

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Vliv strukturní distorze a variace
elektronových a vazebných vlastností
ligandu na magnetickou anizotropii
tetrakoordinovaných sloučenin Co(II)**

Autor: Daniel Dvořák

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Anorganická chemie

Typ studia: Prezenční

Vedoucí práce: Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.

Termín odevzdání práce: 30. 4. 2018

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci sepsal samostatně pod odborným dohledem Ing. Ivana Nemce, Ph.D. Veškerou použitou literaturu jsem uvedl na konci práce.

Souhlasím, aby tato diplomová práce byla prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Vlastnoruční podpis

Tímto bych chtěl upřímně poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Ivanovi Nemcovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a veškerou pomoc. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D., Mgr. Marku Machatovi, Ph.D. a Mgr. Pavlu Zoufalému za magnetická měření a jejich analýzu a cenné rady, paní Pavle Richterové za měření elementární analýzy, Mgr. Jakubovi Hrubému, Ing. Petru Neugebauerovi, Ph.D. za měření a analýzu HF-EPR spekter a prof. Dr. Jorisi van Slagerenovi a prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D.

Tato práce by nemohla být uskutečněna bez finanční podpory grantových agentur (Národní program udržitelnosti LO13505, DAAD 7AMB15DE002, IGA projekty PrF UPOL PrF_2017_2018).

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá strukturními a magnetickými vlastnostmi tetrakoordinovaných komplexů kobaltu v oxidačním stavu II. Byly studovány 3 skupiny koordinačních sloučenin s různým složením koordinačních polyedrů: $\{\text{Co}(\text{N/P})_2\text{X}_2\}$, $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ a $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$ s cílem sledovat vliv použitých ligandů na strukturu a magnetické vlastnosti látek. Bylo připraveno 16 koordinačních sloučenin, z nichž 10 nebylo dříve publikováno. Byly také připraveny zcela nové strukturní typy potenciálních molekulových magnetů. Prvními jsou komplexy s karboxylátovými ligandy, které různou mírou koordinace ovlivňují koordinační polyedr a tím i magnetickou anizotropii. Druhými jsou komplexy s chromoforem $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$, které vykazují velkou magnetickou anizotropii.

Klíčová slova: komplexy Co^{II} , magnetická anizotropie, jednomolekulové magnety, magnetostrukturní korelace

Abstract

This diploma thesis is focused on structural and magnetic properties of tetracoordinated Co(II) complexes. Three groups of compounds with different chromophore were studied: $\{\text{Co}(\text{N}/\text{P})_2\text{X}_2\}$, $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ or $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$. The main goal was to investigate the influence of ligands on structural and magnetic properties of the compound. From the group of 16 herein studied coordination compounds, 10 have not been reported before. Additionally, new structural types of single molecule magnets were prepared and characterized. First, it was the group of complexes with carboxylate ligands which due to the variability of their coordination modes significantly influence the geometry of the coordination polyhedron as well as the resulting magnetic anisotropy. Secondly, we describe the complexes with $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ chromophore, which possess large and axial magnetic anisotropy.

Key words: Cobalt(II) complexes, magnetic anisotropy, single-molecule magnets, magneto-structural correlation

Obsah

1. Úvod.....	4
2. Teoretická část.....	6
2.1. Magnetismus	6
2.2. Druhy magnetických materiálů	7
2.2.1. Diamagnetismus	7
2.2.2. Paramagnetismus.....	7
2.2.3. Feromagnetismus	9
2.2.4. Další typy magnetik	9
2.3. Jednomolekulové magnety	10
3. Současný stav problematiky	13
3.1. Jednoiontové molekulové magnety	13
3.1.1. Jednoiontové komplexy kobaltu.....	14
4. Instrumentace	22
4.1. Rentgenová difrakční analýza	22
4.2. SQUID magnetometr.....	22
4.3. VSM vibrační magnetometr	23
4.4. Způsob měření magnetických dat	24
5. Výsledky a diskuze.....	26
5.1. Cíle práce.....	26
5.2. Kobaltnaté komplexy s chromoforem $\{\text{Co}(\text{N/P})_2\text{X}_2\}$	26
5.2.1. Syntéza	29
5.2.2. Strukturní charakteristika	30
5.2.3. Magnetické vlastnosti.....	32
5.3. Kobaltnaté komplexy s chromoforem $\{\text{CoS}_4\}$ a $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$	39
5.3.1. Syntéza	40
5.3.2. Magnetická data	42
5.4. Kobaltnaté komplexy s chromoforem $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$	44
5.4.1. Syntéza	45
5.4.2. Strukturní charakteristika	47
5.4.3. Magnetická data	52
6. Závěr.....	56
7. Odkazy	58
8. Přílohy	62
8.1. Mřížkové parametry	62
8.2. Výpočty programu SHAPE 2.1	65

Seznam použitých zkratek

SMM – jednomolekulový magnet (*Single-molecule magnet*)

SIM – jednoiontový magnet (*Single-ion magnet*)

SCM – jednořetízkový magnet (*Single-chain magnet*)

μ_m – magnetický moment

e – elementární náboj

m_e – hmotnost elektronu

\hbar – redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

\vec{l} – vedlejší kvantové číslo

μ_B – Bohrov magneton ($\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$)

\vec{S} – spinový moment hybnosti atomu

\vec{L} – celkový moment hybnosti atomu

g_e – g-faktor pro volný elektron

\vec{M} – magnetizace

M_{mol} – molární magnetizace

V – objem

χ – magnetická susceptibilita

χ_{para} – magnetická susceptibilita korigovaná o diamagnetický příspěvek látky

\vec{B} – intenzita magnetického pole

C – Curieho konstanta

T – termodynamická teplota

N_A – Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

k_B – Boltzmanova konstanta ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

S – spin

θ – Weissova konstanta

J – celkový moment hybnosti elektronu

M_r – remanentní magnetizace

B_c – koercivní pole

τ – relaxační čas
 τ_m – délka měření
 ZFS – štěpení v nulovém poli (*zero-field splitting*)
 D – parametr axiálního štěpení v nulovém poli
 E – parametr rombického štěpení v nulovém poli
 M_S – projekce spinu S
 \hat{H}^{ZFS} – spinový Hamiltonián pro štěpení v nulovém poli
 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ – operátory projekce spinu do jednotlivých os
 U_{eff} – energetická bariéra překlopení spinu
 τ_0 – relaxační čas
 α_{Td} – ideální úhel tetraedru ($109,5^\circ$)
 SQUID – supravodivé kvantově interferenční zařízení (*Superconducting quantum interference device*)
 DC – stejnosměrné magnetické pole (*Direct current*)
 AC – střídavé magnetické pole (*Alternating current*)
 d – mezivrstevná vzdálenost v krystalu
 θ – úhel dopadu rentgenova záření
 λ – vlnová délka záření
 ϕ – kvantum magnetického toku
 VSM – vibrační magnetometr (*vibrating-sample magnetometer*)
 χ' – reálná složka magnetické susceptibility
 χ'' – imaginární složka magnetické susceptibility
 QTM – kvantové tunelování magnetizace (*quantum tunneling of magnetization*)
 z_j – parametr molekulového pole popisující magnetickou interakci
 HF-EPR – vysokofrekvenční elektronově paramagnetická rezonance (*high-frequency electron paramagnetic resonance*)

1. Úvod

Magnetické materiály jsou v dnešní době považovány za nezbytnou součást našich moderních technologií. Jsou využívány jako klíčové součásti v průmyslových a lékařských zařízeních. Hlavní aplikací je přeměna elektrické energie na mechanickou a naopak. Využití magnetů v informačních technologiích stále vzrůstá.¹

Kromě klasických magnetických materiálů, což jsou hlavně feromagnetické kovy a jejich oxidy a slitiny, se v posledních době intenzivně zkoumá i molekulový magnetismus. Molekulové magnety jsou většinou koordinační nebo organické sloučeniny. Tyto látky disponují oproti klasickým magnetům mnoha cennými vlastnostmi jako je biokompatibilita, optická aktivita nebo rozpustnost v organických rozpouštědlech.²

Tato práce se soustředí na odvětví jednomolekulových magnetů (SMMs z angl. *Single-molecule magnets*). Tyto látky vykazují pomalou relaxaci magnetizace výhradně molekulového původu. Samostatná molekula je tedy magnetem. Zmíněné revoluční vlastnosti by mohly být využity při konstrukci vysokohustotních paměťových médií,³ spintroniky⁴ nebo jako qubity pro kvantové počítače.⁵

Jednomolekulovými magnety jsou převážně koordinační sloučeniny s přechodnými nebo vnitřně přechodnými kovy jako centrálními atomy např. Fe^{II}, Fe^{III}, Ni^{II}, Co^{II}, Dy^{III}. Jednojaderné komplexy lanthanoidů a 3d kovů se nazývají jednoiontovými magnety (SIMs z angl. *Single-ion magnets*). Velký potenciál při výzkumu těchto látek mají tetrakoordinované komplexy kobaltu v oxidačním stavu II. Těmito látkami se zabývá i tato práce. Cílem této práce bylo:

1) Vypracovat literární rešerši týkající se štěpení v nulovém poli, magnetické anizotropie a jednomolekulového magnetismu u tetrakoordinovaných komplexů kobaltu v oxidačním stavu II.

2) Příprava kobaltnatých komplexů složení $[\text{Co}(\text{L1a})_2(\text{L1})_2]$, $[\text{Co}(\text{L2})(\text{L1})_2]$ a $\text{K}[\text{Co}(\text{L1a})(\text{L1})_3]$, kde L1 jsou monodentátní halogenido nebo pseudohalogenido ligandy, L1a jsou monodentátní, L2 bidentátní N/P/O/S-donorovové ligandy, (např. deriváty pyridinu a imidazolů, 1,1'-bis(dialkyl/aryl-fosfin)ferrocenů, thiomčovina atd.)

3) Podílet se na charakterizaci připravených sloučenin dostupnými analytickými metodami, měření a analýza jejich magnetických vlastností ve spolupráci s vedoucím práce a dalšími zaměstnanci katedry anorganické chemie.

4) Podílet se na interpretaci získaných výsledků s ohledem na strukturu připravených látek.

5) Výsledky budou zpracovány formou diplomové práce. Rozsah práce: 60-80 stran.

2. Teoretická část

2.1. Magnetismus

Nositeli magnetických vlastností na úrovni atomů jsou elektrony a jádra. Základní magnetické vlastnosti částice jsou charakterizovány veličinou zvanou magnetický moment μ_m . Elektronu v atomu s orbitálním momentem hybnosti $\hbar l$ odpovídá magnetický moment:

$$\vec{\mu}_m = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l} = \mu_B \vec{l} \quad (1)$$

kde e je elementární náboj, m_e je hmotnost elektronu, \hbar je redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J·s), \vec{l} je vedlejší kvantové číslo vyjadřující velikost orbitálního momentu hybnosti a μ_B je Bohrov magneton ($\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ J·T⁻¹). Jednotka je J·T⁻¹, obvykle se ale vyjadřuje v násobcích Bohrova magnetonu. Jiná je situace pro elektron se spinovým momentem hybnosti. V tom případě je magnetický moment roven:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|\hbar}{2m} \vec{s} = -g_e \mu_B \vec{s} \quad (2)$$

kde g_e je g-faktor pro volný elektron ($g_e \approx 2$). V případě popisu původu magnetismu na atomární úrovni sledujeme orbitální a spinový moment hybnosti a jejich vzájemné interakce. Celkový moment hybnosti atomu je dán:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (3)$$

Celkový součet momentů hybnosti v plně zaplněné slupce atomu je roven nule. Stejný vzorec se využívá pro spinový moment hybnosti. ¹

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (4)$$

Párové elektrony mají magnetický moment roven nule. Celkový magnetický moment částice je tedy dán pouze příspěvkem nepárových elektronů. Zavádí se veličina magnetizace:

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} \quad (5)$$

kde je hodnota magnetického momentu vztažena na objem látky. V tom případě mluvíme o magnetizaci objemové (jednotka A·m⁻¹), ale lze ji převést na magnetizaci molární (A·m²·mol⁻¹) či hmotnostní (A·m²·kg⁻¹). Pro charakterizaci chování látky v magnetickém poli byla zavedena veličina zvaná magnetická susceptibilita:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{B}} \quad (6)$$

která je definována jako změna magnetizace při změně intenzity magnetického pole. Dělíme ji opět na objemovou (bezrozměrná veličina), hmotnostní (jednotka $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) a molární ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Podle této veličiny dělíme magnetické materiály na základní druhy.

2.2. Druhy magnetických materiálů

2.2.1. Diamagnetismus

Obecně můžeme magnetické materiály podle jejich chování v nestacionárním magnetickém poli rozdělit do dvou velkých skupin, diamagnetik a paramagnetik. Pokud vložíme diamagnetikum do vnějšího magnetického pole B , dojde k jeho zeslabení, látka tedy bude z vnějšího pole vytlačována. Diamagnetická susceptibilita je nezávislá na velikosti vnějšího pole i na teplotě a její hodnota je menší než nula. Vzhledem k tomu, že i paramagnetické ionty mají vnitřní slupky plně obsazené spárovanými elektrony, přispívá u nich diamagnetická susceptibilita k celkové susceptibilitě. Diamagnetismus je tedy vlastností veškeré hmoty a vzniká interakcí párových elektronů s magnetickým polem. Diamagnetická susceptibilita je aditivní a pomocí Pascalových konstant, které jsou definovány pro jednotlivé ionty, ji lze snadno vypočítat.⁶

2.2.2. Paramagnetismus

Naopak pokud vložíme paramagnetikum do vnějšího magnetického pole B , dojde k jeho zesílení a látka bude do pole vtahována. Paramagnety jsou všechny látky obsahující nepárové elektrony. Hodnota magnetické susceptibility je kladná, při vyšších teplotách nezávislá na vnějším magnetickém poli, ale oproti diamagnetikům závislá na teplotě. Tuto závislost popisuje Curieho zákon:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (7)$$

kde C je Curieho konstanta. Curieho konstanta pro jednojaderné komplexy, kterými se zabývá i tato práce, se dá rozepsat takto:

$$C = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{3k_B} g^2 S(S + 1) \quad (8)$$

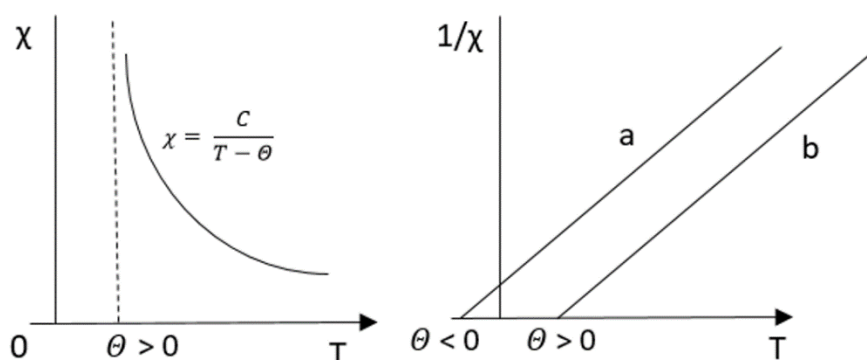
kde N_A je Avogadrova konstanta a μ_0 permeabilita vakua a k_B je Boltzmanova konstanta. Curieho zákon je však značně idealizovaný a pro popis reálných paramagnetů je třeba jej mírně modifikovat do podoby Curieho-Weissova zákona:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (9)$$

kde θ je Weissova konstanta, která může nabývat kladných i záporných hodnot. Podle jejího znaménka můžeme určit typ magnetické interakce. Pokud je záporná, jedná se o antiferomagnetickou interakci, pokud je kladná o feromagnetickou. Hodnota Weissovy konstanty se nejlépe získává z grafu χ^{-1} na T (**Obr. 1**), kde z rovnice přímky:

$$\frac{1}{\chi_{para}} = \frac{\theta}{C} - \frac{T}{C} \quad (10)$$

dopočítáme hodnotu Weissovi konstanty.



