

Oponentský posudek habilitační práce

**„Komplexy vybraných přechodných kovů s makrocyclickými ligandy“,**

kteřou předložil RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D. z Katedra Anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Předložená habilitační práce je tvořena souborem 11 publikovaných článků doprovázených úvodním komentářem. Jednotlivým prvkem tohoto souboru publikací je syntéza a charakterizace vybraných organokovových komplexů a jejich charakterizace včetně „ab-initio“ modelování a zahrnující vybrané výsledky získané v rozpětí let 2013 – 2020. RNDr. Drahoš v tomto souboru publikací ukazuje na různé možnosti cílené syntézy organokovových komplexních sloučenin a jejich strukturu a ladění jejich magnetických vlastností na molekulární úrovni. Jedná se o velmi aktuální problematiku studia a výzkumu.

Cílem této habilitační práce bylo předložit několik možností, jak lze využít komplexy makrocyclických ligandů v oblasti molekulového magnetismu. Vybraný a studovaný makrocyclický ligand 15-pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> vytvářel Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II/III</sup>, Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup> komplexy s méně běžným koordinačním číslem sedm s pentagonálně bipyramidální geometrií koordinační sféry. Především komplexy Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup> vykazovaly velkou míru magnetické anizotropie. Její velikost byla v této práci ovlivňována změnou síly a symetrie ligandového pole. Bylo toho dosaženo dvěma způsoby: (i) výměnou axiálních koligandů a (ii) modifikací makrocyclického skeletu 15-pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> pendantními rameny obsahující funkční skupiny s různými donor-akceptorovými vlastnostmi. Prvním postupem autor připravil řadu Co<sup>II</sup> komplexů, které se chovaly jako polem indukované SMMs. Dále byl připraven jeden SCM na bázi polymerního Fe<sup>II</sup> komplexu s můstkujícím azidovým koligandem. Se změnou axiálních ligandů docházelo ke změně magnetické anizotropie (u Co<sup>II</sup> komplexů). Magnetická anizotropie nebyla příliš výrazná. Druhým postupem byly připraveny tři deriváty ligandu 15-pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, které vytvářely také pentagonálně bipyramidální komplexy (Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup>) s funkčními skupinami pendantních ramen (pyridin, benzimidazol, karboxylát) koordinovanými v axiálních polohách. Změnou funkční skupiny byla ovlivněna/zvýšena magnetická anizotropie výraznějším způsobem než v případě výměny axiálních koligandů.

Připravené Co<sup>II</sup> komplexy se také chovaly jako polem indukované SMMs. Bližší vysvětlení různých zastoupených/intenzivních příspěvků jednotlivých mechanismů relaxace magnetizace (přímý, Ramanův, Orbachův, QTM) si vyžadává ještě autorovo další vědecké úsilí a studium.

Je rovněž chváhodné, i když v dnešní době už nezbytné, že pro většinu studovaných komplexů byly provedeny teoretické *ab initio* výpočty, které pomohly vysvětlit vztah mezi velikostí ligandového pole v axiálním a ekvatoriálním směru a velikostí magnetické anizotropie vyjádřené parametry *D* a *E*. K dosažení větší magnetické anizotropie pro komplexy Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup>, se jeví potřebným především snižovat a symetrizovat sílu ekvatoriálního ligandového pole, racionálním návrhem vhodných/nových ligandů).

Dále bylo prokázáno, že Fe<sup>II</sup> komplexy s makrocyclickými ligandy, konkrétně s pyridinovým derivátem „cross-bridged“ cyklamu, zachovávají SCO efekt i pro různý typ protiiontu. Také byly připraveny dva bifunkční ligandy (jeden ve formě prekurzoru), které by mohly být vhodné pro komplexaci Fe<sup>II</sup> a dalšího iontu přechodného kovu nebo lanthanoidu, a tím by byl SCO efekt zkombinován s jinou magnetickou vlastností v tzv. multifunkčním magnetickém materiálu. Výzkum zabývající se přípravou takových multifunkčních materiálů i nadále pokračuje, přestože se tato cesta celkově jeví jako poměrně náročná.

Studované makrocyclické ligandy lze chápat jako vhodné univerzální stavební prvky. Samotné ligandy i připravené komplexy, lze jednoduše modifikovat a tím ovlivňovat, magnetické vlastnosti připravovaných komplexních sloučenin. Výsledky této práce přispívají k pochopení a nalezení vztahu mezi strukturou látky/komplexu a ZFS parametry popisující magnetickou

anizotropii. Přispívají k nalezení klíče, pomocí kterého by bylo možné racionálně upravovat/ladit tyto parametry.

Z předložené práce je patrné, že „kovalentní“ způsob přípravy multifunkčních magnetických materiálů za pomoci speciálně navrženého můstkujícího ligandu je velice náročný nejen z pohledu jeho zdoluhavé syntézy (nejen ligandu, ale i vícejaderného bimetalického komplexu), ale především z pohledu toho, že míra „spin-cross-over“ efektu je závislá na celé řadě parametrů.

Prosím, aby se pan RNDr. Drahoš, v rámci habilitační obhajoby, vyjádřil k následujícím podnětům:

- 1 Jaké vhodné (nové) ligandy autor navrhuje ke snižování a symetrizaci síly ekvatoriálního ligandového pole pro zvyšování magnetické anizotropie?
- 2 Na jakých parametrech závisí „spin-cross-over“ efekt.
- 3 Diskutujte hlouběji význam komplexů poskytujících zároveň SCO a SMM

Zde bych rád zdůraznil, že v habilitační práci komentovaný soubor 11 článků představuje pouze menší, ucelenou část publikační aktivity autora, která dosud zahrnuje cca 29 původních publikací, včetně příspěvků na mezinárodních konferencích, vše v renomovaných zahraničních časopisech dle WOS. Dosavadní citační ohlas autora přesahuje 600 citací, jeho h-index je 13. Publikace jsou výsledkem týmové spolupráce na špičkových experimentech, kde řadu členů autorských týmů osobně znám a jejich práce si nesmírně vážím. Ze souboru publikovaných prací a z dosavadní pedagogické praxe uchazeče je jasně patrné, že RNDr. Bohuslav Drahoš, PhD. je osobností s významnou vědeckopedagogickou erudicí. Habilitační práce, obsahem, formou i zpracováním potvrzuje jeho velmi dobré didaktické schopnosti.

Závěrem chci konstatovat, že předložená habilitační práce odpovídá požadavkům kladeným na habilitační práce. Jsem přesvědčen, že vědecko-pedagogická erudice i dosavadní výsledky vědeckého výzkumu, včetně jejich ohlasů, plně prokazují, že pan RNDr. Bohuslav Drahoš, PhD., splňuje podmínky k udělení vědecko-pedagogického titulu docent. Proto jednoznačně doporučuji, aby habilitační řízení bylo uzavřeno s tím, že **RNDr. Bohuslav Drahoš, PhD.**, bude jmenován docentem v oboru **Anorganická chemie**.

V Pardubicích, 17. 7. 2020