrálních i nespektrálních technik použitých k charakterizaci látek a popsány procedury použité při studiu katalytických procesů při polymeraci etylenu a styrenu. Hlavní náplní jsou pochopitelně syntetické postupy připravených látek, které byly charakterizovány zejména pomocí ^1H a ^{13}C NMR spekter, IČ spekter i pomocí MS dat. Ing. Havlík odvedl značné množství experimentální práce. Jeho úsilí ale nevedlo stoprocentně k naplnění všech očekávaných skutečností, protože u řady reakcí, jejichž cílem bylo zavedení druhého organického zbytku záměnou za druhý chlor, získal nedělitelné směsi látek a jen v omezeném množství případů se podařilo určit konstituce některých reakčních produktů.

V kapitole Výsledky a diskuse (str. 93 - 144) jsou komentovány metody použité při přípravě látek a výsledky NMR, IR a rentgenostrukturálních analýz a DFT výpočtů. Takto je komentováno a charakterizováno 36 nových sloučenin. U řady z nich byla testována katalytická aktivita a provedeno srovnání se standardními postupy.

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) Nenašel jsem komentář, proč byly studovány dvě řady látek: jedny se čtyřmi a další s pěti substituenty na cyklopentadienylovém kruhu, kromě komerční dostupnosti výchozích látek s pěti metyly.
- 2) Str. 61: Mohly být uvedeny aspoň charakteristické NMR signály dvou látek z reakce 4.4.2.2, i když se nepodařilo komponenty rozdělit.
- 3) Možná jsem špatně hledal, ale nenašel jsem NMR data pro látku **22**, kde by mne zajímalo chování šesti isopropylových skupin. Konstituce látky **22** je nezpochybnitelná vzhledem k existenci rentgenové struktury (str. 118).
- 4) Str. 99, Obr. 3. Čemu odpovídá vydělující se signál s nejnižší hodnotou chemického posunu?
- 5) Str. 142: Jak se určuje množství vinylových a vinylenových skupin v polymeru?
- 6) Str. 144, řádky 2-3: Nevím, co si mám představit pod pojmem: ...lepší odolnost systému ... vůči zvýšené teplotě polymerace.
- 7) Lze formulovat nějaké závěry týkající se aplikací látek se sníženým počtem atomů chloru jako katalyzátorů z hlediska perspektivnosti v praktickém uplatnění?
- 8) V textu se poměrně často vyskytují chyby typu: Signál atomu vodík aminoskupiny....(str. 110), U tohoto komplex **22**(str. 111 dole), dále pak existují i překlepy, které by se daly snadno odstranit funkcí kontroly pravopisu ve Wordu.

Závěr:

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny v J. Organometal. Chem. **2012**, 719, 64–73, RSC Advances **2015**, 5, 59154–59166 a J. Organometal. Chem. **2015**, 786, 71–80, kde je Ing. Aleš Havlík vždy prvním autorem.

Ing. Havlík prokázal schopnost systematické vědecké práce a splnil většinu cílů disertační práce vytýčených na straně 39. Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že disertant vyhověl požadavkům kladeným na doktorské disertační práce, a proto práci Ing. Aleše Havlíka

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 28.2.2017



Univerzita
Pardubice
Fakulta
chemicko-technologická

Posudek na disertační práci Ing. Aleše Havlíka na téma: Sloučeniny kovů 4. skupiny obsahující cyklopentadienylový a další dusík obsahující organický ligand.

Disertační práce Ing. Havlíka se zabývá syntézou, charakterizací a katalytickou aktivitou mono-cyklopentadienylových komplexů Ti, Zr a Hf, které navíc ve své struktuře obsahují další dusíkem vázaný ligand. Disertační práce zcela zapadá do studované tematiky ve skupině Mgr. Horáčka, která na tomto poli velmi úspěšně působí již celou řadu let. Vybrané téma je bezesporu aktuální i s ohledem na možnost využití připravených komplexů jako katalyzátorů při polymeracích. Získané výsledky jsou originální a obohacují znalosti o této třídě sloučenin známé již z literárních pramenů.

Předložená práce na svých 152 stranách (bez příloh) je klasicky členěna na úvodní teoretickou pasáž, experimentální část a výsledky a diskuze. Drtivá většina výsledků prošla náročným recenzním řízením v mezinárodních časopisech zabývajících se danou tematikou, tudíž práce oponenta je v tomto případě značně usnadněna. Nicméně nelze opominout některé nedostatky.