Obrázek 1: Curie Weissův zákon vlevo, vpravo jeho linearizovaná forma. Přímka **a** odpovídá záporné hodnotě Weissova parametru, přímka **b** kladnému.⁷

Pro ideální paramagnetika je závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli popsána Brillouinovou funkcí:

$$B = \frac{2J + 1}{2J} \coth\left(\frac{2J + 1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (11)$$

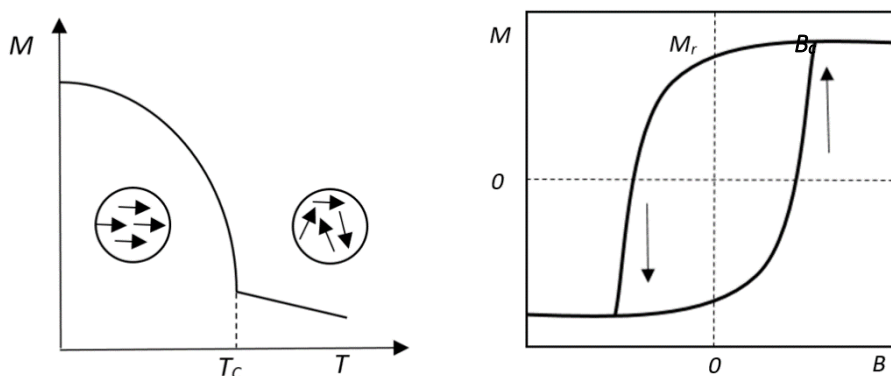
kde x je:

$$x = \frac{g\mu_B JB}{k_B T} \quad (12)$$

Mezi paramagnetické látky se řadí některé prvky např. Al, Ca, Mg nebo i sloučeniny např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3

2.2.3. Feromagnetismus

U feromagnetických látek jsou magnetické momenty v mikroskopických oblastech o velikosti $10^{-6} - 10^{-2} \text{ cm}^3$ seřazeny do jednoho směru. Těmto oblastem se říká magnetické domény. V případě, že látka není umístěna ve vnějším magnetickém poli, je celkový směr magnetických momentů jednotlivých domén náhodný a látka nevykazuje magnetické vlastnosti. Avšak ve vnějším magnetickém poli se vektory magnetizace orientují ve směru pole. Feromagnetické látky tedy výrazně zesilují vnější magnetické pole. V případě dosažení určité teploty dojde k rozpadu těchto struktur a látka se stane paramagnetem. Této teplotě se říká Curieho teplota. Feromagnetismus tedy na rozdíl od diamagnetismu a paramagnetismu není vlastností samostatných atomů či molekul ale látky, protože dochází k uspořádání magnetických momentů na dlouhou vzdálenost. Důležitou vlastností feromagnetů je také magnetická hystereze (**Obr. 2**). To znamená, že látka zachovává remanentní magnetizaci M_r i

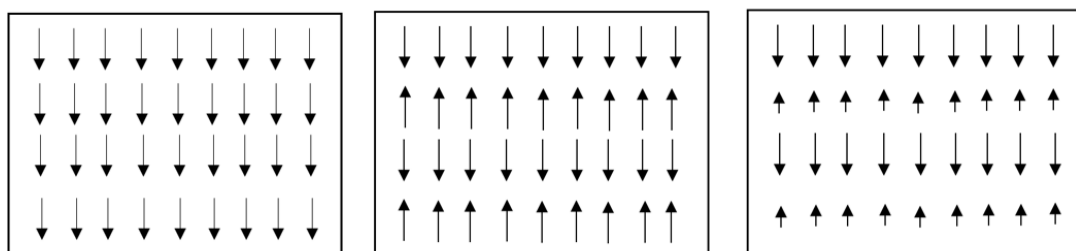


Obrázek 2: Teplotní závislost magnetizace feromagnetik (vlevo) a magnetická hystereze (vpravo), M_r je remanentní magnetizace, B_c je koercivní pole.⁷

při odstranění vnějšího magnetického pole. Pole, které obrací hodnotu magnetizace ze záporné na kladnou, se nazývá koercitivní B_c . Tato vlastnost je klíčová pro uchovávání informací na magnetických discích.⁷ Mezi feromagnetika řadíme mnohé kovy např. Fe, Co nebo Ni nebo různé sloučeniny přechodných kovů např. CrO_2 či MnBi

2.2.4. Další typy magnetik

Dalším typem magnetických materiálů jsou antiferomagnety. Obdobně jako feromagnety obsahují magnetické domény a mají magnetické momenty uspořádané na dlouhou vzdálenost, ovšem nikoliv souhlasně, ale protisměrně (**Obr. 3 uprostřed**). Po dosažení Neelovi teploty dojde ke ztrátě uspořádání a látka se stane paramagnetikem. Mezi antiferomagnety patří např. Cr, MnO, NiO nebo CoO.



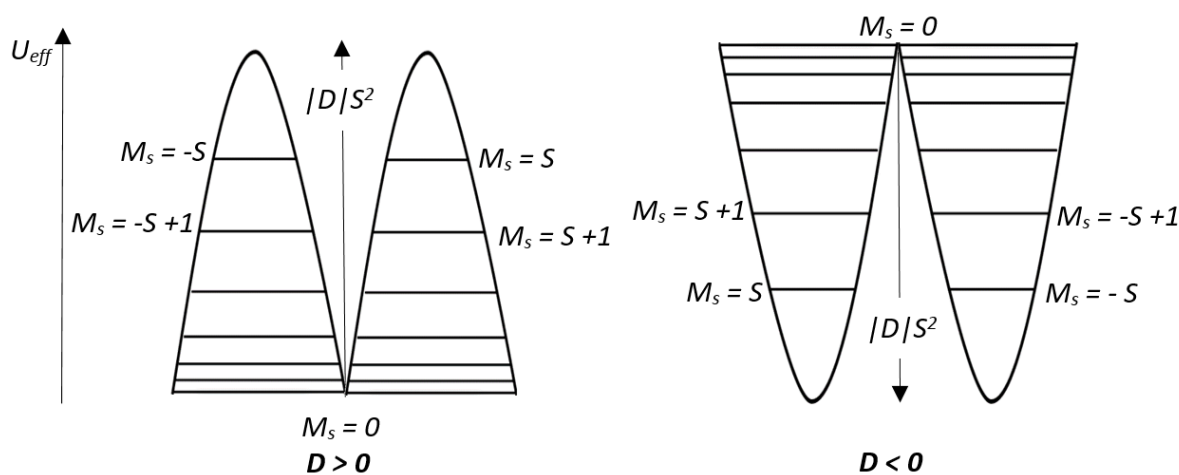
Obrázek 3: Typy uspořádání magnetických momentů ve feromagnetiku (vlevo) v antiferomagnetiku (uprostřed) a v ferimagnetiku (vpravo).

Ferimagnetika taktéž obsahují magnetické domény, ale mají částečně zkompenzované magnetické momenty ve strukturních jednotkách. Jejich velikost není však v opačných směrech stejná (**Obr. 3 vpravo**). Nejstarším známým ferimagnetem je magnetit (Fe_3O_4), dalšími jsou například $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.⁷

Odlíšnou formu magnetismu vykazují superparamagnety. Tento jev se objevuje u nanočástic feromagnetů a ferimagnetů. Tyto nanočástice obsahují pouze jedinou magnetickou doménu a mohou náhodně převracet směr jejich magnetizace. Průměrný čas jednoho převrácení se nazývá relaxační čas a značí se τ . Podle délky měření (τ_m) takového systému mohou nastat dva stavy. Pokud je $\tau_m \ll \tau$ jsou částice v dobře definovaném zablokovaném stavu. Pokud je ale $\tau \ll \tau_m$ nachází se systém v superparamagnetickém stavu a dokud není aplikováno vnější magnetické pole, je magnetizace nulová. V případě jeho aplikace reagují tyto částice podobně jako paramagnety, ale jejich susceptibilita bude výrazně vyšší.⁸

2.3. Jednomolekulové magnety

Jednomolekulové magnety (SMMs z angl. *Single-molecule magnets*) jsou molekuly,



Obrázek 4: Bariéra překlopení magnetizace pro $D < 0$ (vpravo) a pro $D > 0$ (vlevo).⁹

kteří vykazují pomalou relaxaci magnetizace výhradně molekulového původu. Jsou to superparamagnety u kterých se objevuje magnetická hystereze pod jejich blokovací teplotou.⁹ Tyto materiály jsou tedy magneticky bistabilní. Objevuje se u nich bariéra převrácení směru spinu z $+M_s$ na $-M_s$. Tento koncept nejlépe ilustruje „double-well“ diagram potenciální energie (**Obr. 4**), kde každý z vrcholů reprezentuje nejnižší energie $\pm M_s$. Energie, která odděluje tyto dvě minima, je dána vztahem:

$$U_{eff} = |D| \cdot S^2 \quad 13$$

pro celočíselný spin a vztahem:

$$U_{eff} = |D| \cdot \left(S - \frac{1}{4}\right)^2 \quad 14$$

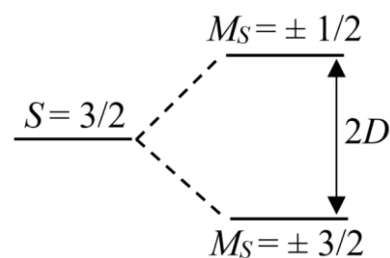
pro poločíslný spin, kde U_{eff} je energie bariéry překlopení spinu, S je spin v základním stavu a D parametr axiálního štěpení v nulovém poli.¹⁰ Štěpení v nulovém poli (ZFS z angl. *zero field splitting*) znamená odstranění mikrostavové degenerace u systémů se spinem $S > 1/2$ při absenci vnějšího magnetického pole. Vzniká v důsledku spin-spinové a spin-orbitální interakce a vytváří Kramersovi dublety (**Obr 5**). Parametr romboického štěpení v nulovém poli, označovaný E dále tyto dublety štěpí. Spinový Hamiltoniál pro štěpení v nulovém poli má tvar:

$$\hat{H}^{ZFS} = \left[D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right] \quad 15$$

přičemž:

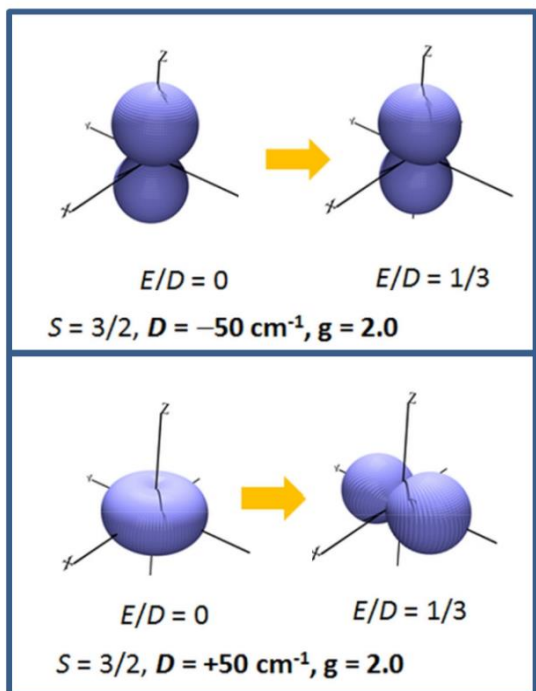
$$\hat{S}^2 = S(S + 1) \quad 16$$

Štěpení v nulovém magnetickém poli má za následek magnetickou anizotropii, která je jednou z klíčových vlastností pro jednomolekulové magnety.¹¹ Jde o preferované zarovnání magnetického momentu podél určitého směru. Porozumění ZFS je nezbytně nutné pro racionální design jednomolekulových magnetů. Velikost celkové energie bariéry U_{eff} nezávisí na znaménku parametru axiálního štěpení v nulovém poli D , proto se uvádí v absolutní hodnotě, všeobecným předpokladem ale je, že znaménko musí být negativní, jinak nevzniká v axiálním směru žádná energetická bariéra, kterou by bylo nutné překonat k inverzi magnetizace. Vyjímkou jsou nedávno objevené



Obrázek 5: Štěpení stavu $S = 3/2$ do jednotlivých M_s hladin indukované axiálním štěpením v nulovém poli.

jednomolekulové magnety, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace molekulového původu, ale hodnota parametru axiálního štěpení v nulovém poli D je kladná.¹² Důvodem je, že se objevují i jiné relaxační procesy pomalé magnetické relaxace než teplotně aktivované. Bylo také zjištěno, že také komplexy s rombicitou blízké ideální ($E/D \approx 1/3$) mohou být jednomolekulovými magnety i pokud je parametr D kladný. Pomalá relaxace magnetizace je způsobena vlivem rombicity na tvar výsledné magnetické anizotropie – při kladném parametru D a $E/D \approx 1/3$ je magnetická anizotropie defacto axiálního charakteru (**Obr. 6**).



Obrázek 6: 3D vizualizace molární magnetizace vypočítané pro $T = 2\text{ K}$ a $B = 3\text{ T}$ pro různé poměry E/D při záporném (nahore) a kladném (dole) parametru D .²⁵

Systém, kde je hodnota U_{eff} vyšší než termická energie systému ($k_B T$), nebude schopen náhodně reorientovat svůj magnetický moment, a tak zůstane v minimu potenční energie. Pokud je za těchto podmínek molekula zmagnetizována vnějším magnetickým polem, zachová zmagnetizování i po odstranění pole. Tato schopnost je výhradně vlastností samostatné molekuly a nesouvisí s mezimolekulovými interakcemi. Oproti klasickým magnetickým materiálům – feromagnetům není nutné, aby docházelo k vzájemné orientaci magnetických momentů molekul.

Tato podmínka je klíčová pro zásadní vlastnost jednomolekulových magnetů a tou je schopnost samostatné molekuly nést magnetickou informaci.

To umožňuje jejich potenční využití jako vysokohustotní paměťová média.¹³

Jednomolekulové magnety se dále dělí do dalších kategorií. Pokud komplex obsahuje pouze jeden paramagnetický ion, nazývá se jednoiontovým magnetem (SIM z angl. *Single-ion magnet*) a pokud je tvořený polymerním řetězcem komplexů nazývá se jednořetízkovým magnetem (SCM z angl. *Single-chain magnet*).

3. Současný stav problematiky

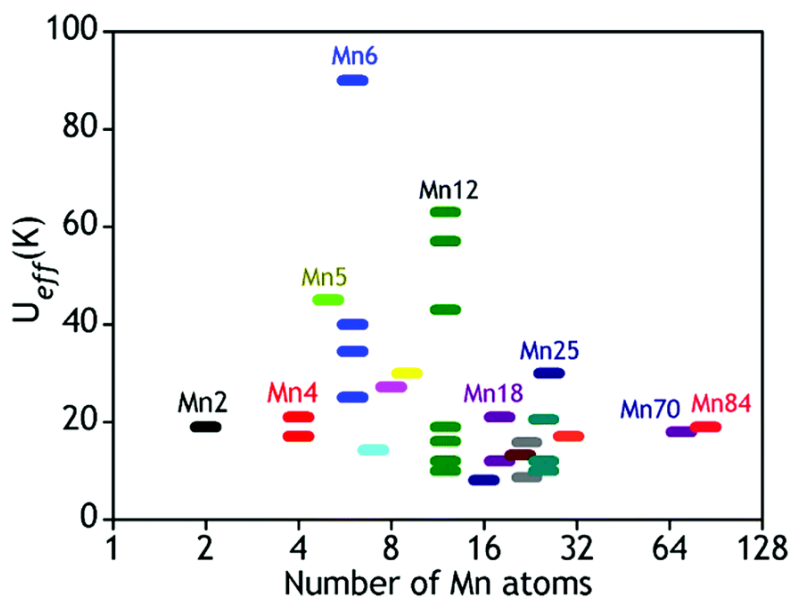
3.1. Jednoiontové molekulové magnety

V roce 1993 byl objeven první jednomolekulový magnet, již dříve publikovaný polynukleární komplex manganu o složení $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{AcOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se spinem v základním stavu $S = 10$ označovaný jako Mn_{12}ac .¹⁴ Právě díky tomu začal být vysoký spin vnímán jako důležitá prerekvizita pro tvorbu nových molekul s podobnými či lepšími magnetickými vlastnostmi. Vzrůstal počet publikovaných struktur velkých klastrů s co možná nejvyšším spinem v základním stavu. Do roku 2000 ohromně narostl počet publikovaných jednomolekulových magnetů, hlavně o polymetalické klastry s prvky jako Mn, Fe, Co a Ni a objevilo se i malé množství heterometalických sloučenin 3d-4f prvků.¹⁵ I přes tento rapidní nárůst publikovaných jednomolekulových magnetů se nepodařilo výrazně zvýšit energetickou bariéru U_{eff} (**Obr.**

7). Rekordní výsledek dosáhl v roce 2006 šestijaderný klastř Mn^{III} , kde hodnota U_{eff} dosahovala hodnoty 86,4 K.¹⁶ Problémem těchto látek je, že při velkém množství paramagnetických center není možné kontrolovat směr os magnetické anizotropie jednotlivých center, dochází k jejich vzájemnému negování a výsledná hodnota parametru D je pak zanedbatelně malá.^{17,18}

Velké množství paramagnetických center tedy může být kontraproduktivní k produkci velké celkové magnetické anizotropie klastru.

