

## Posudek disertační práce ing. Adély Fridrichové „Syntéza a reaktivita komplexů skandia a yttria stabilizovaných cyklopentadienylovými ligandy“

Předložená práce je zahájena krátkým Úvodem, po kterém následuje Teoretická část, zakončená výčtem cílů a záměrů disertační práce. Následuje Experimentální část, Výsledky a diskuse, Závěr, Literatura a Seznam příloh. Z předložených materiálů a údajů na WoS vyplývá, že uchazečka je prvním autorkou čtyře publikací, z toho jedné v tisku, a spoluautorkou další práce. Všechny publikace byly uveřejněny v letech 2009-2017, dvě publikace zcela evidentně obsahově souvisí s disertací. Nelze přehlédnout, že všechny práce byly uveřejněny v časopisech s IF. Disertace tak 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 zajímavé téma studia nových skandocenových a ytrocenových komplexů, potenciálně využitelných při polymeracích jednoduchých olefinů. Cílem uchazečky byla příprava dosud nepopsaných metalocenových komplexů Sc a Y, jejichž vlastnosti jsou modulovány variací substituce na jedné z metalocenových jednotek, popis struktury připravených látek a základní průzkum jejich reaktivity, včetně využití jako katalyzátorů v modelové polymeraci ethenu. Z hlediska tématiky tak práce nepostrádala jistou atraktivitu i pro syntetického organického chemika.

Kandidátka se v první fázi zaměřila na přípravu polosendvičových komplexů, připravitelných známým postupem z chloridů obou kovů. Z těchto látek mě nejvíce zaujala struktura komplexu **2** s velmi neobvykle navázaným chloridem ve středu tetramerní sloučeniny. Připravené látky byly dále převedeny na metalocenové komplexy reakcí s lithnými solemi substituovaných cyklopentadienů. Zatímco skanditý komplex **1** reagoval pouze s jednoduchým nesubstituovaným cyklopentadienidem lithným, objemnější koordinační sféra yttria v komplexu **2** umožnila bezproblémovou tvorbu ytrocenových dichlórkomplexů **8a-d** včetně polysubstituovaných cyklopentadienových ligandů. Připravené ytroceny pak posloužily jako výchozí látky pro přípravu alkylovaných komplexů, které proběhly bezproblémově v případě stericky relativně nenáročného methylu, zatímco pokusy o výměnu chloridu za objemnější butyl či trimethylsilylmethyl byly buď neúspěšné, nebo skončily izolací neobvyklých, strukturně zajímavých sloučenin, vzniklých následnými reakcemi. V této souvislosti nemohu nezmínit z hlediska organické chemie vyloženě atypickou sloučeninu **11d** a cyklický komplex **12b**. V závěrečných partiích kapitoly Diskuse a výsledky se kandidátka zabývá i amidovými komplexy, které nebylo možné připravit výměnou amidu za cyklopentadienid, ale musely být využity reaktivnější methylové komplexy. Celá kapitola je pak uzavřena studiem aplikace vybraných komplexů jako katalyzátorů polymerace ethenu bez použití kokatalyzátoru. Celkově bylo zajímavé se postupně dočítat o tom, jak hra sterických faktorů mění průběh studovaných procesů. Z hlediska experimentální náročnosti provedených studií si ing. Fridrichová nepochybně zaslouží patřičný respekt, neboť citlivost mnoha připravených látek k běžným atmosférickým podmínkám je dozajista značná.

Celkem byly připraveny přes dvě desítky nových komplexů, jejichž struktura byla v celé řadě případů kromě NMR určena i rentgenovou difrakční analýzou, takže o ní nelze mít žádné pochybnosti, protože to tak zkrátka je. Oceňuji, že při diskusi dat získaných fyzikálními

metodami autor vybírá především důležité údaje, snaží se o diskusi v porovnání s již publikovanými látkami a vyvození závěrů o podstatě vazeb.

Po formální stránce je disertace napsána relativně přehledně, s přijatelným množstvím překlepů, jazykových a formálních chyb, které působí spíše úsměvně a nezamlžují smysl napsaného. I přesto, že čtenář byl zahrnut množstvím dat, získaných fyzikálními měřeními, se práce dobře četla a nebyl problém se v ní orientovat.