Celá práce by si jistě zasloužila zpracovat s větší pečlivostí. Počet překlepů, různých gramatických nebo jazykových nedostatků, je, dle mého názoru a přes značný rozsah práce, velký. Nelze zde vypočítat všechny případy, ovšem již absence teček za řadovými číslovkami v abstraktu, nebo věta „Byla studována jejich reaktivita a stabilita vůči reakcím s vodou“ tamtéž tuto situaci ilustruje. Bohužel čtenář je poté těmito většími nebo menšími chybami neustále rušen a samotná práce se stává těžko čitelnou a zbytečně tak snižuje kvality popisovaných výsledků. Je na místě také podotknout, že tento přístup se projevil i při tvorbě schémat a literatury (např. odkaz [52] Reich 2002, nebo komolení českých jmen svých spoluautorů asi není úplně v pořádku). Dále butyllithium je v textu a schématech označováno nejméně třemi způsoby a to bez zjevné koncepce. Za větší problém považuji značení ligandů. Označení ligandu L^{CO} mi nepřijde příliš vhodné, když se uhlík ani kyslík neúčastní koordinace, ale budiž to je volba autora. Daleko větší problém nastal u ligandu $L^N H$, který samozřejmě obsahuje ještě jeden kyselý vodík. Autor potom tuto zkratku používá i u popisu struktury komplexů **18-21**, kde je tento ligand zcela deprotonovaný, takže je toto označení samozřejmě špatně. V plné nahotě tento problém vystupuje na straně 27, kde je tento ligand označován dokonce třikrát jinak a to během dvou krátkých odstavců.

Čeho si naopak velmi cením je přítomnost kompletní experimentální části, což je v dnešní době bohužel většinou výjimka, a autor si dle mého názoru zaslouží pochvalu za snahu uvést všechna



důležitá experimentální fakta. Výsledková část obsahuje jednotlivé stati zabývající se různými ligandy a je většinou věnována popisu získaných NMR spekter a struktury získané pomocí rentgenové difrakční analýzy. V tomto ohledu odpovídá obsahu příložených publikací i zde je ovšem patrné, že diskuze a formulování závěrů poněkud zaostává za originálními anglickými texty v přílohách. Dále je zde prezentována pasáž věnovaná polymeračním testům (PE a PS), ve které bylo jasně prokázáno, že studované komplexy vykazují slušnou katalytickou aktivitu v porovnání s nesubstituovanými analogy.

Kromě formálních připomínek uvedených výše, které již lze jen těžko řešit, mám do diskuze následující náměty a otázky:

- 1) Je struktura produktu ve Schématu 13 opravdu správně?
- 2) Na straně 13 hovoří autor o β -eliminaci vodíku z atomu dusíku a na straně 20 stejný děj označuje, jako α -eliminaci. Mohl by autor komentovat tento rozpor?
- 3) V experimentální části i následně v diskuzi se často objevují reakce studovaných komplexů s MeLi, PhLi atd., kdy je jen stroze konstatováno, že produkty nelze izolovat. Mohl by nás autor alespoň u jednoho příkladu blíže seznámit s tím, jaká směs vzniká (např. na základě NMR spekter) případně, jaké byly očekávané produkty? Jaké produkty bylo tedy možné ve směsích detekovat?
- 4) Komplex **15** byl připravován v toluenu při 110°C po dobu 4 hodin a izolován byl jako několik krystalů. Na straně 110 poté autor usuzuje na nestabilitu tohoto komplexu v roztoku. Jistě by stálo za to si pohlédnout s experimentálními podmínkami. Je opravdu nutné zahřívat směs na vysokou teplotu tak dlouho?
- 5) Zajímavým momentem je tvorba syn/anti izomeru u sloučeniny **27**, zatímco u sloučeniny **28** je tedy přítomen pouze izomer syn. Autor navíc předpokládá absenci N→Zr interakce u **27** i s ohledem na různé cyklopendienyllové ligandy. Toto tvrzení zní poměrně logicky (je podepřeno pomocí molekulových struktur), ovšem čtenáři přichází na mysl otázka, zda byly obdobné izomery tvořeny u sloučenin **18-21**. Pokud ne, proč tomu je tak? Ani v tomto případě nemůže být přítomna další interakce s pendantním dusíkem, tudíž bych čekal chování obdobné jako u sloučeniny **27**.
- 6) Obrázek 4 je pro mne dost nečitelný. Dle textu by měl uvádět porovnání chemických posunů pro sloučeninu **7** získaných experimentálně a teoreticky. Které hodnoty v obrázku jsou tedy vypočtené a které teoretické. Co je vlastně na ose y? Mohl by autor tento obrázek během diskuze okomentovat?



Univerzita
Pardubice
Fakulta
chemicko-technologická

Závěrem lze konstatovat, že předložená práce je i přes poměrně velký počet formálních připomínek dobrým a uceleným dílem, které splňuje nutné podmínky kladené na disertační práci. Získané výsledky jsou na dobré úrovni, což je nejlépe dokumentováno třemi příloženými publikacemi. Navíc vzhledem k pozici disertanta v autorském kolektivu (vždy první autor) je jeho přínos k jejich vzniku zcela jasný.

Na základě výše uvedených faktů práci Ing. Aleše Havlíka

doporučuji k obhajobě.

V případě úspěšné obhajoby navrhuji udělit titul „philosophiae doctor“, ve zkratce „PhD.“

V Pardubicích 28. 2. 2017

doc. Ing.  Dostál, PhD.

Katedra obecné a anorganické chemie

Fakulta chemicko-technologická

Univerzita Pardubice