Proto se magnetochemie začala orientovat na molekuly pouze s jedním paramagnetickým iontem, ale s co největší magnetickou anizotropií, takzvané jednoiontové magnety (SIMs). Tyto látky jsou nejjednoduššími modelovými systémy pro porozumění fyziky spinu, magnetické anizotropie a relaxace v koordinačních sloučeninách. Studium a pochopení těchto vlastností by v budoucnu mohlo umožnit tvorbu vícejaderných klastrů s jak vysokým spinem v základním stavu, tak i s vysokou celkovou anizotropií.¹⁹

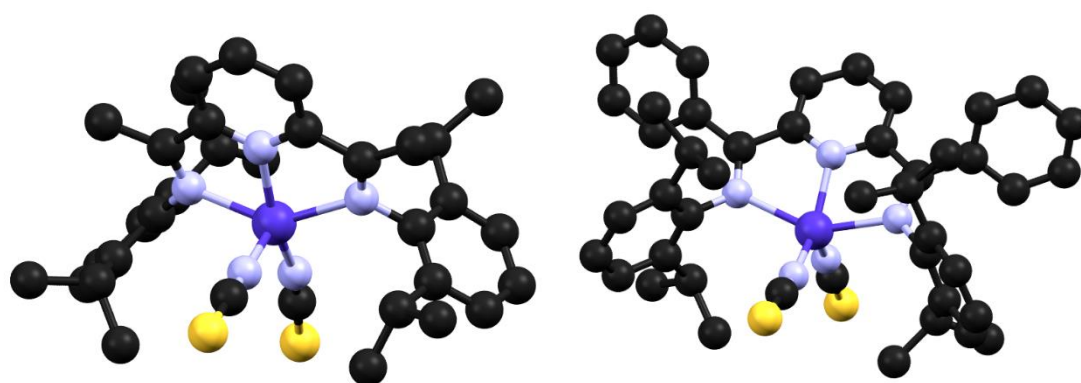


Obrázek 7: Graf velikosti energetické bariéry U_{eff} v závislosti na počtu atomů manganu v komplexu.⁶⁹

Prvními publikovanými jednoiontovými magnety byly v roce 2003 „doubledecker“ komplexy se strukturou $[TBA][Pc_2Ln]$ (Pc = ftalocyanin, Ln = Tb, Dy, TBA = tetrabutylamonium).²⁰ Ačkoliv se centrem výzkumu jednoiontových magnetů staly komplexy lanthanoidů, objevili se i komplexy 3d prvků. Průlom přišel v roce 2010 s jednojaderným komplexem železa $K[(tpa^{Mes})Fe^{II}]$ (H_3tpa^{Mes} = tris(5-mesityl-pyrrol-2-yl)metyl)amin), který měl parametr axiálního štěpení v nulovém poli $D = -39,6 \text{ cm}^{-1}$ a celkovou energetickou bariéru $U_{eff} = 158 \text{ cm}^{-1}$.²¹ Třída jednoiontových magnetů s 3d kovy se pak začala rozrůstat o komplexy Mn^{III} , Fe^{III} , Ni^I , Ni^{II} , Cr^{II} a také Co^{II} .²² Tato práce se dále věnuje jen posledně zmíněnému.

3.1.1. Jednoiontové komplexy kobaltu

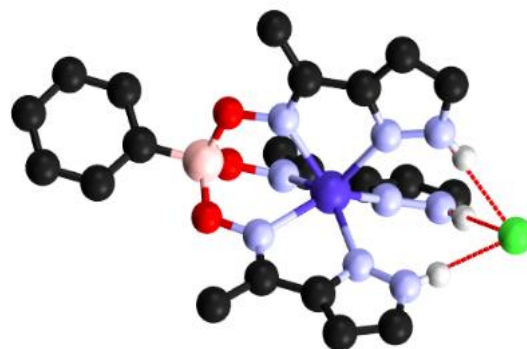
Právě koordinační sloučeniny kobaltu v oxidačním stavu II se ukázali jako skvělí kandidáti pro přípravu jednoiontových magnetů a jsou dnes nejvíce studovanými systémy v oblasti jednoiontových magnetů.⁹ Hlavním důvodem je ohromná variabilita jejich koordinačního polyedru, která výrazně ovlivňuje magnetickou anizotropii. Ta je v mnoha symetriích způsobena silnou spin-orbitální interakcí prvního řádu. Pomalá magnetická relaxace molekulového původu byla objevena u některých oktakoordinovaných²³ a heptakoordinovaných²⁴ a mnoha hexakoordinovaných,²⁵ pentakoordinovaných,²⁶ tetrakoordinovaných, trikoordinovaných²⁷ a dokonce i u dikoordinovaných²⁸ komplexů. I přes velký počet těchto SIMs je pro porozumění vztahu mezi strukturou a dynamickými magnetickými vlastnostmi těchto látek potřeba dalších komplexů a experimentálních dat.



Obrázek 8: První publikované molekulové magnety kobaltu ($[Co(epyr)(NCS)_2] \cdot CH_2Cl_2$ vlevo a $[Co(ppyr)(NCS)_2] \cdot thf$ vpravo).²⁹ Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), S (žlutá). Atomy vodíku a molekuly rozpouštědla nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Prvními jednoiontovými magnety kobaltu v oxidačním stavu II byly pentakoordinované komplexy kobaltu o složení $[\text{Co}(\text{epyr})(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, kde epyr je 2,6-bis{1-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]ethyl}pyridin a $[\text{Co}(\text{ppyr})(\text{NCS})_2] \cdot \text{thf}$, kde ppyr je [2,6-bis{1-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]benzyl}pyridin (**Obr. 8**). Parametr D pro první z nich je roven $-28,15 \text{ cm}^{-1}$, velikost bariéry $U_{\text{eff}} = 11,12 \text{ cm}^{-1}$ a relaxační čas je $\tau_0 = 3,6 \times 10^{-6} \text{ s}$. Pro druhý komplex je pak $D = -28,22 \text{ cm}^{-1}$, $U_{\text{eff}} = 16,68 \text{ cm}^{-1}$ a relaxační čas je $\tau_0 = 5,1 \times 10^{-7} \text{ s}$.²⁹

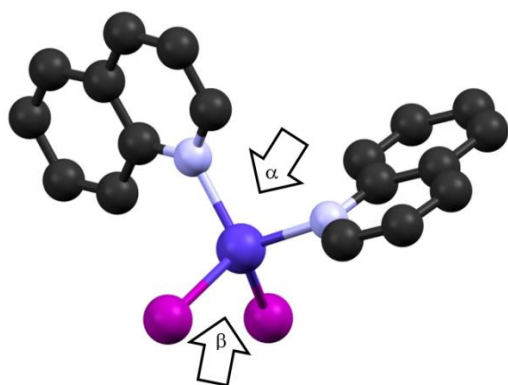
Nejvyšší publikovaná energetická bariéra ze skupiny hexakoordinovaných komplexů kobaltu se změnila u komplexu s klatrochelátovým ligandem o složení $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$, kde PzOxH je pyrazoloxim a $\text{PhB}(\text{OH})_2$ fenylborová kyselina (**Obr. 9**). Právě přítomnost vodíkovými vazbami navázaného atomu chlóru je zde zásadní pro pseudoklatrátové uspořádání komplexu. Bariéra převrácení magnetizace U_{eff} je 152 cm^{-1} .³⁰ Ovšem největší počet publikovaných jednoiontových magnetů patří jednoznačně do skupiny tetrakoordinovaných komplexů kobaltu v oxidačním stavu II,³¹ v jejichž studiu pokračuje i tato práce.



Obrázek 9: Hexakoordinovaný komplex kobaltu s dosud nejvyšší publikovanou bariérou U_{eff} $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$.³⁰ Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), O (červená), B (růžová), Cl (zelená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

První skupinou tetrakoordinovaných komplexů kobaltu (II), kterými se zabývá i tato práce jsou sloučeniny se složením $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{N/P}})_2(\text{L}^{\text{X}})_2]$ a $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{N/P}})(\text{L}^{\text{X}})_2]$, kde $\text{L}^{\text{N/P}}$ je monodentátní či bidentátní N, P ligand a $\text{L}^{\text{X}} =$ halogenidový nebo pseudohalogenidový ligand. Obvykle vykazují hodnoty parametru D od -14 do $+6 \text{ cm}^{-1}$.³¹ Pro tento typ komplexů byla nalezena magneto-strukturní korelace založená na úhlech koordinačního polyedru. Dává do vztahu úhly $\text{L}^{\text{N/P}}(1) - \text{Co} - \text{L}^{\text{N/P}}(2)$, který značíme α a $\text{L}^{\text{X}}(1) - \text{Co} - \text{L}^{\text{X}}(2)$, který značíme β s parametrem magnetické anizotropie D . Definuje strukturální parametr δ :

$$\delta = 2 \cdot \alpha_{\tau d} - (\alpha + \beta) \quad (17)$$



Obrázek 10: Tetrakoordinovaný komplex $[Co(qui)_2I_2]$ ³⁸ s vyznačenými úhly α a β jako příklad sloučenin se složením $[Co^{II}(L^{N/P})_2(L^X)_2]$. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), I (fialová). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

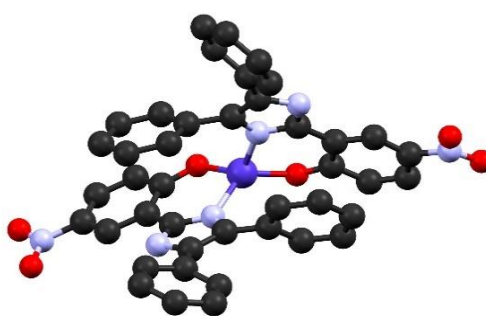
kde α_{Td} je úhel ideálního tetraedru $109,5^\circ$. Čím negativnější vychází parametr δ , tím negativnější je parametr axiálního štěpení D a naopak (**Obr. 10**).³² Ze vzorce je patrné, že čím větší budou úhly α a β , tím negativnější bude parametr δ a tím negativnější by měl být i parametr D . Proto je cílem syntetické chemie maximalizovat úhly v koordinačním polyedru. Jednou z cest je použití objemných, stericky náročných ligandů. Bylo syntetizováno a strukturně i magneticky charakterizováno již velké množství komplexů tohoto strukturního typu. Níže jsou uvedeny i s hodnotami parametru D a δ (**Tab. 1**).

Tabulka 1: Vybrané magnetické a strukturální parametry komplexů $[Co^{II}(L^{N/P})_2(L^X)_2]$ a $[Co^{II}(L^{N/P})(L^X)_2]$.

Sloučenina ^a	D (cm^{-1})	E/D	U_{eff} (K)	τ_0 (s)	α (°)	β (°)	δ (°)	Ref.
$[Co(CH_3-im)_2(NCS)_2]$	-13,5	0,33	33,5	$2,1 \times 10^{-9}$	110,6	117,9	-9,5	31
$[Co(qu)_2(NCS)_2]$	+6,2	0,00	-	-	104,5	108,3	+6,2	32
$[Co(qu)_2Cl_2]$	-5,2	0,00	-	-	107,2	113,4	-1,6	32
$[Co(qu)_2I_2]$	+9,2	0,00	-	-	101,8	109,7	+7,5	32
$[Co(pic)_2Cl_2]$	-5,3	0,00	-	-	107,4	121,4	-9,8	32
$[Co(PPh_3)_2Cl_2]$	-16,2	0,96	37,1	$1,2 \times 10^{-9}$	115,9	117,1	-14	33,34
$[Co(PPh_3)_2Br_2]$	-13,0	0,00	37,3	$9,4 \times 10^{-11}$	117,4	115,2	-13,6	35
$[Co(PPh_3)_2I_2]$	-36,9	0,00	30,6	$4,7 \times 10^{-11}$	108,3	111,4	-0,7	36
$[Co(PPh_3)_2(NCS)_2]$	-9,4	0,00	-	-	113,4	114,3	-8,7	37
$[Co(menim)_2Cl_2]$	+11,4	0,01	-	-	102,4	111,0	+5,6	38
$[Co(apyr)_2Cl_2]$	-10,0	0,24	-	-	114,5	110,4	-5,9	38
$[Co(bzi)_2Cl_2]$	+2,2	0,22	-	-	106,2	112,0	+0,8	38
$[Co(im)_2(NCS)_2]$	+5,7	0,05	-	-	105,3	111,2	+2,5	38
$[Co(bzi)_2(NCS)_2]$	-10,1	0,00	21,4	$1,2 \times 10^{-8}$	115,7	109,6	-6,3	39
$[Co(biq)Cl_2]$	+10,5	0,00	42,6	$1,9 \times 10^{-10}$	81,7	117,4	+19,9	40
$[Co(biq)Br_2]$	+12,5	0,00	39,6	$1,2 \times 10^{-10}$	81,9	117,9	+19,2	40
$[Co(biq)I_2]$	+10,3	0,00	57,0	$3,2 \times 10^{-13}$	81,9	118,3	+18,8	40
$[Co(dmph)Br_2]$	+11,7	0,00	22,8	$3,7 \times 10^{-10}$	83,1	115,9	+20,0	41
$[Co(bcp)Cl_2]$	-6,6	0,00	47,8	$1,3 \times 10^{-11}$	81,6	120,0	+17,4	42
$[Co(bcp)Br_2]$	-6,7	0,00	-	-	81,9	120,8	+16,3	42
$[Co(bcp)I_2]$	-7,0	0,00	-	-	82,1	121,7	+15,2	42

^a CH₃-im = N-metylimidazol, qu = chinolin, pic = γ -pikolin, PPh₃ = trifenylfosfin, menim = dimethylnitroimidazol, apyr = aminopyrimidin, bzi = benzimidazol, im = imidazol, biq = 2,2'-bichinolin, dmph = 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolin a bcp = batokuproin.

Dalším strukturním typem jednoiontových tetrakoordinovaných molekulových magnetů kobaltu (II) jsou komplexy s chromoforem $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$. Prvními publikovanými komplexy tohoto strukturního typu, u kterých se pozorovala pomalá relaxace magnetizace, byly komplexy založené na ligandu 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)fenolu a jeho derivátech. Pomocí programu SHAPE 2.1⁴³ bylo zjištěno, že komplex $[\text{Co}(\text{pip})_2]$, kde pip je 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)fenol, má velmi deformovanou tetraedrickou geometrii, která se blíží k tvaru zvanému v angl. jazyce seesaw (houpačka, symetrie ve tvaru C_{2v}). Velikost úhlu O-Co-O je $105,6^\circ$ a úhlu N-Co-N $109,3^\circ$. Tato deformace vede ke značné spin-orbitální interakci, která má za následek velkou magnetickou anizotropii $D = -41 \text{ cm}^{-1}$. Velikost energetické bariéry převrácení magnetizace získané z měření ac susceptibility je $U_{\text{eff}} = 49 \text{ K}$ a relaxační čas $\tau_0 = 7,5 \times 10^{-8} \text{ s}$. U analogického komplexu, kde jsou fenolová jádra substituována nitroskupinou, o složení $[\text{Co}(\text{pinp})_2]$, kde pinp je 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)-4-nitrofenol,



(**Obr. 11**) se taktéž objevuje velká záporná magnetická anizotropie $D = -35 \text{ cm}^{-1}$. Ta opět koresponduje s velkou deformací tetraedrického polyedru. Velikost úhlu O-Co-O je $114,27^\circ$ a N-Co-N $103,3^\circ$. Velikost energetické bariéry je o něco nižší, $U_{\text{eff}} = 42 \text{ K}$ a relaxační čas $\tau_0 = 1,4 \times 10^{-7} \text{ s}$. Nutno podotknout, že obě sloučeniny jsou polem

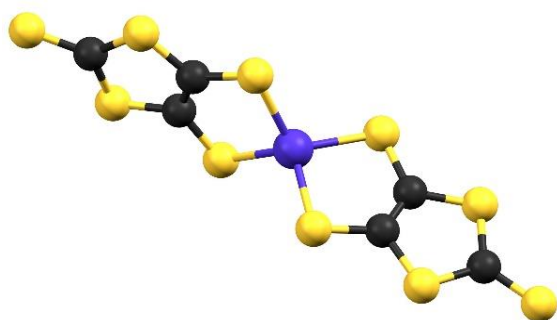
Obrázek 11: Tetrakoordinovaný komplex kobaltu $[\text{Co}(\text{pinp})_2]$ ⁴⁴ jako příklad sloučenin s chromoforem $\{\text{CoO}_2\text{N}_2\}$. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), O (červená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

indukované magnety. Jejich dynamické magnetické vlastnosti byly měřeny za malých stejnosměrných polí 400 a 1000 Oe. Magneticky charakterizován byl ještě analogický komplex, kde je fenolové jádro substituováno metoxyskupinou, $[\text{Co}(\text{pimep})_2]$, kde pimep je 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)-6-metoxyfenol. Ten ale při měření ac susceptibility neposkytl žádnou odezvu ani při aplikaci malého statického magnetického pole.⁴⁴

