

Oponentský posudok na habilitačnú prácu RNDr. Cyrila Rajnáka, PhD., PhD.
na tému
„Poľom indukovaná pomalá magnetická relaxácia
v jednomolekulových, jednoiónových a jednoretiazkových magnetoch”

Predkladaná habilitačná práca RNDr. Cyrila Rajnáka, PhD., PhD. bola vypracovaná na Katedre chémie Fakulty prírodných vied UCM v Trnave v rámci riešenia niekoľkých vedeckovýskumných úloh (5 APVV, 3 VEGA, 2 DAAD a 2 zo zdrojov EÚ). Je logicky rozdelená podľa zvyklostí pre vypracovanie prác tohto typu, vrátane prílohy s príslušnými článkami. V práci sa autor zaoberá prípravou nových koordinačných zlúčenín na báze 3d prechodných kovov, predovšetkým jednojadrových Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) a Cu(II) komplexov. Zlúčeniny boli charakterizované využitím inštrumentálnych metód založených na rozličných fyzikálno-chemických princípoch. Práca má vhodnú štruktúru aj s patričným rozsahom a primeranou jazykovou úrovňou textu. Autor cituje viac ako 60 literárnych zdrojov, pričom veľký počet referencií tvoria práve pôvodné práce autora. Forma a obsah predloženej habilitačnej práce svedčí o odborných, pedagogických a didaktických kvalitách autora.

V teoretickej časti práce sa autor zaoberá súčasným stavom riešenej problematiky. V tejto časti charakterizuje typické črty v magnetickom správaní Co(II), Fe(I) až Fe(III), Ni(II), Mn(III) a Cr(II) komplexov a opisuje vplyv medzimolekulových nekovalentných interakcií a ladenie molekulových magnetov v miestach organických ligandov. Zároveň diskutuje o vysoko aktuálnej téme magnetického riedenia a eventuálnej potrebe dopovania magneticky aktívnych komplexov. Samostatná kapitola je venovaná analytickým prístupom k charakterizácii molekulového magnetizmu, pričom dôraz je kladený na magnetochémiu a jej perspektívny prínos, ďalej pokročilým metódam charakterizácie, RTG štruktúrnej analýze v spojitosti s magnetochémiou a inými analytickými prístupmi. Teoretická časť je spracovaná na veľmi dobrej úrovni s primeranými informáciami a poznatkami, čo svedčí o autorovom výbornom zvládnutí danej problematiky. Ciele práce sú definované jasne a primerane.

V experimentálnej časti práce sa autor zaoberá postupne charakterizáciou jednojadrových komplexov Co(II): štvor-, päť- a šesť-koordinovaných resp. kombináciou šesť-koordinácie a päť-koordinácie Co(II). Samostatné kapitoly sú venované aj šesť-koordinovaným komplexom Ni(II), Cu(II) a Mn(II) a päť-koordinovanému komplexu Fe(III). Boli študované teplotné závislosti magnetickej susceptibility, poľová závislosť magnetizácie, ako aj prítomnosť remanentnej magnetizácie. Autor tiež detailne sledoval priebeh hysterézneho správania magnetizácie pri rôznych teplotách, pričom prioritou bola identifikácia a kompletná charakterizácia jednomolekulových, jednoiónových a jednoretiazkových magnetov. Za osobitne významnú autor považuje aj identifikáciu pomalej magnetickej relaxácie v komplexoch Mn(II), Fe(III) a Cu(II), ktoré boli diskriminované pre malú hodnotu magnetickej

anizotropie. V niektorých prípadoch bolo pozorované tzv. recipročné správanie („reciprocating thermal behaviour“), ktoré je svojím charakterom novým objavom. Dosiahnuté výsledky môžu stimulovať aj ďalší výskum v tejto oblasti.

