

Doporučení školitele

Disertační práce Ing. Aleše Havlíka s názvem: „Sloučeniny kovů 4. skupiny obsahující cyklopentadienylový a další dusík obsahující organický ligand“ byla vypracována na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR v oddělení Syntézy a katalýzy. Tématice metallocenových a polosendvičových komplexů prvků IV. skupiny (Ti, Zr a Hf) a jejich využití v katalýze se zde věnujeme již řadu let. Cílem disertační práce Ing. Aleše Havlíka bylo rozšířit znalosti v této oblasti o sloučeniny, kde jeden cyklopentadienylový kruh bude nahrazen jiným organickým ligandem, s podobným stabilizujícím účinkem jaký má cyklopentadienylový kruh. Vhodnými ligandy pro tuto studii byly vybrány čtyři sloučeniny obsahující dusíkový atom a umožňující různé vazebné možnosti těchto ligandů k centrálnímu atomu kovu. V případě volby cyklopentadienylových ligandů se disertační práce soustřeďuje na vysoce substituované cyklopentadienylové ligandy obsahující čtyři či pět methylových skupin na aromatickém kruhu. Právě vliv těchto ligandů na možnost přípravy a izolace organokovových sloučenin a testování jejich reaktivity v stechiometrických i katalytických reakcích bylo hlavní náplní předložené disertační práce.

Disertační práce je členěna klasickým způsobem na teoretickou, výsledkovou a experimentální část, přičemž závěr poté shrnuje obdržené výsledky. V teoretické části Ing. Havlík popisuje zhruba na 27 stranách dosud získané znalosti o přípravě, stabilizaci a reaktivitě relevantních systémů a z literární rešerše poměrně jasně vyplývá, že kombinace vysoce substituovaného cyklopentadienylového ligandu a námi vybraných dusík obsahujících ligandů není v literatuře sloučenin IV. skupiny přechodných kovů významněji prozkoumána. Protože se většině případů jedná o látky vysoce citlivé na přítomnost vlhkosti a kyslíku je do teoretického úvodu zařazena rovněž pasáž o stabilitě podobných systémů vůči vodě. V závěru této kapitoly jsou formulovány záměry a cíle disertační práce.

V experimentální části je popsána příprava a charakterizace všech sloučenin. Sloučeniny byly identifikovány především pomocí multinukleární NMR spektroskopie a podstatná část též pomocí rentgenostrukturní analýzy. Byly připraveny ucelené sady látek, při jejichž přípravě a izolaci doktorand prokázal zručnost a preciznost experimentální práce a to zejména v inertních podmínkách, neboť některé z derivátů vykazovaly vysokou citlivost na vzduch a vlhkost.

Výsledková část je logicky rozdělena na jednotlivé podkapitoly, které odpovídají uceleným tématům podle použitých organických ligandů a dosažené výsledky jsou zakončeny popisem katalytické aktivity vybraných sloučenin v polymerizačních reakcích. Celkově bylo připraveno a charakterizováno přes třicet nových sloučenin, z nichž některé vykazují nové doposud nepublikované strukturální typy. Podařilo se v mnoha případech prokázat, že nepatrná změna substituce na ligandech či změna kovu vede k odlišným typům produktů. Bohužel značná reaktivita těchto polosendvičových sloučenin zvláště v případě titanu vedla k neuspokojivým výsledkům v oblasti studia záměny chlorových atomů alkylačními a arylačními činidly. Na druhé straně výsledky studia katalytické aktivity přinesly velmi zajímavé poznatky při srovnání napříč kovy IV. skupiny, jakož i při srovnání s již publikovanými a používanými systémy. Byla studována závislost aktivity systému při použití různých typů kokatalyzátorů a pozorována zvýšená teplotní stabilita systému vůči vyšší teplotě polymerizace při aktivaci pomocí binárního systému tvořeného triisobutylhliníkem a trityl tetrakis(pentafluorofenyl)boratem. V některých případech byly objeveny odlišné vlastnosti vznikajících polymerních materiálů. Tyto výsledky budou velmi užitečné při dalších studiích podobných katalytických systémů.

Hlavní přínos práce Ing. Aleše Havlíka spatřuji v systematickém prostudování chemie polosendvičových sloučenin titanu, zirkonia a hafnia s různými organickými ligandy obsahujícími dusík a různě substituovanými cyklopentadienylovými kruhy a jejich využití jako katalyzátorů v polymerizačních reakcích ethylénu a styrénu. Na tomto místě je nutné dodat, že doktorandem odzkoušená metodika na přípravu sloučenin tohoto typu může sloužit v budoucnu pro studium obdobných systémů pro další organické ligandy.

Většina výsledků disertační práce byla publikována ve třech publikacích v impaktovaných časopisech (2 x Journal of organometallic chemistry, 1 x RSC Advances). Ing. Aleš Havlík se zhostil svého úkolu úspěšně. Práce je podle názoru školitele přehledná, uváděné závěry jsou logické, a přesvědčivě podepřené experimentálními výsledky. Musím zde vyzdvihnout samostatnost doktoranda v celém průběhu studia zvláště při experimentální práci a charakterizaci sloučenin.

Na základě výše uvedených faktů s radostí disertační práci Ing. Aleše Havlíka **doporučuji k obhajobě.**

V Praze 13. 1. 2017



Mgr. Michal Horáček, Ph.D.