Na tuto práci navázali podobné komplexy o složení $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Br}})_2]$, kde HL^{Br} je 1-[N-(4-bromofenyl)karboximidoyl]naftalen-2-ol a $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$, kde HL^{Ph} je 1-[N-(2-fenylfenyl)karboximidoyl]naftalen-2-ol. V obou případech měření ukázalo relativně velký a záporný parametr štěpení v nulovém poli. U komplexu $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Br}})_2]$ byl parametr $D = -36,7 \text{ cm}^{-1}$ a u komplexu $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ $D = -39,8 \text{ cm}^{-1}$. Z měření ac susceptibility při 400 Oe byly získány údaje o velikosti energetické bariéry převrácení magnetizace a relaxační čas. Pro

komplex $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Br}})_2]$ je $U_{\text{eff}} = 36 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 5,6 \times 10^{-10} \text{ s}$ a pro komplex $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ $U_{\text{eff}} = 43 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 8,4 \times 10^{-10} \text{ s}$.⁴⁵ Do této kategorie také řadíme polem indukovaný jednoiontový magnet $[\text{Co}(\text{hpbdti})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (hpbdti = 2-(2-hydroxyfenyl)-4,5-bis(2,5-dimetyl(3-thienyl))-1H-imidazol]. Z měření ac susceptibility při 600 Oe byla zjištěna velikost energetické bariéry $U_{\text{eff}} = 39,4 \text{ cm}^{-1}$ a relaxační čas $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-8} \text{ s}$.⁴⁶

Další kategorii tvoří jednoiontové molekulové magnety s chromoforem $\{\text{CoS}_4\}$, případně $\{\text{CoSe}_4\}$ a $\{\text{CoTe}_4\}$. V této skupině bylo publikováno několik jednomolekulových magnetů v nulovém vnějším magnetickém poli (*zero-field magnets*). Těch bylo pro komplexy kobaltu publikováno k tomuto datu teprve 8. Tyto komplexy se taktéž vyznačují ohromnou, zápornou hodnotou magnetické anizotropie, ale s ní nekorespondující nízkou hodnotou U_{eff} . Prvním z nich je série komplexů $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$, kde HSPH je benzenthiool a Ph_4P^+ je tetrafenylfosfonium, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SePh})_4]$, kde HSePh je benzenseleol. Pro komplex se sírou byla určena hodnota parametru $D = -70 \text{ cm}^{-1}$ a hodnota U_{eff} získaná z měření ac susceptibility má hodnota pouze 21 cm^{-1} a relaxační čas $\tau_0 1,0 \times 10^{-7} \text{ s}$. Pro komplex se selenem je hodnota parametru D ještě zápornější dokonce -83 cm^{-1} a velikost bariéry U_{eff} pouze 19 cm^{-1} . Relaxační čas je $3,0 \times 10^{-6} \text{ s}$.⁴⁷ Do této série patří také analog těchto komplexů s kyslíkem: $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{OPh})_4] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$, kde je hodnota parametru $D = -11,1 \text{ cm}^{-1}$. Z této série je patrné, že magnetická anizotropie pro tento typ komplexů vzrůstá s těžším donorovým atomem.

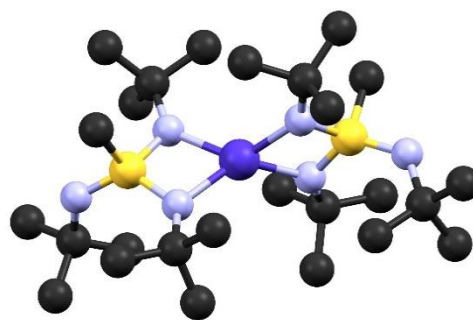


Obrázek 12: Tetrakoordinovaný komplex kobaltu $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$ ⁴⁸ jako příklad komplexů s chromoforem $\{\text{CoS}_4\}$. Barevný kód: Co (tmavě modrá), S (žlutá), C (černá). Molekuly PPh_4 a atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Dalším komplexem v této sérii je $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$, kde $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$ je 4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-thion dianion) (**Obr. 12**). Ten vykazuje ještě vyšší zápornou magnetickou anizotropii. Hodnota parametru dokonce je -161 cm^{-1} . Velikost U_{eff} zjištěná z měření ac susceptibility je však opět vzhledem k parametru D relativně nízká pouhých $33,9 \text{ cm}^{-1}$ a relaxační čas τ_0 je $4,5 \times 10^{-6} \text{ s}$.⁴⁸ Nutno podotknout, že i tento komplex je SMM v nulovém vnějším magnetickém poli.

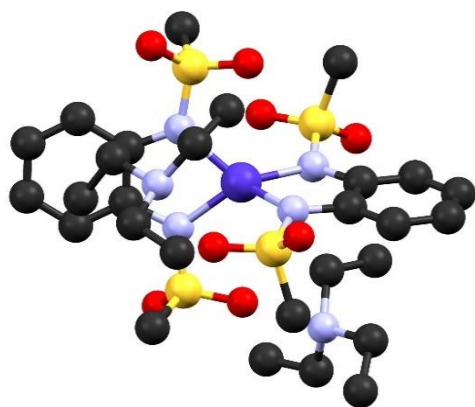
Komplexy s koordinačním chromoforem $\{\text{CoN}_4\}$ tvoří další skupinu jednoiontových molekulových magnetů kobaltu. Prvním zástupcem této kategorie je komplex

[Co{(NtBu)₃SMe}₂], kde (NtBu)₃SMe je N,N',N''-tri-tert-butylmethansulfonodiimidamid (Obr. 13). Použitím stericky náročného ligandu se podařilo dosáhnout ohromné deformace koordinačního polyedru, kde úhly koordinačního polyedru jsou N1-Co-N3 134,56° a N2-Co-N4 130,25°. Pomocí programu SHAPE 2.1 se zjistilo, že se jedná geometrii na pomezí tetraedru a seesaw (houpačky). Komplex vykazuje velkou magnetickou anizotropii, parametr $D = -58 \text{ cm}^{-1}$. Hodnota U_{eff} je 75 cm^{-1} a $\tau_0 2,64 \times 10^{-8} \text{ s}$.⁴⁹ Dalším zajímavým zástupcem této skupiny je komplex [Co(dmbpy)₂](ClO₄)₂, kde dmbpy = 6,6'-dimetyl-2,2'-bipyridin. Koordinací molekuly vody snadno přechází na pentakoordinovaný komplex o složení [Co(dmbpy)₂(H₂O)](ClO₄)₂, který pomalou relaxací magnetizace nevykazuje. Tato sloučenina tedy nabízí možnost přepínání magnetických vlastností molekuly koordinací molekuly rozpouštědla.⁵⁰



Obrázek 13: Tetrakoordinovaný komplex kobaltu o složení [Co{(NtBu)₃SMe}₂]⁴⁹ jako příklad sloučenin s chromoforem {CoN4}. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), S (žlutá). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Zajímavou skupinou jsou tetrakoordinované sloučeniny, které ale mají v blízkém okolí centrálního atomu, na hranici délky koordinační vazby, další potenciální donorové atomy,



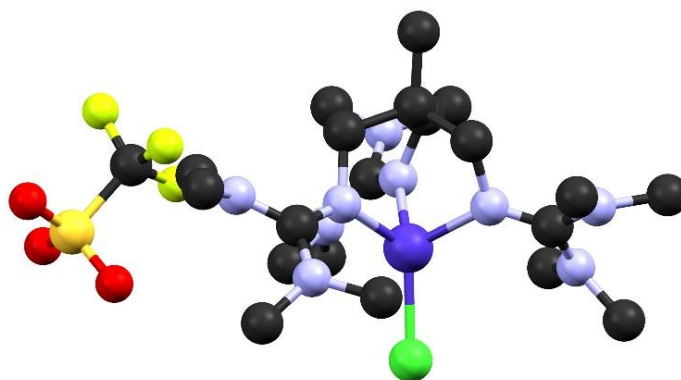
Obrázek 14: Tetrakoordinovaný komplex kobaltu o složení (HNEt₃)₂[Co(bmsab)₂].⁵² Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), O (červená), S (žlutá).

Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

kteří ovlivňují geometrii chromoforu a tím i magnetickou anizotropii komplexu. Mezi tuto skupinu lze řadit sérii koordinačních sloučenin se strukturou [Co(cyt)₂X₂], kde cyt = cytosin a X = Cl, NCS, NCO. Vzdálenosti atomu kyslíku od centrálního atomu jsou pro komplex [Co(cyt)₂Cl₂], $d(\text{Co} - \text{O}1) = 2,804(6) \text{ \AA}$ a $d(\text{Co} - \text{O}2) = 2,76(6) \text{ \AA}$. Pro druhé dva komplexy jsou vzdálenosti analogické. Hodnota parametru D je všechny tři komplexy záporná, ale relativně malá (od $-5,2 \text{ cm}^{-1}$ po $-7,4 \text{ cm}^{-1}$), která zapadá velikostí do skupiny komplexů [Co^{II}(L^{N/P})₂(L^X)₂] zmíněných výše.^{38,51} Diametrálně odlišná je situace u komplexu (HNEt₃)₂[Co(bmsab)₂], kde H₂bmsab je 1,2-

bis(metansulfonamido)benzen (**Obr. 14**), u které byl zjištěn velmi vysoký záporný parametr D , který je roven -115 cm^{-1} , což dalece přesahuje velikost parametru D ve skupině tetrakoordinovaných komplexů kobaltu. Pomocí programu SHAPE 2.1. se zjistilo, že se jedná o deformovanou tetraedrickou geometrii blížíci se až k seesaw geometrii a právě velká deformace je hlavní příčinou ohromné magnetické anizotropie komplexu. V blízké vzdálenosti od centrálního atomu se také nacházejí ještě čtyři další atomy kyslíku ve vzdálenostech okolo $3,1 \text{ \AA}$ a i tyto atomy ovlivňují koordinační polyedr komplexu a tak i magnetickou anizotropii. Velikost U_{eff} je 118 cm^{-1} a relaxační čas τ_0 je $3,89 \times 10^{-8} \text{ s}$.⁵²

Poslední zde zmiňovaný strukturní typ reprezentují komplexy s chromoforem $\{\text{CoN}_3\text{Cl}\}$ a s geometrií koordinačního polyedru blízkou C_{3v} symetrii. Jejich zástupcem je sloučenina $[(3G)\text{CoCl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, kde 3G je 1,1,1-tris-[2N-(1,1,3,3-tetrametylguanidino)metyl]etan, (**Obr. 15**). Je to první publikovaný komplex, u kterého byla pozorována pomalá relaxace magnetizace i když je parametr magnetické anizotropie kladný ($D = 12,7 \text{ cm}^{-1}$). Hodnota energetické bariéry převrácení magnetizace je $U_{eff} = 24 \text{ cm}^{-1}$ a relaxační čas $\tau_0 = 2,0 \times 10^{-10} \text{ s}$.¹²



Obrázek 15: Tetrakoordinovaný komplex kobaltu o složení $[(3G)\text{CoCl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$,¹² jako zástupce sloučenin s chromoforem $\{\text{CoN}_3\text{Cl}\}$. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), O (červená), S (oranžová), Cl (zelená), F (žlutá). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

4. Instrumentace

4.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD z angl. „*X-ray diffraction*“) je dnes jednou z nejdůležitějších metod strukturní analýzy proteinů a koordinačních sloučenin. Monokrystalová rentgenová difrakce umožňuje sestavení trojrozměrného modelu dané molekuly. Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s hmotou. V krystalech jsou stavební prvky (molekuly, atomy) pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru a po průchodu rentgenova záření dojde k jeho difrakci na jednotlivých rovinách v krystalu a následně dojde k interferenci některých paprsků. Interferující paprsky musí splňovat Braggovu podmínku:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 18$$

kde d je mezirvinná vzdálenost, θ úhel dopadu záření, λ vlnová délka použitého záření a n je libovolné celé číslo. Měřený krystal se tedy ozařuje z různých úhlů a detekované difraktované paprsky vytvoří tzv. difrakční obraz, ze kterého se potom matematicky získá trojrozměrný model základního stavebního prvku krystalu.



Obrázek 16: Monokrystalový difraktometr Oxford Diffraction Xcalibur 2.

U práškové difrakce je princip podobný, ale neměří se jeden monokrystal, ale velké množství různě orientovaných mikrokrystallků. Tato metoda tak poskytne pouze práškový záznam, což je závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu 2θ . Tento záznam je charakteristický pro danou molekulu a s pomocí knihovny spekter slouží k fázové identifikaci již známých látek.

Krystalové difrakce byly v této práci měřeny na přístroji Oxford Diffraction Xcalibur 2 (**Obr. 16**).

4.2. SQUID magnetometr

SQUID (z angl. *superconducting quantum interference device*, což v překladu znamená supravodivé kvantově interferenční zařízení) je vysoce citlivé zařízení na měření magnetického momentu v širokém rozsahu teplot (1,8 až 400 K) i polí (−7 až +7 T). Jeho základem jsou dva paralelně zapojené Josephsonovy spoje, což jsou izolační bariéry, které

elektrony mohou překonat díky jevu zvanému kvantové tunelování. Při měření se využívají dva typy detekce: DC mód (z angl. „*direct current*“) a RF mód (z angl. „*radio frequency*“).

DC mód využívá dvou Josephsonových spojů sestavených do supravodivé smyčky. Při absenci vnějšího magnetického pole je proud, který prochází spojem, v obou větvích stejný. V případě aplikace i malého statického pole na smyčku se objeví malý stínící proud, který generuje pole rušící vnější aplikované pole. Indukovaný proud má v obou větvích opačný směr. Jakmile pak překročí kritickou mez, smyčka se stane nevodivou a detekuje se napětí. Pokud je pak vnější pole dále zvyšováno tak, že přesáhne hodnotu poloviny kvanta magnetického proudění $\phi_0/2$, musí být magnetický tok ve smyčce celočíselným násobkem kvanta magnetického toku. V tom případě si SQUID energeticky preferuje místo stínění vnějšího magnetického pole odebrání celého kvanta magnetického toku ϕ . O tuto hodnotu zvýší svůj magnetický tok a proud ve smyčkách změni směr. Kritický proud tedy osciluje jako funkce vnějšího aplikovaného pole.

Při RF módu se využívá AC (z angl. „*alternating current*“) efektu Josepsonova spoje. Oproti DC módu využívá pouze jeden spoj. V systému je indukováno malé střídavé magnetické pole. Tím se ve vloženém vzorku generuje magnetický moment, který osciluje se stejnou frekvencí, ale je fázově posunutý. Tento oscilující moment pak indukuje proud, který je převeden na napětí a detekován. Je méně citlivý než DC SQUID, ale levnější.



Obrázek 17: SQUID magnetometer model XL-7.

Magnetické data byla v této práci měřena přístrojem SQUID magnetometer model XL-7

(Obr. 17).



Obrázek 18: Systém na měření fyzikálních vlastností PPMS Dynacool jehož součástí je i VSM.

4.3. VSM vibrační magnetometr

Další metodou na měření velmi nízkých magnetických polí je VSM (z angl. „*vibrating-sample magnetometer*“). Vzorek je zde vložen do homogenního magnetického pole a následně vzorek v tomto poli vibruje. Indukované napětí na cívce odpovídá magnetickému momentu.

Magnetická data v této práci byla měřena i na přístroji PPMS Dynacool (Obr. 18) jehož součástí je i VSM.

4.4. Způsob měření magnetických dat

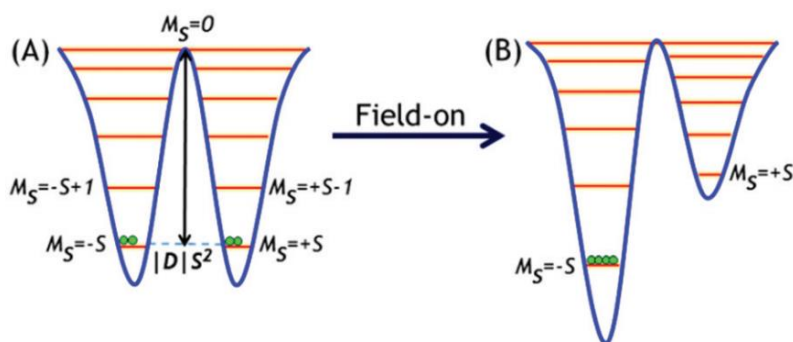
Klíčové vlastnosti jednomolekulových magnetů, jako je velikost axiálního a rombického štěpení v nulovém poli (D a E), velikost energetické bariéry (U_{eff}) nebo relaxační čas (τ_0), je možné zjistit měřením magnetických vlastností vzorku ve stejnosměrném (DC) a střídavém (AC) magnetickém poli. Ve stejnosměrném poli se měří teplotní závislost magnetického momentu μ , který se pak převádí na efektivní magnetický moment μ_{eff}/μ_B a také polová závislost molární magnetizace M_{mol} . Z těchto údajů je možné identifikovat a následně kvantifikovat důležitý jev pro molekulové magnety, štěpení v nulovém poli. To se zpravidla projevuje prudkým poklesem hodnoty magnetického momentu při nízkých teplotách. Tento pokles může být také způsoben antiferomagnetickými interakcemi, naopak feromagnetické interakce se projevují vzrůstem magnetického momentu při nízkých teplotách. Parametry štěpení v nulovém poli je také možné rozpoznat podle průběhu izotermálních polově závislých dat (magnetizace vs pole). Z těchto údajů se potom matematickým fitováním na spin Hamiltonián (rovnice 15) pomocí programu MATLAB v modulu EasySpin⁵³ dají určit hodnoty parametru D , E či g_{iso} . Další metodou zjištění těchto parametrů je například měření vzorku pomocí vysokofrekvenční elektronově paramagnetické rezonance (HF-EPR) při nízkých teplotách a vysokých polích a následné fitování získaných experimentálních dat.

