



Posudek disertační práce Mgr. Marka Machaty

**na téma: LADENIE MAGNETICKEJ ANIZOTROPIE VO VIACJADROVÝCH A
POLYMÉRNÝCH KOMPLEXOCH VYBRANÝCH PRECHODNÝCH A VNÚTORNE
PRECHODNÝCH KOVOV**

Disertační práce Mgr. Marka Machaty pojednává o studiu přípravy čtyř sad různých komplexů niklu, kobaltu a vybraných lanthanoidů obsahujících jako ligandy převážně Schiffovy báze a jejich statických i dynamických vlastnostech.

V úvodních pasážích se autor zaměřuje na teoretický popis struktury a chování vybrané třídy sloučenin zejména ve vztahu k jejich magnetickým vlastnostem. Na tomto oddíle nejvíce oceňuji fakt, že se autor pokusil předat svoje znalosti z oblasti studia budoucím generacím ve formě kondenzovaného textu, vycházejícího ze základních fyzikálních, a fyzikálně-chemických vlastností a parametrů, posléze vysvětlujícího nejnovější poznatky obsažené v prestižních pracích různých autorů. Na druhou stranu je poměrně na škodu, že se autor neodvážil překreslit obrázky z literatury ve smyslu ještě přehlednějšího srovnání, a tyto jen převzal. Během obhajoby této práce by bylo vhodné prokázat snahu o prezentaci nějakého souhrnného, avšak velice stručného a přehledného schématu např. ve smyslu série otázek *i)* co je tzv. Svatým grálem magnetochemie resp. snahy v oblasti SMM? *ii)* jakou měrou se k této metě blíží současné poznání? *iii)* jaké je v tomto kontextu přímé srovnání práce a výsledků kandidáta?

Hodnocení dalších částí této práce výrazně usnadňuje fakt, že větší část výsledků již byla publikována, a tudíž hodnocena odborníky v prestižních časopisech oboru. Na druhou stranu si nelze neodpustit připomínku, že občas lze chybu nalézt i v takto tvrdě recenzovaných publikacích - viz. Příloha 1, Fig. 2, popisky koodinačních módů ligandů. Ke cti autora je ovšem nutné uvést, že tyto chyby se již v disertační práci nevyskytují a popisky jsou uvedeny správně.

Jak vyplývá z uvedeného číslování bylo připraveno patnáct nových komplexů, z nichž většina je oligonukleárních. Samotná příprava sloučenin se dle jejího popisu nezdá být příliš sofistikovanou hlavně z důvodu absence její pozdější diskuze, navíc autor často používá proces copy-paste, což vede čtenáře k domněnce, že pokud po slití roztoků tří nebo více sloučenin nedojde k vykrystalování monokrystalů, nedá se materiál charakterizovat - uvedení pokusů o čištění a krystalizace by tento dojem snadno zvrátilo, a ještě by posloužilo následujícím studentům zbytečně neopakovat neúspěšné experimenty. Oponent taktéž postrádá další pokusy o charakterizaci sloučenin 7-9 - lze tyto vůbec nějak charakterizovat? Autor na Obr. 24 sice uvádí provedené pokusy, které nevedly k požadovaným sloučeninám, ale tyto nejsou komentovány. Bližšímu pochopení vztahů mezi úspěšnými a neúspěšnými pokusy by opět prospělo grafické znázornění.

V části diskuze je vždy diskutována struktura pro každou sloučeninu resp. jejich sadu a následně i magneto-chemické vlastnosti, které jsou studovány experimentálně a vysvětleny



pomocí vhodných teoretických přístupů. Na škodu je občasná snaha o vyplnění stran textu co největším počtem obrázků, za pravděpodobným účelem možného srovnání jednotlivých křivek a struktur, na úkor jejich přehlednosti a velikosti. Rovněž kvalita strukturních vzorců a použité fonty jsou občas rozdílné. Oponent by během obhajoby uvítal srovnání relevantních strukturních parametrů nejen pro stejné kovy, ale i strukturně podobné ligandy. Jak by podle kandidáta ovlivnilo strukturu resp. magnetismus připravených sloučenin použití fluorovaných acetylacetonátových ligandů v jejich alifatických resp. aromatických verzích?

Práce neobsahuje téměř žádné překlepy ani, jestli ovšem mohu hodnotit, gramatické chyby. Několik málo chyb jako např. str. 90: N_{Im} - atom kyslíka imino skupiny; nijak nesnižují kvalitu práce v tomto ohledu.

Závěrem lze konstatovat, že připravené sloučeniny a komplexy vykazují rozdílné typy strukturního uspořádání a vlastností nejen v závislosti na použitém kovu, ligandu, ale i rozpouštědle.

Disertační práce vycházející ze tří článků autora v mezinárodních časopisech, a dalších příspěvků na mezinárodních i tuzemských konferencích, kdy je většinou tento uveden jako první autor.