Formální poznámky:

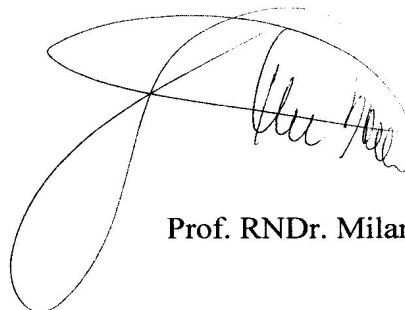
1. Jazyk: str. 29, 32 ...Grignardové činidlo...správně Grignardovo, str. 94 a 95 ...s vybranými soli...7. pád je solemi, str. 119 ...jsme se rozhodly použít...rozhodli použít.
2. Str. 27, Schéma 2-26, domnívám se, že se uvolňuje isobutan (nikoli butan, jak je uvedeno v textu ke Schématu).
3. Str. 43 dole, pořadí rychlosti inserce ethylenu do vazby Sc-C a Sc-H – znamená to, že rychlost inserce další jednotky je rychlejší pro dlouhý alkyl než pro propyl a ethyl?

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

1. Je nějaký důvod, proč nebyl dále studován skanditý komplex **7**?
2. U benzylových komplexů **9d** a prekursoru látky **11d** mě zaujala následná *o*-metalace aromatického kruhu, neboť v těchto případech se nabízí i deprotonizace benzylových vodíků, které jsou zřejmě značně kyselé. Mohla by to uchazečka nějak komentovat?
3. Účinnost komplexu **9a** v polymerační reakci je při 20 °C nižší než účinnost látek se stericky objemnějšími ligandy **9b-d**. Na str. 112 jsem pro to našel několik vysvětlení, jmenovitě rozdílné koordinační okolí atomu yttria, vyšší Lewisovskou kyselost yttria v dvoujaderném komplexu a větší stabilitu tohoto komplexu vůči disociaci. Mohla by to disertantka blíže specifikovat?
4. Na str. 119 je uvedeno, že nevýhodou methylových komplexů **9a-d** je jejich citlivost na stopové množství nečistot v polymerizační směsi, což je pochopitelné. Proč nebylo k aktivaci chlórkomplexu **8b** využito i MeLi?
5. Vzhledem k aplikaci na polymeraci ethenu postrádám porovnání účinnosti připravených látek a (běžně používaných) průmyslových katalyzátorů. Mají připravené komplexy z hlediska využití nějakou reálnou perspektivu?

Závěrem konstatuji, že práce ing. Fridrichové je podle mého názoru velmi dobrou disertační prací, která pojednává o zajímavém tématu a je podložena náležitým množstvím publikačních výstupů. Práce splňuje všechny podstatné náležitosti a lze ji použít jako podklad pro obhajobu.

V Hradci Králové 6. 3. 2017



Prof. RNDr. Milan Pour, PhD.

## Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Adély Fridrichové:

### Struktura a reaktivita komplexů skandia a yttrium stabilizovaných cyklopentadienylovými ligandy

---

Doktorská disertační práce Ing. Adély Fridrichové představuje poměrně rozsáhlý materiál, který se sestává ze 138 stran textu a kopií dvou publikací.

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

V Teoretické části jsou komentovány dosavadní znalosti o komplexech skandia a yttria, jejich charakterizaci pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy a využití těchto látek ke katalytickým účelům, zejména polymeracím olefinů včetně studia mechanismů těchto reakcí. Cíle disertační práce jsou velmi obecně a poněkud nekonkrétně popsány na stranách 45 a 46.

V Experimentální části (56 stran) jsou uvedeny a stručně popsány podmínky měření NMR, IR, MS spekter a rentgenostrukturní analýza. Hlavní náplní této kapitoly jsou ale popisy příprav a charakterizace získaných látek pomocí výtěžků, teplot tání, elementární analýzy a NMR a IR dat. Rovněž jsou uvedena krystalografická data pro čtyři nové sloučeniny. Látky byly testovány jako katalyzátory polymerace a následně vyhodnoceny vlastnosti získaných polyetylenů. NMR spektroskopie byla využita i jako metoda prokazující, že v některých případech k reakcím nedošlo.

V kapitole Výsledky a diskuse (44 stran) jsou detailně komentovány důvody, které podporují konstituce a struktury reakčních produktů, kdy byly zejména využita  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a případně  $^7\text{Li}$  NMR spektra v roztoku a rentgenová a IR data v pevné fázi. Ing. Fridrichová připravila, charakterizovala a otestovala dvacet čtyři nových látek. Velmi zajímavé jsou pro mne především struktury látek **2**, **10** a **13d**. Velká pozornost byla věnována studiu mechanismu polymerace s využitím  $^1\text{H}$  NMR spekter.

Následuje Závěr, Literatura se 101 literárními odkazy (některé z nich jsou ale až a-g, takže skutečný počet odkazů je o to větší) a kopie dvou publikací.

