

1. M. Horáček, P. Štěpnička, R. Gyepes, I. Císařová, J. Kubišta, L. Lukešová, P. Meunier and K. Mach: Nonclassical bonding in titanasila-cyclohexadiene compounds resulting from highly methyl-substituted titano-cene-bis(tri-methylsilyl)ethyne complexes and bis(trimethylsilyl)ethynyl-silanes. *Organometallics* 24 (2005) 6094–6103.

Objev a popis nového typu vazby C–C na velkou vzdálenost v případě lomených titanocenových komplexů s dalším bidentátně koordinovaným ligandem. Uvedená práce přinesla strukturní popis nově připravených molekul, analýzu jejich anomální geometrie a též kvantově-chemické vysvětlení důvodů pro tvorbu nové vazby, která vzniká součinností centrálního atomu. Tento objev umožnil během pozdějších let vysvětlit charakter vazby v π -koordinovaných sloučeninách kovů IV.B skupiny, které byly často mylně považované za speciální případy σ -komplexů. Na základě rozšířeného členění lomených komplexů bylo možno podat vysvětlení pro odlišné katalytické vlastnosti i pro aktivitu skutečných σ -systémů ve srovnání s jejich π -koordinovanými analogy.

2. S. Pacigová, R. Gyepes, J. Tatiersky and M. Sivák: Interpretation of the multiple vanadium-oxygen bonds in the central $\text{VO}(\eta^2\text{-O}_2)^+$ group. Synthesis, structure, supramolecular interactions and DFT studies for complexes with 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, pyrazinato(1-) and pyrazinamide ligands. *Dalton Trans.* 1 (2008) 121–130.

Prvenství v popisu čtyřstředové vazby ve vybraných komplexech vanadu. Složitější kovalentní vazby tvořené mezi více centry byly popsány jinými autory pouze pro případ některých prvků hlavních podskupin a aplikace podobného popisu pro studované sloučeniny vanadu vysvětlila nejenom důvody pro neočekávané selhání modelu VSEPR ve všech případech známých komplexů, ale pomohla i při vysvětlování geometrických charakteristik studovaných sloučenin (s důrazem na vysvětlení důvodů pro tvorbu vždy jediného stereoizomeru při syntézách). Práce kromě zevrubné analýzy geometrie izomerů zahrnuje i detailní rozbor vazeb kolem centrálního atomu.

3. R. Gyepes R, V. Varga, M. Horáček, J. Kubišta, J. Pinkas and K. Mach: Influence of the Ti-O-C Angle on the Oxygen-to-Titanium π -Donation in $[\text{Cp}_2^*\text{Ti(III)OR}]$ Complexes. *Organometallics* 29 (2010) 3780–3789.

Popis lineární vazby M–O–M ve vícejaderných komplexech IV.B skupiny. V rámci uvedeného výzkumu bylo kromě popisu experimentální struktury podáno i podrobné zdůvodnění tvorby neobvyklého geometrického uspořádání. V rámci této studie byla navíc objevena chyba v literatuře v popisu významu nevazebných elektronových párů při tvorbě komplexů s alkoxy ligandy. Pro vyvrácení publikované nepřesnosti byla do článku zahrnuta podstatně širší škála zkoumaných sloučenin a bylo též podáno kvantově-chemické zdůvodnění pro nově zavedená pravidla mající výrazně obecnější platnost. Studium prvního excitovaného stavu, která byla nutná pro pochopení geometrie některých komplexů si vyžádala užití pokročilejších multikonfiguračních výpočtů, které nebyly v tehdejší organometalické chemii běžně používány.

4. R. Gyepes, J. Pinkas, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horáček and K. Mach: Synthesis, molecular and electronic structure of a stacked half-sandwich dititanium complex incorporating a cyclic π -faced bridging ligand. RSC Adv. 6 (2016) 94149–94159.

Práce podává popis geometrie komplexu mající neočekávané geometrické uspořádání, ve kterém dochází ke koordinaci cyklického můstkového ligandu symetricky mezi dva atomy titanu. Planarita uvedeného ligandu byla určena z difrakčních dat a svědčila o jeho aromaticitě, i když na základě reakční rovnice nebyla tvorba aromatického ligandu vůbec předpokládána. Kromě nejasností stran charakteru centrálního ligandu představovala elektronická struktura komplexu další problém, jelikož se multiplicita komplexu nedala určit spolehlivě na základě dat z magnetických rezonancí (dle NMR byla látka paramagnetická a dle EPR diamagnetická). Tyto rozpory byly vysvětleny až na základě multikonfiguračních výpočtů cílového komplexu, pro který byly studovány i možné nízko ležící excitované stavy, které se ukázaly být klíčové pro pochopení magnetických vlastností komplexu.

5. R. Gyepes, P. Schwendt, J. Tatiersky, M. Sivák, J. Šimunek, S. Pacigová, L. Krivosudský: Stereochemistry of Vanadium Peroxido Complexes: The Case of the Quinoline-2-carboxylato Ligand. Inorg. Chem. 59 (2020) 17162–17170.

Popis prvního příkladu komplexu obsahující centrální částici $\text{VO}(\text{O}_2)^+$, který se s geometrií svého N,O-donorového ligandu vymykal pravidlům, která byla zavedena pro určení geometrie komplexů s částicí $\text{VO}(\eta^2\text{-O}_2)^+$. Tato pravidla byla zavedena na základě rozboru geometrie již známých komplexů v dřívějších letech a ve smyslu uvedených pravidel dochází v případě koordinací N,O-ligandu vždy ke koordinaci O-donoru do polohy *trans* vůči peroxidovému ligandu. Ostatní možné izomery se nikdy netvoří. V případě nově připraveného komplexu se ale O-donor ligandu nacházel v *trans* poloze vůči ligandu oxidovému. Tato strukturní anomálie byla studována a zdůvodněna na základě teoretických výpočtů, které byly aplikovány na početnou sérii komplexů obsahující rozmanité typy ligandů.

V Praze dne 11.1.2023