V texte predkladanej habilitačnej práce sa nachádza niekoľko preklepov, čo však neznižuje kvalitu práce. K práci mám niektoré postrehy/otázky/pripomienky do diskusie:

1. str. 33-34, kapitola „3.3. Röntgenova štruktúrna analýza a jej spätosť s magnetochemiou“:

Autor v texte píše o možnostiach stanovenia molovej hmotnosti ako o jednom z kľúčových aspektov pre následné magnetochemické merania. Vo všeobecnosti, v inštrumentálnych fyzikálno-chemických metódach existuje niekoľko spôsobov stanovenia relatívnej molekulovej hmotnosti. Aké sú autorove skúsenosti v tejto oblasti?

2. str. 34, kapitola „3.3. Röntgenova štruktúrna analýza a jej spätosť s magnetochemiou“:

V texte je uvedená skutočnosť, že ideálny monokryštál pre RTG štruktúrnú analýzu je viacmenej abstrakciou. Aké sú súčasné možnosti/limity využitia *práškovej difrakcie* pri určovaní štruktúry látok? Má autor praktické skúsenosti v tejto oblasti RTG štruktúrnej analýzy?

3. Jedným z dôležitých aspektov pri charakterizácii anorganických aj organických látok sú aj ich redoxné vlastnosti. Na štúdium elektrochemického správania komplexných zlúčenín sa spravidla využíva technika cyklickej voltampérometrie, pričom zo záznamov sa dá posúdiť elektroaktivita príslušného ťažkého atómu (atómov), ale aj ligandov. Táto skutočnosť by podľa môjho názoru mala byť uvedená aj v kapitole „3.4. Spätosť ďalších analytických prístupov s magnetochemiou“. Bolo vykonané elektrochemické štúdium v prípade zosyntetizovaných komplexných zlúčenín uvedených v habilitačnej práci autora? Mn, Fe, Co, Ni a Cu v rôznych oxidačných stupňoch sú známe svojou výraznou elektrochemickou aktivitou, čo by mohlo prispieť k celkovej charakterizácii daných komplexných zlúčenín. Okrem toho, hodnoty polvlnových potenciálov korelujú s donor-akceptorovými vlastnosťami zlúčenín resp. s energiami HOMO/LUMO.

4. str. 38, rovnica (4.2):

Vedel by autor vysvetliť fyzikálny význam parametrov (τ_0 , U, C, n, A, m) v tejto relaxačnej rovnici?

5. str. 49, Obr. 38, komplex $[\text{Co}(\text{bzimpy})\text{Cl}_2]$:

Vedel by autor v jednoduchosti ozrejmiť prečo sa pri závislosti $\chi''(T, \nu)$ maximum nízko-frekvenčnej relaxácie nemení a maximum vysoko-frekvenčnej relaxácie mení (posúva sa) so zmenou teploty?

Uvedené pripomienky a komentáre nijakým spôsobom neznižujú kvalitu predkladanej habilitačnej práce. Je nespochybniteľné, že za uvedenými výsledkami stojí široká škála experimentov. Dosiahnuté výsledky v danej oblasti svojou kvalitou predstavujú významný vedecký prínos pre magnetochémiu a otvárajú možnosti pre lepšie pochopenie spojitosti medzi magnetizmom a štruktúrou koordinačných zlúčenín na báze 3d prechodných kovov. Súčasťou prílohy je 22 článkov žiadateľa, ktoré sú publikované vo vysoko impaktovaných profilových časopisoch v oblasti anorganickej a štruktúrnej chémie. O vysokej odbornej kvalite autora svedčí aj fakt, že z vybraných 22 článkov bolo 19 uverejnených v krátkom časovom intervale 2017-2019. Predkladaná práca je originálne dielo autora, o čom svedčí aj výsledok kontroly originality, ktorý predstavuje nízky prekryv 3,12% s prácami v Centrálnom registri záverečných prác.

Záverom možno konštatovať, že habilitačná práca RNDr. Cyrila Rajnáka, PhD., PhD. spĺňa všetky požiadavky, ako aj formálne, obsahové a kvalitatívne nároky kladené na tento typ práce. Preto ju odporúčam ako podklad na habilitačnú prednášku a obhajobu práce a po úspešnom skončení habilitačného konania k následnému udeleniu titulu „**docent**“.

V Bratislave dňa 3.7. 2020



doc. Ing. Ľubomír Švorc, PhD.

oponent

Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave