

Posudek školitele na diplomovou práci Bc. **Evy Zahradníkové** s názvem „**15–17členné piperazinové makrocyclické ligandy a jejich komplexy s přechodnými kovy nebo lanthanoidy**“

(obor Anorganická chemie, školní rok 2019/2020)

Předložená diplomová práce se zabývá syntézou a charakterizací 15–17členných makrocyclických ligandů obsahujících ve svém skeletu pyridinové jádro společně s piperazinovým kruhem a dále se zabývá studiem jejich manganatých, železnatých, kobaltnatých, nikelnatých a případně i dysprositých komplexů, především z hlediska jejich strukturních a magnetických vlastností.

Součástí *Úvodu* jsou i jasně a stručně definované *Cíle práce*. Následuje *Seznam zkratk* a poté poměrně rozsáhlá *Teoretická část*, která je rozdělena do dvou částí. První část je výsledkem literární rešerše, která uvádí přehled různě velkých (11–17členných) azamakrocyclických sloučenin obsahujících pyridinové jádro a piperazinový kruh ve svém makrocyclickém skeletu a také shrnuje seznam připravených komplexů (od kterých iontů kovů) od daných makrocyclických ligandů a jejich vlastností. Druhá část popisuje základní typy magnetického chování látek, vysvětluje pojmy magnetická anizotropie a štěpení v nulovém magnetickém poli (ZFS), které jsou nezbytné pro vysvětlení chování tzv. jednomolekulových magnetů (SMMs). Této problematice je věnována poslední část teoretické části (popis vlastností SMMs, příklady prvních SMMs, popis pomalé relaxace magnetizace) vzhledem k tomu, že tato oblast představuje potenciální aplikaci připravovaných sloučenin.

Následuje také poměrně rozsáhlá *Experimentální část*, ve které jsou shrnuty postupy syntézy tří piperazinových makrocyclických ligandů s různou velikostí makrocyclického skeletu (15-, 16- a 17členný) a 4 derivátů 17členného cyklu s různými pendantními rameny (aminoethyl, aminopropyl, 2-pyridylmethyl, benzyl). Nutno podotknout, že u většiny těchto ligandů bylo vyzkoušeno několik syntézních postupů, kromě jednoho ligandu se jedná o strukturně nové látky, a místo 15členného se podařilo připravit pouze dvakrát větší 30členný makrocycklus. Dále *Experimentální část* popisuje přípravu manganatých, železnatých, kobaltnatých, nikelnatých a dysprositých komplexů od výše zmiňovaných ligandů a jejich charakterizaci.

V části *Diskuze* jsou okomentovány syntézy prekurzorů, které byly nezbytné jako vstupní reagenty ve velmi důležitém cyklokondenzačním kroku během syntézy 15–17členných makrocycklů, a dále je vždy diskutována syntéza každého ligandu (ať úspěšná či neúspěšná, většinou víceukroková a většinou doprovázená konečnou purifikací pomocí

sloupcové chromatografie) a zároveň i syntéza a vlastnosti jeho komplexů, které se podařilo připravit. Dohromady se jedná o 8 kapitol, 7 ligandů a min. 15 komplexních sloučenin. V případě 15členného makrocyklu jsou diskutovány důvody, proč se namísto něj podařilo připravit pouze jeho dvakrát větší 30členný analog. Nejpodrobněji byly charakterizovány komplexy 17členného ligandu s Mn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II), pro které byla změřena i magnetická data a tyto výsledky byly základem pro přípravu publikace vydané v časopise Dalton Transactions. Následují kapitoly o derivátech 17členného makrocyklu, pro které se podařilo připravit především komplexy s Mn(II) a Co(II). Každá kapitola také obsahuje výsledky monokrystalové rentgenostrukturní analýzy, tj. struktura 6 ze 7 ligandů byla potvrzena v molekulových/krystalových strukturách jejich komplexů, navíc v závislosti na daném iontu kovu a daném typu ligandu se měnila koordinační čísla od 5 do 7 s různými tvary koordinační sféry. Komplexy lanthanoidů připraveny nebyly. V *Závěru* jsou výstižně shrnuty dosažené výsledky práce, kterých bylo opravdu velké množství.

