

OPONENTSKÝ POSUDOK

na habilitačnú prácu RNDr. Bohuslava Drahoša, PhD. „**Komplexy prechodných kovov s makrocyclickými ligandami**“, vypracovanú na Katedre anorganickej chémie, Prírodovedeckej fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

RNDr. Bohuslav Drahoš, PhD. vypracoval a predložil ako habilitačnú prácu vedecky veľmi aktuálnu problematiku zaoberajúcu sa možnosťami využitia koordinačnej a chemickej flexibility makrocyclických ligandov pre prípravu komplexných zlúčenín so zaujímavými magnetickými vlastnosťami. Predkladaná habilitačná práca je koncipovaná ako súbor jedenástich uverejnených vedeckých publikácií (nachádzajú sa v prílohe práce) doplnených autorovým komentárom.

Posudzovaná habilitačná práca v rozsahu 49 strán má obvyklé členenie kapitol. V úvodných kapitolách 2, 3 a 4 sú vysvetlené základné pojmy molekulového magnetizmu. Piata kapitola sa zaoberá najbežnejšími metódami prípravy azomakrocyclických ligandov. V 6. a 7. kapitole je opísaný súčasný stav málo prebádaného štúdia komplexných zlúčenín s makrocyclickými ligandami, ktoré vykazujú SCO alebo ktoré sú SMMs a majú menej bežné koordinačné číslo sedem.

Pokiaľ ide o vlastný význam práce diskutovanej v 8. až 10. kapitole, táto je stavaná logicky a vyznačuje sa ucelenou koncepciou. Výsledky autorových prác sú diskutované podľa štruktúrneho typu pripravených zlúčenín, povahy ich magnetických vlastností, prípadne spôsobu ladenia ich magnetickej anizotropie. Študovaný makrocyclický ligand **15-pyN₃O₂** vytváral s Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II} a Ni^{II} komplexy s menej bežným koordinačným číslom sedem s pentagonálne-bipyramidálnou geometriou koordinačnej sféry a predovšetkým komplexy Fe^{II}, Co^{II} a Ni^{II} vykazovali veľkú mieru magnetickej anizotropie. Jej veľkosť bola ovplyvňovaná zmenou sily a symetrie ligandového poľa najmä dvomi spôsobmi a to výmenou axiálnych koligandov ako aj modifikáciou makrocyclického skeletu **15-pyN₃O₂** pentadentátnymi ramenami obsahujúcimi funkčné skupiny s rôznymi donor-akceptorovými vlastnosťami.

Vzhľadom k skutočnosti, že habilitačný spis je vlastne súborom už publikovaných prác, ktoré prešli recenzným konaním, moja úloha oponenta je do značnej miery týmto uľahčená.

K predkladanej práci mám nasledujúce poznámky a otázky:

- Pre komplexy niektorých centrálnych atómov ako napr. Co^{II} nemusí byť vždy spin dobre definovanou veličinou. Ako sa potom odhaduje bariéra pre relaxáciu Orbachovým procesom?