Ve střídavém magnetickém poli se s měnícím magnetickým polem mění i odezva vzorku a může dojít k její zpoždění za magnetickým polem.⁵⁴ U látek s magnetickým uspořádáním jsou výsledkem měření dvě složky střídavé susceptibility, tj. fázová (reálná) χ' a mimofázová (imaginární) χ'' , která je důsledkem fázového zpoždění magnetizace. Hodnota imaginární susceptibility je nenulová a křivka teplotní závislosti vykazuje maximum. Jednomolekulové magnety kromě toho ještě vykazují frekvenční závislost těchto maxim. Data z těchto měření se následně vyhodnocují pomocí Arrheniova vztahu:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_{eff}}{kT}\right) \quad 19$$

kde τ je relaxační čas pro danou teplotu T , U_{eff} je velikost energetické bariéry a k je Boltzmannova konstanta. Z naměřených dat se vynese graf $\ln\tau$ na $1/T$ a skrz experimentální body se proloží křivka $y = a + bx$. Ze získaných parametrů se vypočítá hodnota faktoru τ_0 a velikost energetické bariéry U_{eff} .

Mnohdy se relaxace magnetizace projeví až po umístění vzorku do malého statického magnetického pole (o velikosti cca 0,1 T). U těchto látek se objevuje jev zvaný kvantové tunelování magnetizace (QTM z angl. quantum tunneling of magnetization).⁵⁵ Ten umožní obrácení spinu tunelováním z jednoho stavu do druhého. V případě silného tunelování může dojít k úplnému obejití energetické bariéry a při měření AC susceptibility nebude při sledování imaginární magnetické susceptibility pozorován žádný signál.⁵⁶ Při aplikaci malého statického magnetického pole dojde k rozdělení hladin, které znemožní kvantové tunelování (**Obr. 19**). Těmto látkám se potom říká polem indukované jednomolekulové magnety (field induced single-molecule magnets).



Obrázek 19: Diagram reprezentující magnetizaci v SMMs. Vlevo je systém bez vnějšího aplikovaného pole. Vpravo po jeho aplikaci.⁶⁹

5. Výsledky a diskuze

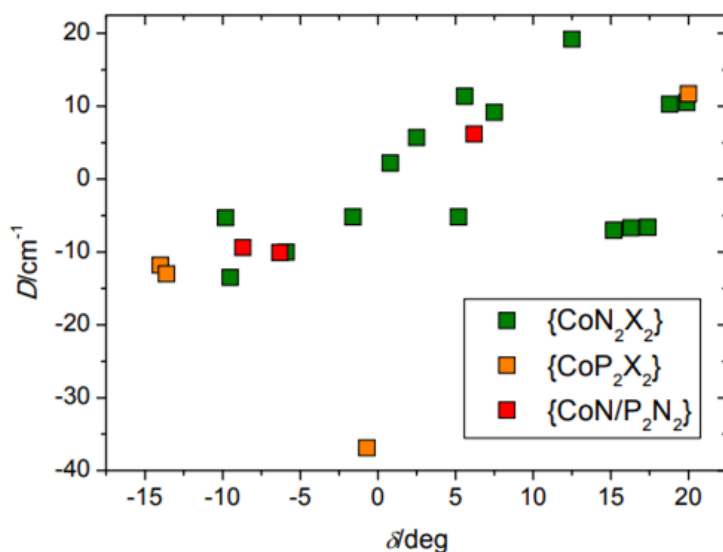
5.1. Cíle práce

Cílem této práce je připravit, strukturně a magneticky charakterizovat tetrakoordinové komplexy kobaltu v oxidačním stavu II s cílem porozumět vztahu mezi strukturou a magnetickými vlastnostmi, které by v budoucnu mohli otevřít cestu k racionálnímu designu vícejaderných komplexů přechodných či vnitřně přechodných prvků s požadovanými magnetickými vlastnostmi. S ohledem na změnu koordinační sféry pozorovat vliv na magnetické vlastnosti komplexů. Z těchto důvodů byly připraveny tři skupiny komplexů rozdělené podle typu chromoforu. Prvním typem jsou koordinační sloučeniny s chromoforem $\{\text{Co}(\text{N}/\text{P})_2\text{X}_2\}$, kde X je halogenidový anion. Další skupinu tvoří komplexy s chromoforem buď $\{\text{CoS}_4\}$ nebo $\{\text{CoN}_2\text{S}_4\}$ a do poslední skupiny jsou zařazeny koordinační sloučeniny s chromoforem $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$.

Komplexy byly charakterizovány elementární analýzou, monokrystalovou rentgenovou difrakcí a magnetické vlastnosti byly měřeny na SQUID magnetometru a pomocí VSM.

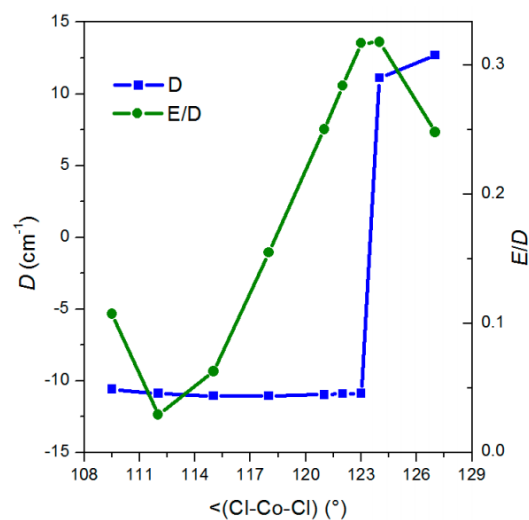
5.2. Kobaltnaté komplexy s chromoforem $\{\text{Co}(\text{N}/\text{P})_2\text{X}_2\}$

Komplexy s chromoforem $\{\text{Co}(\text{N}/\text{P})_2\text{X}_2\}$, byly již v dříve zkoumány s cílem zodpovědět otázku, co ovlivňuje jejich magnetickou anizotropii. Zatím se však z dostupných dat nepodařilo vytvořit obecně fungující korelaci mezi strukturou komplexů a jejich



Obrázek 20: Graf možné magneto-strukturního vztahu mezi δ a D pro tetrakoordinované Co^{II} komplexy. Hodnoty parametru D jsou získány z analýzy magnetických dat.³¹

magnetickými vlastnostmi. Jedním z návrhů je výše zmíněná korelace (rovnice 17) pro komplexy typu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{N/P}})(\text{L}^{\text{X}})_2]$, kde $\text{L}^{\text{N/P}}$ je bidentátní N-, či P-donorový ligand a L^{X} je halogenidový nebo pseudohalogenidový ligand, která dává do souvislosti parametr δ , který je závislý na velikosti úhlů v tetraedru, a parametr axiální magnetické anizotropie D . Čím větší je parametr δ , tím větší je i parametr D a obráceně.³² Ačkoliv je tato korelace ve značné shodě s experimentálními daty, byly objeveny látky, které tyto podmínky nespĺňují (**Obr. 20**), proto lze předpokládat, že tato korelace má ještě zjevné limitace. Navazující výzkum zkoumající vliv velikosti úhlu na parametry magnetické anizotropie výpočetní metodou CASSCF/NEVPT2 demonstroval, že změna úhlu $\text{L}^{\text{X}}\text{-Co-L}^{\text{X}}$ nemá žádný významný vliv na parametr axiálního štěpení v nulovém poli D , naopak se se změnou úhlu projevuje změna velikosti parametru rombického štěpení v nulovém poli E (**Obr. 21**). Změna úhlů v rozmezí od 109° po 123° nemá žádný výrazný vliv na parametr D . Zato v této oblasti dochází k výraznému nárůstu rambicity z $E/D = 0,03$ při 112° až k ideální rambicitě $E/D = 0,32$ při 124° , která je následně překročena a dochází k náhlé změně znaménka parametru D .



Obrázek 21: Efekt velikosti úhlu $\text{L}^{\text{X}} - \text{Co} - \text{L}^{\text{X}}$ na parametry štěpení v nulovém poli vypočítané metodou CASSCF/NEVPT2.³¹

Dalším faktorem, který ovlivňuje magnetickou anizotropii komplexů, může být užití těžších donorových atomů. V roce 2014 byly publikovány práce zkoumající magnetickou anizotropii u série komplexů $[\text{Co}(\text{EPh}_3)_2\text{X}_2]$, kde $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ a $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Z výsledků publikovaných v této práci je patrný velký nárůst magnetické anizotropie od komplexu s Cl po komplex s I (**Tab. 2**).^{36,57} Tedy čím těžší donorové atomy, tím větší magnetická

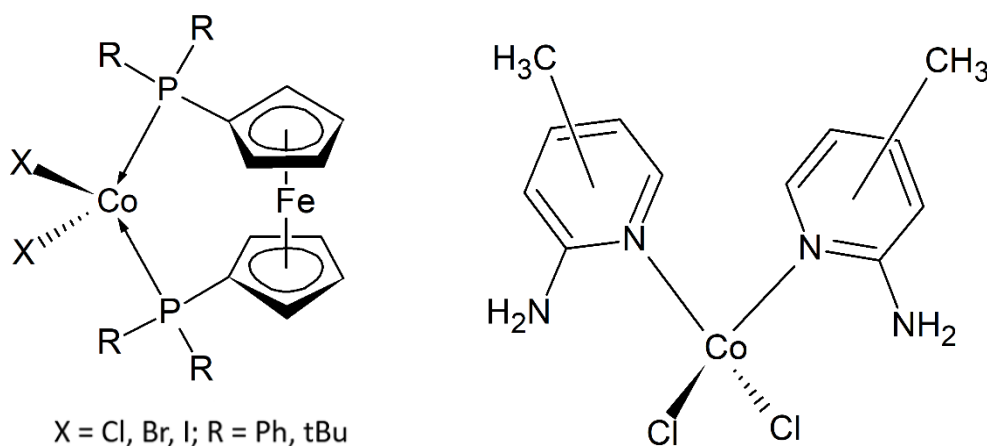
Tabulka 2: Velikost parametru axiálního štěpení D pro sérii komplexů $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$, kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Komplex	D [cm ⁻¹]
$[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	-11.6
$[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$	-12.5
$[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$	-36.9

anizotropie komplexů. Ovšem v žádných jiných pracích se tento trend nepotvrdil. Například u publikované série komplexů $[\text{Co}(\text{biq})\text{X}_2]$, kde biq = bichinolin a $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, je velikost parametru D pro komplex s Cl $10,5 \text{ cm}^{-1}$, pro komplex s Br $12,5 \text{ cm}^{-1}$ a s I $10,3 \text{ cm}^{-1}$.⁴⁰ V mé bakalářské práci jsem studoval komplexy o složení

[Co(phen)₂X₂], kde phen = fenantridin a X = Cl, Br, I. Velikost parametru *D* byla pro Cl–komplex 6,94 cm⁻¹ pro Br–komplex 5,93 cm⁻¹ a pro I–komplex 6,76 cm⁻¹.⁵⁸ Se změnou donorového atomu tedy nedochází k žádné výrazné změně magnetické anizotropie látek. Tato nesrovnalost mě vedla k dalšímu studiu komplexu [Co(PPh₃)₂I₂]. Bohužel se jej ani podle publikovaného návodu nepodařilo připravit, a proto byly z jeho struktury spočítány metodou CASSCF ZFS parametry a ty jsou ve velkém rozporu s publikovanými výsledky. Parametr *D* vyšel pouze -7,46 cm⁻¹ při rombicitě *E/D* = 0,15 oproti publikovaným -36,9 cm⁻¹.

V této části práce jsem studoval několik strukturních typů látek. Prvními jsou bidentátní P-donorové ligandy jako například různě substituované fosfinoferroceny (**Obr. 22 vlevo**). Také byly jako prekurzory pro sérii komplexů s různými 2-aminopikolinami a karboxylovými kyselinami připraveny komplexy o složení [Co(apik)₂Cl₂], kde apik jsou různé 2-aminopikoliny (**Obr. 22 vpravo**). Poslední skupinou jsou komplexy s C_{3v} symetrií s chromoforem {CoNCl₃}. I ty jsou zařazeny do této skupiny.



Obrázek 22: Strukturní typy připravovaných komplexů. Komplexy s různě substituovanými fosfinoferroceny (vlevo) a komplexy s různými 2-aminopikolinami (vpravo).

Ze skupiny P-donorových ligandů se podařilo připravit sérii komplexů s ligandem 1,1'-bis(difenylo)fosfinoferrocenem (**dppf**). Důvodem výhodnosti použití tohoto ligandu jsou jeho velikost a sterická náročnost, která způsobuje požadované zvětšení úhlu v koordinačním tetraedru, a také velká objemnost použitého diamagnetického metaloligandu, který způsobuje značné oddálení paramagnetických center v krystalové struktuře. S tímto ligandem byly připraveny tři komplexy typu [Co(dppf)X₂], kde X je Cl (**1a**), Br (**1b**) a I (**1c**). Struktura komplexu **1a** byla publikována již dříve.⁵⁹ U tohoto komplexu byly studovány převážně jeho katalytické vlastnosti, ale magnetismus tohoto komplexu ještě nikoliv.

Ligandy typu 2-aminopikolinů jsou monodentátní N-donorové ligandy, které byly využity z důvodu schopnosti vytvářet bohaté sítě nekovalentních interakcí (–NH₂ skupina, pyridinové kruhy) vedoucí k samospořádání (*self assembly*) propojených systémů SIMs. Jako prekurzory pro přípravu karboxylátových komplexů (kapitola 5.4) byly připraveny komplexy **2a** [Co(apyr)₂Cl₂], kde apyr je 2-aminopyridin, komplex **2b** [Co(a3pik)₂Cl₂], kde a3pik je 2-amino-3-pikolin, který byl již dříve připraven a publikován.⁶⁰ Nebyly u něj ještě studovány magnetické vlastnosti, i když by mohl přinést cenné poznatky pro vypracování funkční magneto-strukturní korelace. Dále byl připraven komplex **2c** [Co(a5pik)₂Cl₂], kde a5pik je 2-amino-5-pikolin.

Z poslední skupiny s C_{3v} symetrií koordinačního polyedru jsem připravil jeden komplex (Hpik)[Co(pik)Cl₃], kde pik je 4-pikolin značený zde jako **2d**. Další látky tohoto typu nebyly studované.

5.2.1. Syntéza

Vzhledem k citlivosti na vzdušnou vlhkost byly všechny komplexy **1a**, **1b** a **1c** připravovány v inertní atmosféře dusíku. V 10 ml methanolu se rozpustilo 0,5 mmol příslušného halogenidu kobaltnatého a následně se pomalu přikapával roztok 0,5 mmolu dppf v 25 ml dichlormetanu. Roztok v případě komplexu **1a** a **1b** změnil barvu na zelenou, v případě komplexu **1c** na hnědou a 20 minut se refluxoval při teplotě varu rozpouštědel. V roztoku se objevil tmavě zelený (komplex **1a** a **1b**) nebo hnědý (komplex **1c**) prášek. Ten byl odfiltrován za sníženého tlaku, promyt minimálním množstvím diethyletheru a dosušen v exikátoru. Filtrát byl následně ponechán krystalizaci pomalou difúzí diethyletheru. Takto připravená krystalická fáze byla dále studována.

Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex **1a** (složení: C₃₄H₂₈Cl₂CoFeP₂, M_w = 684,22 g/mol): C% = 59,45 (59,68); H% = 4,33 (4,12), pro komplex **1b** (složení: C₃₄H₂₈Br₂CoFeP₂, M_w = 773,12 g/mol): C% = 52,89 (52,82); H% = 3,47 (3,65); apro komplex **1c** (složení: C₃₄H₂₈I₂CoFeP₂, M_w = 867,12 g/mol): C% = 44,89 (47,09); H% = 2,82 (3,65). U komplexu **1c** dochází k odchýlkám způsobenými zřejmě jeho rozkladem.