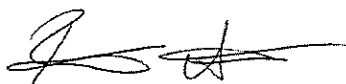
Kromě dotazů a skromných přání uvedených v textu výše, dotazy či náměty k diskuzi během obhajoby práce jsou tyto:

- 1) lze takto připravené komplexní sloučeniny testovat na biologickou aktivitu?
- 2) z práce, ani z přiložených publikací není jasné, zda vykrystalovaný monokrystalický materiál, často v poměrně nízkém výtěžku, je stejného složení jako zbytek materiálu který lze pravděpodobně získat z matečného louhu?
- 3) jaké jsou kromě teploty měření hlavní důvody rozdílů v difrakčních záznamech uvedených např. na Obr. 29?
- 4) jak se kandidát dívá na možnost použití paramagnetických spojek, ať už ligandů nebo komplexů, mezi jednotlivými kovovými centry?

I přes všechny uvedené dotazy a výtky prohlašuji, že disertační práce Mgr. Marka Machaty na
téma: LADENIE MAGNETICKEJ ANIZOTROPIE VO VIACJADROVÝCH A
POLYMÉRNÝCH KOMPLEXOCH VYBRANÝCH PRECHODNÝCH A VNÚTORNE
PRECHODNÝCH KOVOV

má dobrou úroveň a je vhodná k obhajobě.

V Pardubicích 4. 1. 2018



prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.



Prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.
Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
Hlavova 2030, 128 40 Praha
E-mail: petr.stepnicka@natur.cuni.cz
Fax: +420 221 951 253

Praha, 15.12.2017

Posudek oponenta na doktorskou disertační práci Mgr. Marka Machaty „Ladenie magnetickej anizotropie vo viacjadrových a polymérnych komplexoch vybraných prechodných a vnútorne prechodných kovov“

Doktorská disertační práce Mgr. Machaty, která byla vypracována na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého pod vedením profesora Zdeňka Trávníčka, se zaměřuje zejména na studium série vícejaderných komplexů obsahujících Ni(II), Co(II) a vybrané ionty lanthanoidů jako centrální atomy. Vzhledem k tomu, že syntéza těchto látek byla většinou přímočará a prakticky vychází z předchozí práce disertanda, jsou stěžejními výsledky magnetická měření zaměřená na pochopení molekulárního magnetismu připravených sloučenin. Tato měření podpořená teoretickými výpočty byla podle všeho provedena velmi důkladně a také náležitě interpretována, byť s významným přispěním jiných. S tím koresponduje i fakt, že disertant je prvním autorem pouze na jedné publikaci ze tří, které jsou součástí disertační práce.

Práce je jasně a pečlivě formulována, i když se autor nevyvaroval některých běžných chyb. Srozumitelnosti a jednoznačnosti textu by kupříkladu napomohlo, kdyby struktury složitějších organických ligandů byly znázorněny schémata. Některé obrázky převzaté z autorových publikací by si jistě zasloužily úprav, aby byly názornější a zřetelnější (viz např. obr. 47 na straně 67). V některých grafech zase chybí přiřazení křivek k osám či jejich odlišení (viz např. obrázky 14c a 14d na straně 19 nebo obr. 20 na straně 27).

Za větší, metodicky závažnější a v práci přitom nevysvětlený prohřešek proti obvyklé praxi považuji velké odchylky mezi vypočteným a experimentálně stanoveným složením. Jako příklad bych uvedl komplex 7, ve kterém jsou stanovené obsahy uhlíku a dusíku o 0,8% resp. 0,5% vyšší, než by odpovídalo očekávání. Podobné pak platí i pro příbuzný komplex 8. Vzhledem k tomu, že se u těchto látek nepodařilo struktury potvrdit monokrystalovou strukturní analýzou, domnívám se, že nejistota určení struktury na základě takových a jiných nepřímých dat je až příliš vysoká a prosím autora disertace o komentář.

Autor ve své práci také uvádí, že vznik látek 2, 2' a 2'' závisí na použitém rozpouštědle. V této souvislosti prosím o bližší vysvětlení, nakolik jsou tyto syntézy selektivní a reprodukovatelné. Dále by mě zajímalo, jaká kritéria autor použil pro odlišení různých koordinačních módů karboxylátových ligandů v komplexu 1. Dále se domnívám, že v případech, kdy se podařilo získat přímá strukturní data, by bylo vhodné důkladněji porovnat vybrané (míněno důležité) strukturní parametry s literaturou.

Výše uvedené výhrady jsou víceméně formálního charakteru a jsou míněny jako rady nezaujatého čtenáře pro další uchazečův výzkum. Zásadně nesnižují celkový přínos a kvalitu disertační práce Mgr. Machaty, kterou doporučuji k dalšímu řízení. Nemohu však nezmínit, že i přes svůj úctyhodný stránkový rozsah je tato práce dílo spíše průměrné a to jak s ohledem na objem vykonané práce, tak i její novost.