V rámci své diplomové práce studentka Eva Zahradníková navázala na svou práci bakalářskou a pokračovala v tématu zabývajícím se dusíkatými makrocyclickými ligandy a jejich komplexy. Zaměřila se ale na méně prozkoumanou oblast makrocyclických ligandů, které obsahují piperazinový kruh – cílem bylo zvýšit rigiditu makrocyklu a dosažení méně běžných koordinačních čísel, např. 5 nebo 7, v komplexech s těmito ligandy. Ukázalo se, že piperazinový kruh má ovšem poměrně velkou energetickou bariéru k vytvoření vaničkové konformace, což způsobovalo problémy při přípravě menších 15členného a 16členného cyklu a obecně řečeno, koordinační chování piperazinového kruhu bylo odlišné oproti očekávání. Studentka tedy pokračovala v prohlubování praktických znalostí z organické syntézy, ze syntézy komplexních sloučenin (přechodných kovů i lanthanoidů) a především dosáhla velkého pokroku v osvojení si experimentálních metod studia chemických sloučenin, tj. samostatně si měřila, analyzovala a interpretovala hmotnostní, FTIR a NMR spektra, účastnila se analýzy dat z magnetických měření a RTG difrakce.

Přípravě a separaci/krystalizaci látek popsaných v diplomové práci věnovala velmi mnoho času v laboratoři, čemuž odpovídá i rozsáhlá experimentální část a velké množství získaných výsledků, všechny činnosti prováděla samostatně a kvalitně. Zde bych tedy rád ocenil studentčinu ohromnou pracovitost a ctížádost.

Celkově považuji diplomovou práci studentky Bc. Evy Zahradníkové za více než nadstandardní s minimálním množstvím pravopisných, faktických i formálních chyb, která se v mnoha ohledech blíží práci disertační. V práci popsané výsledky lze považovat za relevantní a velice přínosné z hlediska jejich publikování v odborných zahraničních časopisech. O tom

svědčí i fakt, že tato práce byla základem pro jednu publikaci již akceptovanou do tisku v mezinárodním Q1 časopise Dalton Transactions a jednu nebo dvě publikace, které se v současné době připravují. V tomto ohledu musím jednoznačně ocenit příspěvek studentky na připravené publikaci, protože byla schopna v anglickém jazyce samostatně napsat její značnou část a významným způsobem se tak podílela jak na její přípravě, tak i na její finalizaci a dokončení.

Dále Bc. Eva Zahradníková prezentovala výsledky své práce na 21. celoslovenské studentské vědecké konferenci s mezinárodní účastí nazvanou „Chémia a technológie pre život“ (konaná 06. 11. 2019 v Bratislavě), kde v sekci Anorganické chemie získala výborné 2. místo. Také je přihlášena do letošního ročníku studentské soutěže O cenu děkana na PřF UP v Olomouci. Studentka se ale také zapojovala do řešení projektů IGA (především výsledky své diplomové práce) a také do projektu GAČR, kde pomáhala se syntézou speciálních bifunkčních ligandů vhodných pro potenciální využití v oblasti multifunkčních magnetických materiálů. Navíc studentka pravidelně pomáhala a účastnila se propagačních akcí pořádaných Katedrou anorganické chemie PřF UP – např. Veletrhu vědy a výzkumu, Noci vědců či exkurzí pro středoškolské studenty, které jsou na katedře pravidelně pořádány.

Na závěr bych rád zkonstatoval, že studentka Bc. Zahradníková odvedla neskutečně velký díl práce, což se promítlo nejen do velkého množství získaných výsledků a tím pádem i délky diplomové práce, ale především do kvality těchto výsledků.

Předložená práce celkově nejenom že splňuje, ale dovolím si tvrdit, že výrazným způsobem převyšuje kritéria kladená na diplomové práce studentů chemických oborů, a proto ji jednoznačně **doporučuji k obhajobě**.

Navrhované hodnocení:

V Olomouci, dne 17. 6. 2020

.....
RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.
Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Palackého v Olomouci