Komplexy **2a**, **2b** a **2c** se připravovali následujícím způsobem. Ligand v množství 10 mmolu se rozpustil v 10 ml methanolu a smíchal s roztokem hexahydrátu chloridu kobaltnatého v 15 ml směsi methanol:dichlormethan (1:2) za vzniku tmavě modrého roztoku. Ten se nechal 90 minut refluxovat za teploty varu rozpouštědel pod zpětným chladičem. Vzniklý tmavě modrý krystalický prášek byl odfiltrován za sníženého tlaku, promyt

diethyletherem a vysušen. Krystalky byly získány rekrytalizací části vzniklého prášku v dichlormethanu po několika dnech izotermické krystalizace.

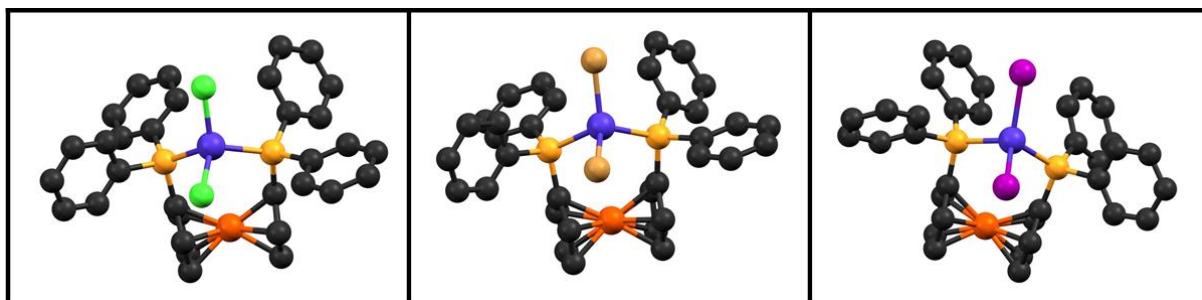
Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex **2a** (složení: $C_{10}H_{12}Cl_2CoN_4$, $M_w = 318,07$ g/mol): C% = 37,81 (37,76); N% = 17,26 (17,61); H% = 3,83 (3,80) pro komplex **2b** (složení: $C_{12}H_{16}Cl_2CoN_4$, $M_w = 346,12$ g/mol): C% = 41,68 (41,64); N% = 16,22 (16,19); H% = 4,66 (4,65) a pro komplex **2c** (složení: $C_{12}H_{16}Cl_2CoN_4$, $M_w = 346,12$ g/mol): C% = 41,68 (41,87); N% = 16,22 (16,31); H% = 4,66 (4,70).

Komplex **2d** byl připraven následujícím způsobem. Ligand 4-pikolin v množství 1 mmol byl rozpuštěn v 10 ml methanolu a do něj byl přikapán roztok 1 mmolu chloridu kobaltnatého v 5 mililitrech methanolu a roztok 1 mmol chloridu amonného také v 5 mililitrech methanolu. Vzniklý fialový roztok byl míchán půl hodiny při pokojové teplotě a následně přefiltrován. Po několika dnech se objevil fialový prášek.

Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex **2d** (složení: $C_{10}H_{12}Cl_3CoN_4$, $M_w = 353,52$ g/mol): C% = 33,73 (33,97), N% = 15,68 (15,85), H% = 3,76 (3,42).

5.2.2. Strukturní charakteristika

Všechny připravené komplexy byly charakterizovány elementární analýzou, a protože se podařilo připravit monokrystaly, byly komplexy **1b** a **1c** studovány i monokrystalovou rentgenovou difrakcí (struktura komplexu **1a** byla vyřešena již dříve⁵⁹ a byla převzata z CSD (Cambridge structural database⁶¹). U všech komplexů tvoří koordinační sféru dva atomy fosforu z ligandu 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu a dva halogenidové anionty (Cl^- , Br^- , I^-) (**Obr. 23**). Vazebné úhly ani vzdálenosti se s výjimkou vazeb mezi kobaltem a halogenidovým ligandem příliš nemění (**Tab. 3**). Hodnoty parametru δ se pohybují v malých záporných hodnotách, což by předpovídalo malé a záporné hodnoty parametru axiálního štěpení D . Další krystalografické údaje jsou uvedeny v příloze.



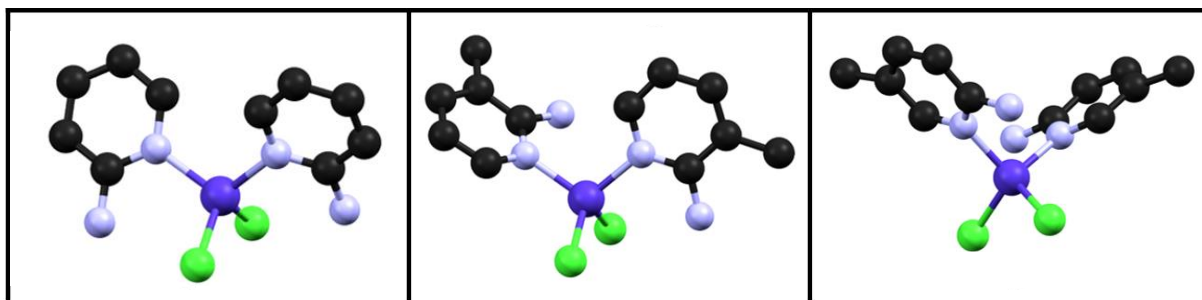
Obrázek 23: Krystalové struktury komplexů $[\text{Co}(\text{dppf})\text{X}_2]$. Komplex **1a**⁵⁹ vlevo, komplex **1b** uprostřed a komplex **1c** vpravo. Barevný kód: Co (tmavě modrá), P (žlutá), C (černá), Cl (zelená), Br (hnědá), I (fialová) a Fe (oranžová). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Tabulka 3: Vybrané hodnoty strukturálních parametrů komplexů **1a**, **1b** a **1c**. Vazebné vzdálenosti d jsou uvedeny v Angströmech (Å)

Komplex	(P-Co-P)[°]	(X-Co-X)[°]	$d(\text{Co-P})^a$	$d(\text{Co-X})^a$	δ°
1a	108,17(4)	116,14(4)	2,358	2,229	-5,31
1b	108,62(2)	114,88(2)	2,364	2,376	-4,50
1c	106,29(5)	116,84(3)	2,353	2,559	-4,13

Symbol ^a označuje průměrné hodnoty ze dvou vazebných délek.

Komplexy **2a** a **2c**, byly taktéž studovány i monokrystalovou difrakční analýzou (struktura komplexu **2b** byla již vyřešena dříve)⁶⁰ (**Obr 24**). Všechny mají koordinační sféru tvořenou dvěma dusíky z ligandů typu 2-aminopikolinových ligandů a dvěma atomy chlóru. U všech komplexů se jedná o deformovanou tetraedrickou geometrii s různou mírou deformace, která se projevuje hlavně v parametru δ . Ten je u komplexu **2a** záporný a velmi malý, zatímco u komplexu **2b** je kladný, ale taktéž velmi malý, což svědčí o malé deformaci tetraedru. Komplex **2c** vykazuje výrazně vyšší a kladný parametr δ , jedná se tedy o relativně



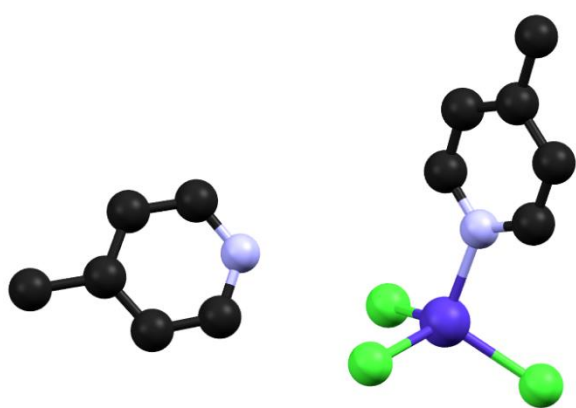
Obrázek 24: Krystalové struktury komplexů **2a** (vlevo) **2b**⁶⁰ (uprostřed) a **2c** (vpravo). Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), Cl (zelená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

velkou deformaci koordinačního polyedru. Vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny níže (**Tab. 4**). Další krystalografické údaje jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 4: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **2a**, **2b** a **2c**. Vazebné vzdálenosti d jsou uvedeny v Angströmech (Å)

Komplex	(N-Co-N)[°]	(Cl-Co-Cl)[°]	$d(\text{Co-N})^a$	$d(\text{Co-Cl})^a$	δ°
2a	110,6(2)	112,95(8)	2,037	2,261	-4,55
2b	106,6(1)	110,43(4)	2,036	2,247	1,97
2c	101,07(16)	104,50(6)	2,034	2,249	13,49

Symbol ^a označuje průměrné hodnoty ze dvou vazebných délek.



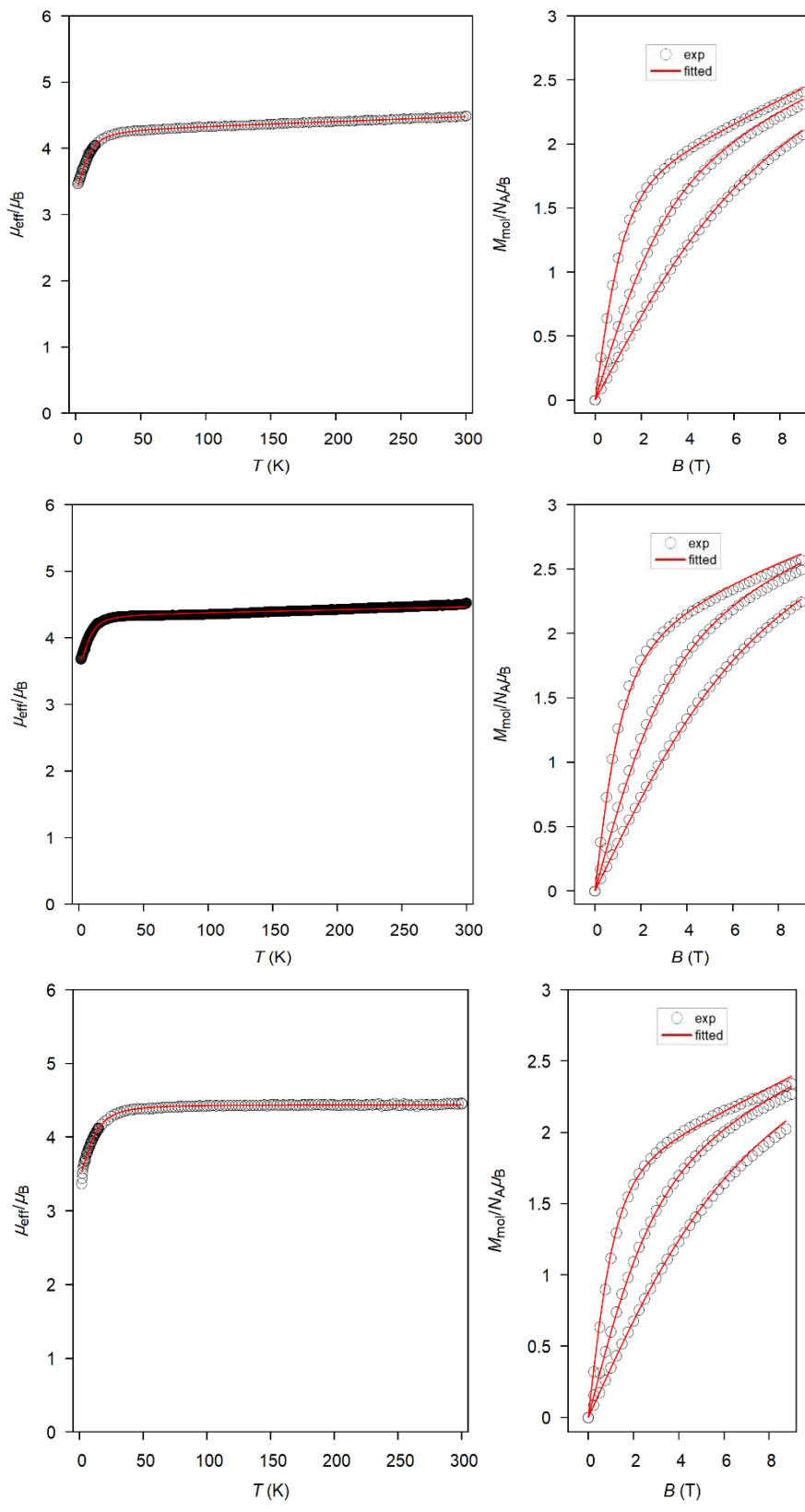
Obrázek 25: Krystalová struktura komplexů **2d**. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), Cl (zelená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Pomocí mokrytalové difrakční analýzy byla charakterizována i látka **2d** (**Obr. 25**). Strukturu je tvořena z komplexního aniontu s C_{3v} geometrií $[\text{Co}(\text{pik})\text{Cl}_3]^-$, kde je koordinační sféra tvořena jedním atomem dusíku z 4-pikolinu a třemi atomy chlóru. Jako kationt vystupuje Hpik^+ . Vzdálenost koordinujícího se atomu dusíku od kobaltu je $d(\text{N-Co}) = 2,034(3)$ Å a atomů chlóru průměrně $d(\text{Cl-Co}) = 2,266$ Å.

5.2.3. Magnetické vlastnosti

Pro tři komplexy (**1a**, **1b** a **1c**) byly měřeny magnetické vlastnosti jak ve stejnosměrném magnetickém poli (DC), tak i ve střídavém (AC). Velikost parametru axiálního a rombického štěpení v nulovém magnetickém poli (D a E) se pro komplex **1a** a **1b** zjišťovala analýzou HF-EPR spekter byla porovnána s hodnotami vypočtenými metodou CASSCF/NEVPT2 za použití výpočetního balíku ORCA 3.0.⁶²

Ve statickém magnetickém poli se měřila závislost velikosti magnetického momentu na teplotě a také závislost změny molární magnetizace na poli při různých teplotách (**Obr. 26**). V grafech tepelné závislosti efektivního magnetického momentu je u všech tří vzorků patrný prudký pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B při teplotě okolo 30 K. Tento pokles může být způsoben buď antiferomagnetickou interakcí nebo štěpením v nulovém poli. Ovšem vzhledem



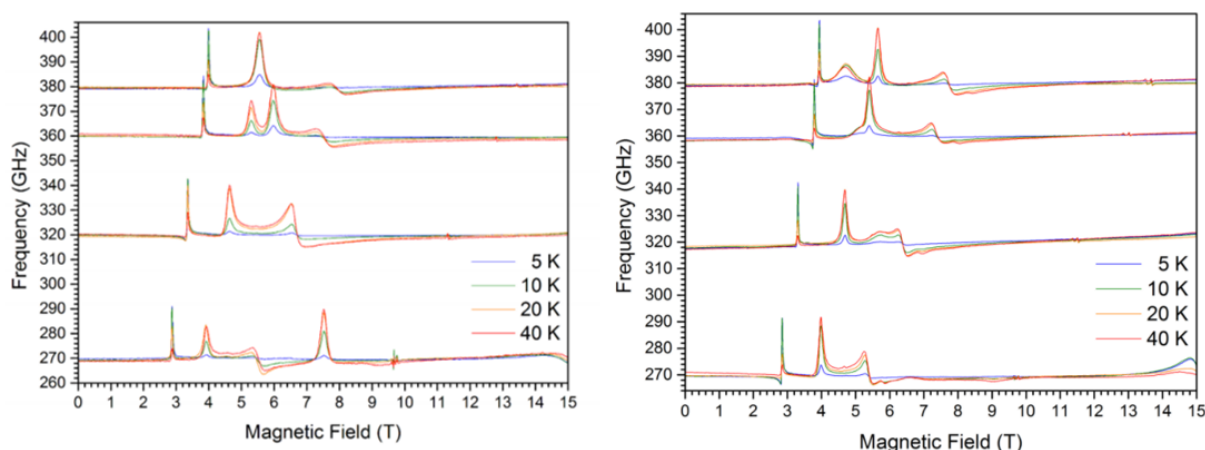
Obrázek 26: Závislost magnetického momentu na změně teplot (vlevo) a závislost změny magnetizace na změně pole při teplotách 2,5 a 10 K (vpravo) i s fity (červená čára) pro komplex **1a** (nahore), **1b** (uprostřed) a **1c** (dole).

k průběhu polové závislosti molární magnetizace M_{mol} lze silnější antiferomagnetickou interakci vyloučit. Z těchto údajů se následně v programu MATLAB v modulu EasySpin fitováním na spin Hamiltonián (rovnice 15) zjišťovaly hodnoty parametrů g_{iso} , D , E a z_j (Tab. 6), kde z_j je parametr molekulového pole a popisuje magnetickou interakci v krystalové mřížce.⁶³

Tabulka 6: Hodnoty parametrů g_{iso} , D , E/D a z_j získané nafitováním statických magnetických dat pro komplexy **1a**, **1b** a **1c**.

