

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-pyN₃O₂ vytvářel Mn^{II}, Fe^{II/III}, Co^{II} a Ni^{II} komplexy s méně běžným koordinačním číslem sedm s pentagonálně bipyramidální geometrií koordinační sféry. Především komplexy Fe^{II}, Co^{II} a Ni^{II} 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-pyN₃O₂ pendantními rameny obsahující funkční skupiny s různými donor-akceptorovými vlastnostmi. Prvním postupem autor připravil řadu Co^{II} komplexů, které se chovaly jako polem indukované SMMs. Dále byl připraven jeden SCM na bázi polymerního Fe^{II} komplexu s můstkujícím azidovým koligandem. Se změnou axiálních ligandů docházelo ke změně magnetické anizotropie (u Co^{II} komplexů). Magnetická anizotropie nebyla příliš výrazná. Druhým postupem byly připraveny tři deriváty ligandu 15-pyN₃O₂, které vytvářely také pentagonálně bipyramidální komplexy (Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II} a Ni^{II}) 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^{II} 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 chválahodné, 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^{II}, Co^{II} a Ni^{II}, se jeví potřebným především snižovat a symetrizovat sílu ekvatoriálního ligandového pole, racionálním návrhem vhodných/nových ligandů).

Dále bylo prokázáno, že Fe^{II} 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^{II} 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