Výsledky jsou v doktorské disertační práci doložené odpovídajícími experimenty, práce je sepsána celkem přehledně, bez většího množství zjevných chyb, grafická úprava a prezentace poměrně komplikovaných vzorců a struktur je rovněž na dobré úrovni. Ocenil jsem prezentaci vzorců na separátních listech umožňujících rychlejší orientaci v textu. V rámci své doktorské disertační práce Ing. Adéla Fridrichová zvládla metodiku práce s látkami vyžadujícími práci v inertní atmosféře se Schlenkovou technikou. Je zjevné, že ne všechny reakce proběhly podle očekávaného schématu a velmi pravděpodobně budou inspirací k dalším studiím v této oblasti.

K práci mám následující připomínky a komentáře:

- 1) Str. 50: 1D NOESY není dvourozměrná NMR technika.
- 2) Str. 56, 3.2.4: Není mně jasné přiřazení protonů fenylové skupiny s relativními intenzitami 1:1:3. Totéž je uvedeno např. na str. 67
- 3) Str. 82, 2. řádek: Nebyl pozorován  $^{13}\text{C}$  NMR signál v uskupení C-Si Me<sub>3</sub>. Existuje pro to nějaké vysvětlení?
- 4) Str. 95-96. Mohly by existovat i jiné než sterické nároky ke zdůvodnění rozdílné reaktivity látek **1** a **2**?
- 5) U látky **10** není uvedeno číslování atomů a není mně jasné přiřazení uhlíkových signálů. Na straně 100 mezi 2D NMR experimenty chybí HMQC nebo HSQC experiment pro přiřazení signálů skupin CH<sub>n</sub>. Struktura látky **10** je velmi zajímavá a stálo by za to provést kompletní přiřazení všech  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemických posunů. Zajímaly by mne také interakční konstanty s Y pro druhý kvarterní uhlík o-fenylenu a methylovou skupinu čtyřčlenného cyklu.
- 6) Str. 110, Schéma 4-18: Navržená výměna skupin se mně nezdá průkazná a je příliš komplikovaná, protože rychlé rozbití *ortho*-metallovaneého cyklu a jeho následný rychlý vznik je podle mne málo pravděpodobný, ale mohu se pochopitelně mýlit.
- 7) Str. 113. obr. 4-9: Je nějaké vysvětlení pro zásadně rozdílné katalytické chování látek **9a** a **9b** v závislosti na teplotě?
- 8) Mají látky, které nejsou příliš stabilní, obecně šanci na použití jako katalyzátoru v technické praxi?
- 9) Postrádám vyhodnocení katalytických účinků při polymeracích v tom smyslu, zda byly získány nějaké mimořádně zajímavé a originální výsledky např. z hlediska rychlosti polymerace, distribuce hmotnosti, a podobně, i když je mně jasné, že studium polymerace bylo provedeno specialisty v rámci spolupráce.

**Závěr:**

Oponovaná disertační práce obsahuje původní výsledky, které byly zveřejněny ve dvou impaktovaných publikacích (Inorg. Chem. Commun. (Available online 5 January 2017, IF = 1.762) a Eur. J. Inorg. Chem., IF = 2.686). V obou publikacích je Ing. Adéla Fridrichová první autorkou. Je spoluautorkou dalších dvou publikací, které se přímo netýkají tématu doktorské práce. Disertantka prokázala schopnost systematické vědecké práce a splnila cíle a záměry disertační práce obecně vytýčené na stranách 45-46.

Na základě výše uvedených skutečností se domnívám, že Ing. Adéla Fridrichová splnila požadavky kladené na doktorské disertační práce. Proto její práci

**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 Pardubice-Rybitví

V Pardubicích 28.2.2017

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.  
Katedra obecné a anorganické chemie,  
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice  
Studentská 95, 53002 Pardubice

V Pardubicích 27. 2. 2017

## OPONENTSKÝ POSUDEK

na dizertační práci Ing. Adély Fridrichové s názvem „Struktura a reaktivita komplexů skandia a yttria stabilizovaných cyklopentadienylovými ligandy“, která byla vypracována na Katedře obecné anorganické chemie, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice.

Školitel Mgr. Michal Horáček, Ph.D.