Komplex	1a	1b	1c
g_{iso}	2,20	2,24	2,29
D [cm^{-1}]	-11,00	-8,70	-13,97
E/D	0,00	0,24	0,00
z_j	-	0,10	-0,33

Velikost parametru D a rombicity E/D se určovali pro komplexy **1a** a **1b** i pomocí HF-EPR (Obr. 27) a pro komplexy **1a**, **1b** i **1c** se počítali výpočetní metodou CASSCF/NEVPT2. Naměřené HF-EPR spektra získaná měřením vzorku v magnetickém poli od 0 po 15 T při teplotách 5, 10, 20 a 40 K a při frekvencích 270, 320, 360 a 380 GHz potvrzují přítomnost nezanedbatelné axiální magnetické anizotropie. Metoda HF-EPR umožňuje nejpřesněji určit hodnotu parametrů štěpení v nulovém poli. Změřené i vypočítané údaje ve shodě poukazují na zápornou hodnotu parametru D a relativně malou rombicitu pro všechny komplexy (Tab. 7). Hodnota parametru D podle dostupných dat klesá s použitím těžších donorových atomů ($-12,00 \text{ cm}^{-1}$ pro Cl-komplex **1a** a $-11,20 \text{ cm}^{-1}$ pro Br-komplex) podle HF-EPR spekter. To



Obrázek 27: Teplotní závislost vzorku **1a** (vlevo) a vzorku **1b** (vpravo) měřené HF-EPR spektrometrií.⁷⁰

je podpořeno výpočty metodou CASSCF ($-13,2 \text{ cm}^{-1}$ pro Cl-komplex **1a** $-10,10 \text{ cm}^{-1}$ pro Br-komplex **1b** a $-7,44 \text{ cm}^{-1}$ pro I-komplex **1c**).

Tabulka 7: Hodnoty parametru D a E/D získané fitování HF-EPR spekter a CASSCF výpočty.

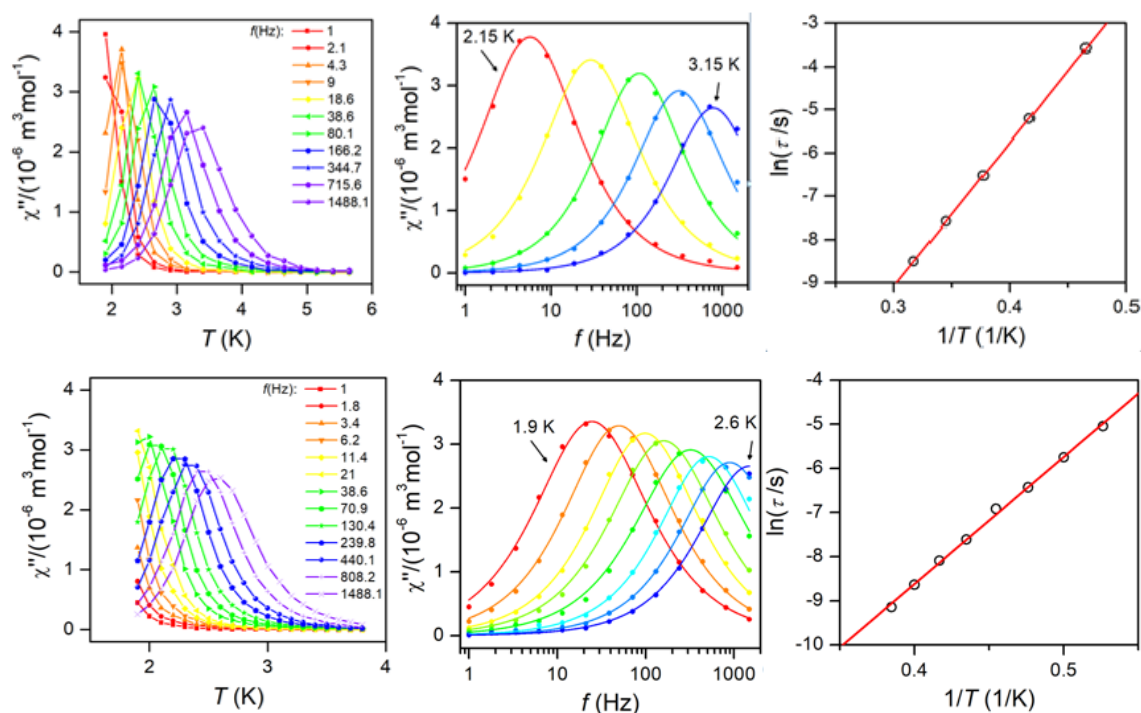
Komplex	1a	1b	1c
D [cm⁻¹](CASSCF)	-13,20	-10,10	-7,44
D [cm⁻¹](HF-EPR)	-12,00	-11,20	-
E/D (CASSCF)	0,13	0,11	0,12
E/D (HF-EPR)	0,11	0,09	-

Z těchto údajů vyplývá, že hodnota axiálního parametru nevzrůstá s použitím těžších donorových atomů, na rozdíl od výše zmíněné publikace od K. Dunbara et. all.³⁶ Důvod vysoké magnetické anizotropie ($D = -36,9 \text{ cm}^{-1}$) je velmi pravděpodobně způsoben rozkladem komplexu s jódem, jak je možné pozorovat i z našich výsledků. I-komplex **1c** byl připravován dvěma různými způsoby. Jednou byl ponechán krystalizovat pomalou difúzí diethyletheru tři měsíce a po změření DC magnetických dat a jejich nafitování vycházela hodnota parametru D $-29,18 \text{ cm}^{-1}$. Při druhé přípravě, kde vzorek krystalizoval kratší dobu a byl ihned po ní změřen vycházela hodnota parametru D nižší, pouze $-13,97 \text{ cm}^{-1}$. Ačkoliv není dostupný žádný analytický důkaz, a usuzujeme tak pouze na základě „vnější“ hnědé barvy jinak zeleného krystalu, že pravděpodobně dochází k reakci: $2\text{I} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ a následně $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$. Tento rozklad může vést k tvorbě Co(II) částic s vyšším koordinačním číslem než čtyři (např. hexakoordinaci) a také větší anizotropii, což se v konečném důsledku projeví v celkové magnetické odezvě vzorku. Rentgenová struktura se podařila určit jak u rychle, tak i u pomalu krystalizujícího vzorku a je stejná. Rychlost krystalizace je ovlivněna koncentrací krystalizovaného roztoku. K podobnému rozkladu pravděpodobně dochází i ve výše zmíněném komplexu $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$.

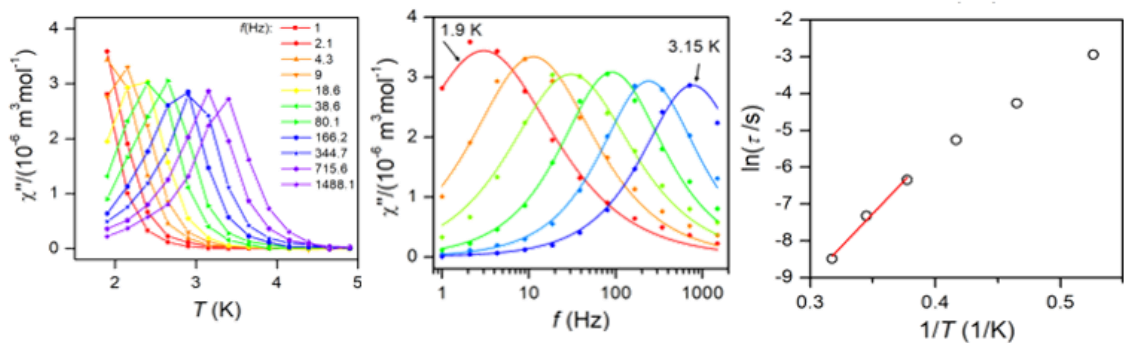
Rombicita je u všech změřených komplexů **1a**, **1b** a **1c** relativně malá, pohybuje v rozmezí 0,09-0,13 podle výpočtů i podle měření HF-EPR spekter.

Získané hodnoty parametru D byly pak následně porovnány z vypočítaných hodnot parametru δ . U všech tří komplexů je ve shodě záporná hodnota parametrů, která klesá od Cl-komplexu **1a** k I-komplexu **1c**.

Pro komplexy **1a**, **1b** i **1c** se měřili i magnetická data při střídavém magnetickém poli. Komplexy byly měřeny při střídavém magnetickém poli s různými frekvencemi v rozmezí od 1 s^{-1} po $1488,1 \text{ s}^{-1}$ při teplotě od $1,9 \text{ K}$ až po 300 K při použití malého statického magnetického pole $B = 0,1 \text{ T}$. Výsledky měření všech komplexů vykazují opožďování imaginární složky magnetické susceptibility χ'' za reálnou, což dokazuje pomalou relaxaci magnetizace. Na křivkách je u všech tří studovaných komplexů patrná také frekvenční závislost jednotlivých křivek a objevují se zřetelná maxima už od teploty $3,6 \text{ K}$ pro komplex **1a**, $2,6 \text{ K}$ pro komplex **1b** a $3,4 \text{ K}$ pro komplex **1c** při frekvenci střídání magnetického pole $1488,1 \text{ s}^{-1}$ (**Obr. 28** a **29**). Frekvenční závislost maxim na křivce teplotní závislosti imaginární susceptibility dokazuje, že všechny tři studované látky jsou jednomolekulovými magnety. Jelikož se tyto údaje projeví pouze za malého statického magnetického pole $0,1 \text{ T}$, řadí se tyto látky mezi pole indukované jednomolekulové magnety. Z těchto údajů se následně fitováním na Argandův diagram pomocí Arrheniova vztahu dopočítaly hodnoty energetické bariéry U_{eff} a relaxačního času τ_0 . Pro komplex **1a** je $U_{\text{eff}} = 23,2 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 5,17 \times 10^{-9} \text{ s}$, pro komplex **1b** $U_{\text{eff}} = 20,0 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ s}$ a pro komplex **1c** je $U_{\text{eff}} = 24,7 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 2,81 \times 10^{-9} \text{ s}$.



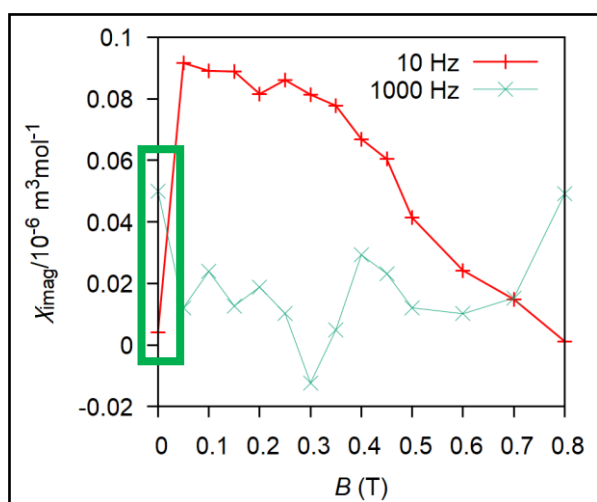
Obrázek 28: Teplotní (vlevo) a frekvenční (uprostřed) závislost imaginární složky susceptibility při statickém mg. poli $B = 0,1 \text{ T}$. Vpravo je fit na Argandův diagram. Data pro komplex **1a** jsou nahoře pro **1b** dole.



Obrázek 29: Teplotní (vlevo) a frekvenční (uprostřed) závislost imaginární složky susceptivity při statickém mg. poli $B = 0,1$ T pro komplex **1c**. Vpravo je fit na Argandův diagram.

S cílem dalšího snížení vzájemného ovlivňování paramagnetických center byl komplex **1a** naředěn analogickým komplexem $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2]$ v poměru 9:1 (Zn:Co). Zinek v oxidačním stavu II je diamagnetický, a tudíž sníží vliv dipolárních interakcí mezi atomy kobaltu. Tento naředěný komplex byl připraven analogickým způsobem jako komplex **1a**. Vycházelo se ze soli ZnCl_2 a CoCl_2 molárním poměru (9:1) rozpuštěných v methanolu a do něj byl přikapán v atmosféře dusíku ligand 1,1'-bis(difenyl)fosferocen. Barva prášku, který byl po 20 minutách refluxace odfiltrován za sníženého tlaku, byla oranžovo-zelená. Ten byl promyt dietyléterem a vysušen. Krystalky byly získány pomalým napařováním matečného louhu v dietyléteru. Struktura komplexu byla potvrzena monokrystalovou rentgenovou difrakcí.

Tento komplex byl následně měřen v AC módu a z prvotních měření při frekvencích 10 a 1000 Hz je zřejmé, že v nulovém magnetickém poli není hodnota imaginární magnetické susceptivity χ'' nulová a tudíž, že se s velkou pravděpodobností jedná o jednomolekulový



Obrázek 30: Závislost imaginární složky magnetické susceptivity na magnetickém poli při různých frekvencích pro komplex **1a**. Zelený obdélník vyznačuje chování v nulovém poli.

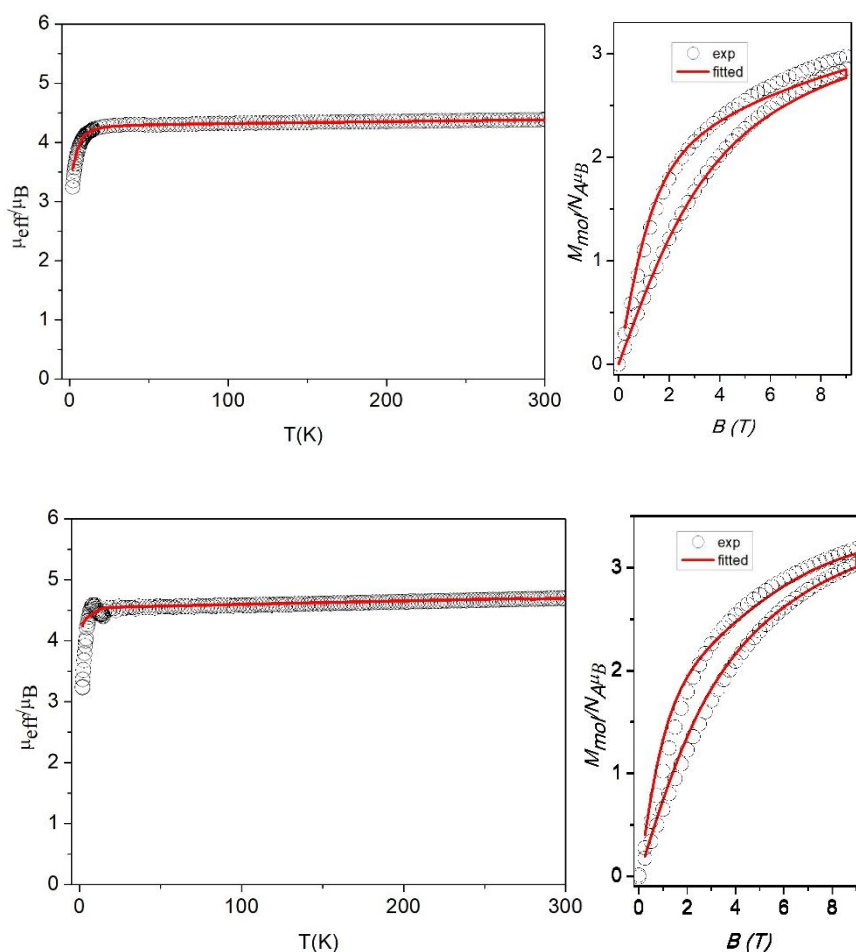
magnet i v nulovém vnějším magnetickém poli (**Obr. 30**). Toto měření bude muset být ještě kvůli příliš vysokému šumu ověřeno. Takových magnetů pro tetrakoordinované komplexy kobaltu v oxidačním stavu II bylo publikováno k tomuto datu pouze 8.