- Na strane 23 autor uvádza, že komplexy Cu^{II} a Zn^{II} nemajú žiaden význam pre štúdium SMM. Faktom však je, že nedávno bol publikovaný hexakoordinovaný meďnatý komplex, ktorý vykazoval poľom indukovanú pomalú relaxáciu svojej magnetizácie (Boča a kol. 2017 Inorg. Chem.) Je preto zrejmé, že v tak mladej vednej oblasti akou je jednomolekulový magnetizmus je možné stále očakávať prekvapenia. Mohol by autor uviesť, kde vidí prípadné medzery v poznaní alebo nepreskúmané oblasti na poli SMM?
- Aj napriek tomu, že v práci sú na obrázkoch znázornené štruktúry makrocyclických ligandov a komplexov, prehľadnosti práce by prospel zoznam skratiek ligandov a komplexov. Napr. na str. 21 je komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mathbf{15}\text{-pyN}_3\text{O}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$ označený **1b**, avšak na str. 25 je označenie **1b** použité pre komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{15}\text{-pyN}_3\text{O}_2)\text{Cl}_2]$. Aké ma byť správne označenie uvedeného komplexu Co^{II} ?
- Pre komplexy typu $[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{15}\text{-pyN}_3\text{O}_2)\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ a I) sa prekvapujúco získala najväčšia hodnota magnetickej anizotropie (str. 25) pre komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{15}\text{-pyN}_3\text{O}_2)\text{Br}_2]$. Je možné zovšeobecniť vysvetlenie, že v prípade koordinácie ťažšieho halogenidu začína narastať príspevok kovalencie, ktorý spôsobuje zvyšovanie sily väzby aj na iné prípady? O akých väzbách sa v práci diskutuje?
- V práci sú študované zo známych šiestich len tri makrocyclické ligandy **L1** až **L3** (str. 31) v prípade ktorých pomocou dvoch pentadentátnych ramien s rôznymi funkčnými skupinami (pyridín, benzimidazol a karboxylát) je možné ovplyvniť silu ligandového poľa v axiálnych polohách. Aké sú ďalšie potenciálne ligandy uvedeného typu?
- Ako si autor predstavuje modifikáciu ekvatoriálnych donor-akceptorových vlastností makrocyclického ligandu (str. 27) pri zachovaní rovnakých axiálnych ligandov. Aká je predstava autora o možnostiach ladenia ligandového poľa nielen v axiálnych smeroch, ale predovšetkým v ekvatoriálnej rovine (str. 36).
- Pri štúdiu magnetickej anizotropie pseudotetraedrických alebo trigonálne-bipyramidálnych komplexov Co^{II} sa potvrdilo, že prítomnosť ťažšieho a mäkšieho (v zmysle Pearsonovej teórie) donorového atómu vedie k zvýšeniu magnetickej anizotropie a k správaniu SMM. Ako je to v prípade komplexov Co^{II} s koordinačným číslom 7 a pentagonálne bipyramidálnou geometriou?
- I keď ťažisko práce spočíva v štúdiu magnetizmu d-prvkov, autor sa nevyhýbal ani štúdiu lantanoidov. Mohol by sa autor vyjadriť k perspektívnosti využitia dlhožijúcich aktinoidov ako centrálnych atómov v jednomolekulových magnetoach? Plánuje sa autor v budúcnosti vydať aj touto cestou?

Súčasťou práce je aj príloha 11 vedeckých prác publikovaných v CC časopisoch (z toho 1 práca bola prijatá). Uvedené práce boli publikované v relatívne krátkom období rokov 2013 až 2020. Významné je, že až v 8 CC prácach je habilitant prvým autorom. Taktiež je potrebné vyzdvihnúť, že ide o časopisy s vysokým Impakt faktorom (napr. štyrikrát Inorganic Chemistry – 4.8 a trikrát Dalton Trans. – 4.1). Na základe uvedených skutočností hodnotím predkladanú habilitačnú prácu ako veľmi dobrú a kvalitne spracovanú. Práca je napísaná aj po formálnej stránke bez závažnejších nedostatkov.

Celkovo bohatú vedeckovýskumnú činnosť RNDr. Bohuslava Drahoša, PhD. dokumentuje 28 publikácií v impaktovaných medzinárodných časopisoch (v 14 prípadoch vystupuje ako prvý autor). Na tieto práce sa vo Web of Science nachádza 512 citácií.

Záverom konštatujem, že RNDr. Bohuslav Drahoš, PhD., predkladanou habilitačnou prácou, súborom vedeckých prác a ich citovanosťou, ako aj pedagogickou činnosťou v požadovanom študijnom odbore Anorganická chémia, prevyšuje požiadavky v spomínanom odbore vo všetkých ukazovateľoch. Odporúčam preto, aby habilitačná práca bola prijatá ako podklad k obhajobe. Po úspešnej obhajobe odporúčam udeliť RNDr. Bohuslava Drahoša, PhD. hodnosť d o c e n t a - v odbore Anorganická chémia.

Bratislava, 20 August, 2020

Prof. Dr. Peter Segľa, DSc.