Předložená dizertační práce koncepčně zapadá do oblasti anorganické chemie, kterou se již delší dobu zabývá skupina Mgr. Michala Horáčka. Ing. Adéla Fridrichová se v rámci svého doktorského studia zabývala vědecky aktuální problematikou týkající se přípravou a reaktivitou organoskanditých a organoyttritých komplexů nesoucí jeden nebo dva stabilizující cyklopentadienylové ligandy. Ve své práci se zaměřila na syntézu v literatuře nepříliš známých polosendvičových komplexů skandia a yttria obsahující stericky objemné cyklopentadienylové substituentů. Nově připravené sloučeniny byly následně využity jako výchozí prekurzory pro přípravu metallocenových chlorokomplexů obsahující dva různě substituované cyklopentadienylové substituenty. Získané sloučeniny byly následně použity jako výchozí látky pro syntézu příslušných alkylových komplexů, které dále podléhaly zajímavým C-H aktivačním reakcím.

Lze konstatovat, že v rámci dizertační práce bylo připraveno odpovídající množství nových sloučenin. Připravené sloučeniny byly charakterizované pomocí multinukleární NMR a IČ spektroskopie. V některých případech byly produkty charakterizovány pomocí hmotnostní spektrometrie (ESI-MS) a v některých případech byla struktura nových sloučenin jednoznačně určena pomocí rentgenové difrakční analýzy na monokrystalickém materiálu. V případě methylových ytrocenových komplexů byla testována jejich katalytická aktivita.

Předložené dizertační práce má obvyklé členění kapitol. Teoretická část je rozdělena do několika logicky poskládaných podkapitol zabývajících se přípravou metallocenových komplexů prvků 3. skupiny a vzhledem k následnému využití organokovových sloučenin je také v teoretické části diskutována polymerizační aktivita organokovových sloučenin prvků 3. skupiny. Do teoretické části je také zakomponována podkapitola Cíle a záměry disertační práce. K této části již však mám závažnější výhrady, neboť se domnívám, že cíle práce by měl být definovány poněkud přesněji a podrobněji. Chybí mi vysvětlení, v čem budou navrhované komplexy jiné. Dle mého názoru, by měla v této části být jasná definice toho, co bylo již v literatuře popsáno a co bude v rámci této práce studováno nově.

K předkládané práci mám následující poznámky a otázky:

- V teoretické části práce se vyskytuje relativně větší množství drobných nepřesností: Schéma 2-18 na str. 24 neodpovídá popisu, Schéma 2-26 na str. 27 je nepřesné, Schéma 2-31 na str. 28 – opravdu se jedná o adici na násobnou vazbu, jak je psáno v textu?
- Proč je struktura na obr. 2-8 označena jako dimerní komplex? Může být zkrácení délky vazby Sc-Cl ve srovnání s diskutovanou vazbou Sc-Me způsobeno i jiným faktorem?
- Experimentální část – str. 55: proč nejsou výchozí Li soli charakterizovány?
- Z jakého důvodu byla měřena hmotnostní spektrometrie pouze u některých sloučenin. Jak byly tyto sloučeniny vybírány?
- Výsledky a diskuze  
Diskuze  $^7\text{Li}$  NMR spekter je poněkud nešťastná. U některých sloučenin nebyla tato data měřena (sloučenina 4), zatímco u jiných ano. U sloučeniny 2 je pouze konstatováno, že  $^7\text{Li}$  NMR posun odpovídá přítomnému kationtu, bez další diskuze či odkazu.
- Struktury sloučenin 3 a 5 se vzájemně liší. Je proto nějaké vysvětlení, byly provedeny teoretické výpočty pro porovnání energií?
- Jak stabilní jsou nesymetrické metallocenové komplexy v roztoku. Nebyla pozorována redistribuce na dvě symetrické molekuly?
- Str. 104 – příprava sloučeniny 12b je velmi zajímavá. Bylo pozorováno podobné chování také u sloučeniny 12a např. při vyšších teplotách?

- Str. 108 – jak probíhá separace sloučenin 13a a 14?
- Str. 111 – pro naznačený mechanismus konverze sloučeniny 9d na 13d jsou uvažovány dvě možné cesty. Mechanismus B obsahuje nejprve tvorbu sloučeniny 10. Byla provedena reakce sloučeniny 10 s HMDS?

I přes drobné nedostatky se jedná o poměrně zdařilou práci. Na základě uvedených skutečností hodnotím předkládanou dizertační práci jako velmi dobrou a kvalitně zpracovanou. Posuzovaná práce má charakter původní vědecké práce a získané výsledky představují nový příspěvek k problematice z oblasti organoskanditých a organoyttritých komplexů. Podíl autorky na získaných výsledcích a jejich prezentaci v odborných časopisech pokládám za výborný.

Na základě výše uvedených skutečností dizertantka splnila požadavky kladené na doktorské dizertační práce z hlediska kvalitativního i kvantitativního a práci Ing. Adély Fridrichové

**doporučuji**

jako podklad k dalšímu řízení k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.