Magnetické vlastnosti ve stejnosměrném magnetickém poli (DC) byly změřeny i pro komplexy **2b** a **2d** a z těchto dat byly potom fitováním na spinový Hamiltonián (rovnice 15) zjištěny hodnoty parametrů g_{iso} , D a E/D (**Obr. 31**). V grafech tepelné závislosti efektivního magnetického momentu je opět patrný prudký pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B okolo 20 K. Ale vzhledem k průběhu polové závislosti molární magnetizace M_{mol} lze silnější antiferomagnetickou interakci vyloučit. V grafu látky **2d** je okolo 20 K vidět i malý nárůst hodnoty μ_{eff}/μ_B , který je způsoben chybou měření přístroje. Z těchto hodnot se opět v programu MATLAB v modulu EasySpin fitováním na spinový Hamiltonián (rovnice 15) zjišťovaly hodnoty parametrů g_{iso} , D , E . V obou případech komplexů **2b** i **2d** vychází malá záporná hodnota parametru D a pro látku **2b** současně téměř ideální rombicita. Naopak pro látku **2d** byla data nafitována s $E/D = 0$ (**Tab. 8**). Hodnota strukturního parametru δ je velmi malá kladná ($\delta = 1,97$), ale ani tak nedochází k výrazné odchylce od zmiňované magnetostrukturní korelace.

Komplex **2d** byl dále studován ve střídavém magnetické poli (AC), ale neposkytl žádnou odezvu signálu ani po aplikaci malého statického magnetického pole. Látky s chromoforem $\{\text{CoNX}_3\}$ se tedy neukázali jako příliš zajímavé z hlediska magnetických vlastností a proto se v jejich výzkumu dále již nepokračovalo.

Tabulka 8: Hodnoty parametrů g_{iso} , D a E/D získané nafitováním statických magnetických dat pro komplexy **2b** a **2d**.

Komplex	2b	2d
g_{iso}	2,21	2,34
D [cm^{-1}]	-5,28	-5,71
E/D	0,33	0,00



Obrázek 31: Závislost magnetického momentu na změně teplot (vlevo) a závislost změny magnetizace na změně pole při teplotách 2 a 5 K (vpravo) i s fity (červená čára) pro komplex **2b** (nahore) a **2d**.

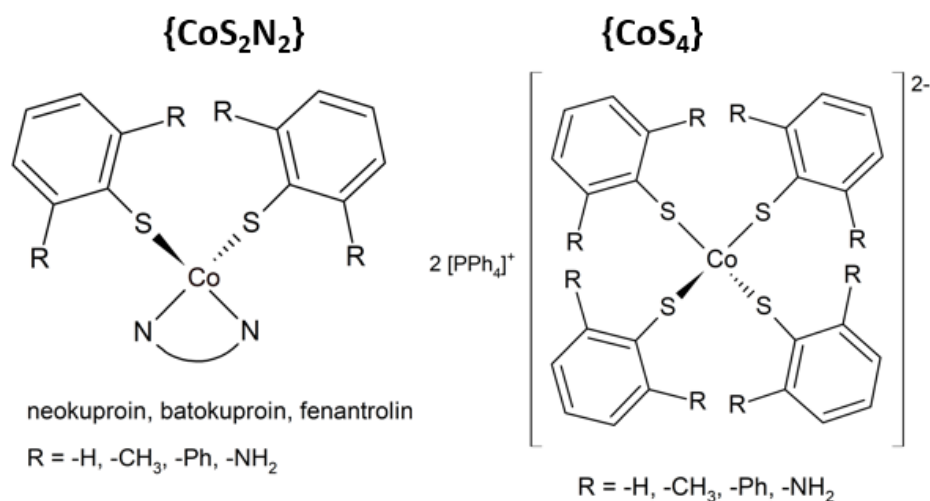
Ve skupině kobaltnatých komplexů s chromoforem $\{\text{Co}(\text{N/P})_2\text{X}_2\}$ bylo tedy připraveno 8 komplexů z nichž pět jich je zcela nových. U 5 z nich byly změřeny jejich statické a u 3 jejich dynamické magnetické vlastnosti. U 3 komplexů ze série s ligandem dppf (**1a**, **1b** a **1c**) bylo zjištěno, že se jedná o pole indukované magnety, z nichž jeden (**1a**) je pravděpodobně magnetem i v nulovém vnějším magnetickém poli. Výsledné hodnoty velikosti parametru D stanovené pomocí HF-EPR spektroskopie nebo fitováním statických magnetických dat byly pak porovnány s existující magneto-strukturální korelací.

5.3. Kobaltnaté komplexy s chromoforem $\{\text{CoS}_4\}$ a $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$

Další sérií látek studovaných v této práci jsou látky s chromofory $\{\text{CoS}_4\}$ a $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$. V literatuře byl pozorován výrazný nárůst magnetické anizotropie pro komplexy s S-donorovými (případně Se, či Te-donorovými) ligandy oproti jejich N-donorovým analogům. Také byly publikovány tetrakoordinované komplexy s chromoforem $\{\text{CoS}_4\}$, které jsou jednomolekulovými magnety dokonce v nulovém vnějším magnetickém poli.⁴⁷ Na rozdíl od

nich jsou komplexy s chromoforem $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ z hlediska magnetických vlastností zcela neprozkoumané.

Byly připraveny dvě série komplexů s S-donorovými ligandy benzenthiolem, 2,6-dimethylbenzenthiolem, 2,6-difenylbenzenthiolem a 2-aminobenzenthiolem. Jako bidentátní N-donorové ligandy byly použity fenantrolin, 2,9-dimethyl-1,10-fenantrolin (taktéž neokuproin) a 2,9-dimethyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin (taktéž batokuproin) (**Obr. 32**). Podařilo se



Obrázek 32: Dvě série připravovaných komplexů s chromofory $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ a $\{\text{CoS}_4\}$.

připravit čtyři komplexy: $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$, kde PPh_4^+ je tetrafenylfosfoniový kationt a SPh benzentiol, je v této práci označen jako komplex **3a**. Tento komplex byl již publikován a byly změřeny i jeho magnetické vlastnosti.⁴⁷ $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{dpbt})_4]$, kde dpbt je 2,6-difenylbenzentiol, značen jako komplex **3b**, $[\text{Co}(\text{dmbt})_2(\text{neo})]$, kde dmbt je 2,6-dimethylbenzentiol a neo je 2,9-dimethyl-1,10-fenantrolin, značený jako komplex **3c** a $[\text{Co}(\text{dmbt})_2(\text{btc})]$, kde btc je 2,9-dimethyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin, označený jako komplex **3d**.

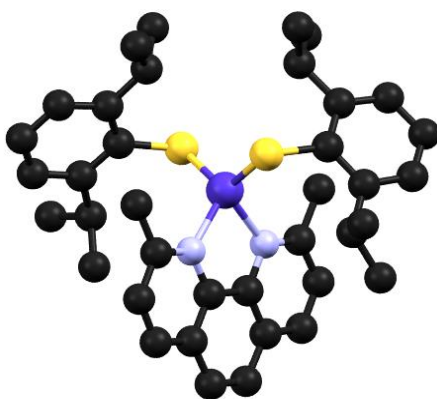
5.3.1. Syntéza

I tyto komplex jsou velmi citlivé na vzdušnou vlhkost a byly připravovány v atmosféře inertního plynu. Jako inertní plyn byl použit dusík. Komplexy **3a** a **3b** byly připravovány následujícím způsobem. Ve 20 ml methanolu se rozpustilo 8 mmol benzenthiole (pro komplex **3a**) nebo 8 mmol 2,6-dimethylbenzenthiole (pro komplex **3b**), 6 mmol triethylaminu a 5 mmol tetrafenylfosfonium chloridu za vzniku světle žlutého roztoku a následně se pomalu přikapával roztok 0,8 mmolu hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého v 15 ml propanolu. Barva

roztoku se změnila na zelenou barvu v případě komplexu **3a** a na hnědou barvu u komplexu **3b** a po chvíli se objevil zelený prášek pro komplex **3a** a hnědý pro komplex **3b**. Ten byl odfiltrován za sníženého tlaku, promyt minimálním množstvím diethyletheru a dosušen v exikátoru. Filtrát byl následně ponechán krystalizovat pomalou difúzí diethyletheru v mrazničce. U komplexu **3b** se po několika dnech objevil černý mikrokrytalický prášek.

Komplexy **3c** a **3d** se připravovali rozpuštěním 0,25 mmol octanu kobaltnatého tetrahydrátu a 0,25 mmol neokuproinu (pro komplex **3c**) nebo 0,25 mmol bathokuproinu (pro komplex **3d**) v 5 ml methanolu, následně se přikapal 2,6-dimethylbenzenthioi v pár kapkách dichlormethanu. Na závěr se přikapal tripropylamin v pár kapkách methanolu. Barva roztoku se změnila na tmavě oranžovou (pro komplex **3c**) a do hnědé (pro komplex **3d**). Následně se roztok ponechal 20 minut refluxovat a během toho se objevil hnědý prášek. Ten byl odfiltrován za sníženého tlaku, promyt methanolem a diethyletherem a vysušen.

Připravené komplexy byly následně charakterizovány elementární analýzou. Výsledky stanovené (vypočítané) pro komplex **3a** (složení: $C_{72}H_{60}CoP_2S_4$, $M_w = 1174,38$ g/mol): C% = 73,15 (73,64); H% = 5,22 (5,15), pro komplex **3b** (složení: $C_{120}H_{92}CoP_2S_4$, $M_w = 1783,15$ g/mol): C% = 81,03 (80,65); H% = 5,05 (5,41), pro komplex **3c** (složení: $C_{30}H_{30}CoN_2S_2$, $M_w = 541,64$ g/mol): C% = 66,24 (66,53); N% = 4,97 (5,17); H% = 5,98 (5,41), pro komplex **3d** (složení: $C_{42}H_{38}CoN_2S_2$, $M_w = 693,83$ g/mol): C% = 72,13 (72,71); N% = 3,67 (3,67); H% = 5,73 (5,73). Některé hodnoty z výsledků elementární analýzy pro látky **3b** a **3d** nesplňují rozdíl do 0,4 mezi hodnotami z experimentu a vypočítanými. Je to způsobeno pravděpodobně rychlou oxidací těchto vzorků na vzduchu anebo i jejich vysokou citlivostí na vzdušnou vlhkost. Z těchto důvodů nebyly dále studovány.



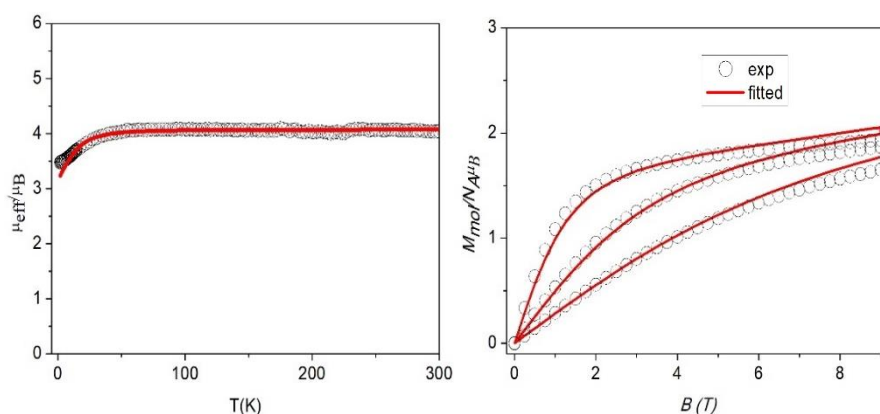
Obrázek 33: Molekulová struktura komplexu o složení: $[Co(ipbt)_2(neo)]$, Barevný kód: Co (tmavě modrá), P (žlutá), C (černá), Cl (zelená), Br (hnědá), I (fialová) a Fe (oranžová). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

Monokrystaly se díky mimořádné nestabilitě těchto sloučenin podařilo připravit a následně změřit na monokrystalovém difraktrometru pouze v jednom případě, a to u sloučeniny $[Co(ipbt)_2(neo)]$. Připravily se obdobným způsobem jako látky **3c** a **3d** a následnou krystalizací matečného louhu pomalou difúzí diethyletheru. Je nutné podotknout, že bylo připraveno jen malé množství krystalů a ty se pár minut po otevření

napařovací nádoby rozložily navzdory tomu, že byla otevřena pouze na nezbytně dlouhou dobu pro vytažení krystalů Pasteurovou pipetou (do jedné minuty). Krystalová struktura byla úspěšně určena za nízké teploty (120 K) (**Obr. 33**), jedná se ovšem pouze o redeterminaci, protože struktura této látky již byla publikována.⁶⁴ U látky **3c** byly připraveny krystalky jehlicovitého tvaru, ale při manipulaci potřebné na jejich přemístění z napařovací nádoby do viskózního krystalografického oleje se okamžitě rozkládaly, a proto nebylo možné určit jejich krystalovou strukturu.

5.3.2. Magnetická data

Pro komplex **3d** byly měřeny magnetické vlastnosti ve stejnosměrném magnetickém poli (DC) a z těchto dat byly potom fitováním na spinový Hamiltonián (rovnice 15) zjištěny hodnoty parametrů g_{iso} , D a E/D . Ve statickém magnetické poli se měřila závislost velikosti magnetického momentu na teplotě a také závislost změny molární magnetizace na poli při



Obrázek 34: Závislost magnetického momentu na změně teplot (vlevo) a závislost změny magnetizace na změně pole při teplotách 2,5 a 10 K (vpravo) i s fitem (červená čára) pro komplex **3d**.

různých teplotách (**Obr. 34**). V grafech tepelné závislosti efektivního magnetického momentu je patrný pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B při teplotě okolo 50 K. Tento pokles může být způsoben buď antiferomagnetickou interakcí nebo štěpení v nulovém poli. Ovšem vzhledem k průběhu polové závislosti molární magnetizace M_{mol} lze opět větší antiferomagnetickou interakci vyloučit. Z těchto naměřených údajů fitováním zjistili hodnoty g_{iso} , D a E (**Tab 9**). Parametr D je záporný a velmi vysoký ($D = -16,9 \text{ cm}^{-1}$) a vzhledem k nulové pozorované rombicity je tato látka vhodným kandidátem na pozorování pomalé relaxace magnetizace.

Tabulka 9: Hodnoty parametrů g_{iso} , D , E/D a získané fitem statických magnetických dat pro komplex **3d**.

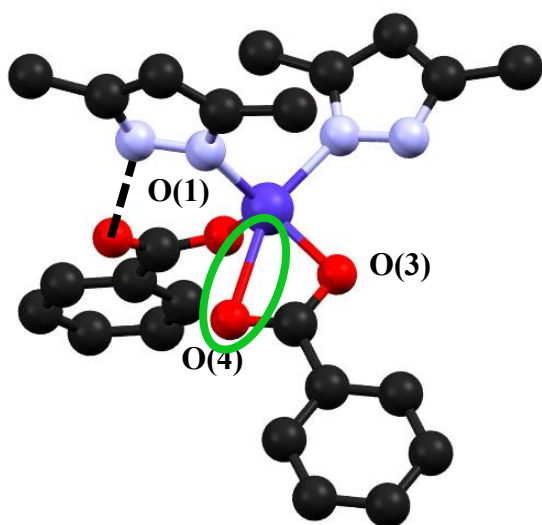
Komplex	3d
g_{iso}	2,100
D [cm^{-1}]	-16,90
E/D	0,00

V této skupině byly připraveny čtyři sloučeniny, z nichž tři zcela nově. Kvůli vysoké nestabilitě těchto sloučenin byla dále studována pouze látka **3d**. U ní byla změřena statická magnetická data byla a výsledná velmi nízká hodnota parametru D dokazuje velkou magnetickou anizotropii komplexu a předpovídá možné vlastnosti jednomolekulových magnetů.

Koordinální sloučeniny s chromoforem $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$ jsou z hlediska magnetochemie velmi zajímavé a málo prozkoumané. Důvodem toho může být jejich malá stabilita. I v této práci, ačkoliv byla příprava těchto komplexů prováděna v atmosféře inertního plynu a vzniklé produkty pak byly správně skladovány, se nepodařilo připravit k magnetochemickému měření požadované vzorky. Během přípravy, manipulace či skladování se pravděpodobně rozkládaly. Obdobně vypadala situace při přípravě krystalů. Sice se pomalou difúzí diethyletheru podařilo připravit krystalky těchto látek, ale ty se po vytažení z roztoku velmi rychle rozkládaly a nebylo možné změřit jejich krystalovou strukturu pomocí monokrystalové rentgenové difrakce.

5.4. Kobaltnaté komplexy s chromoforem {CoN₂O₂}

Magnetické vlastnosti tetrakoordinovaných komplexů kobaltu v oxidačním stavu II s chromoforem {CoN₂O₂} jsou zatím jen velmi málo prozkoumány. Doposud bylo publikováno pouze několik komplexů tohoto typu, které jsou uvedeny v rešerši výše (kapitola 3.1.). Na rozdíl od těchto komplexů jsme využili jako O-ligandy karboxylátové anionty. To umožnilo přípravu komplexů o složení [Co(L_N)₂(RCOO)₂], kde L_N je monodentátní N-donorový ligand. Karboxylátový aniont se u různých komplexů koordinuje různými způsoby

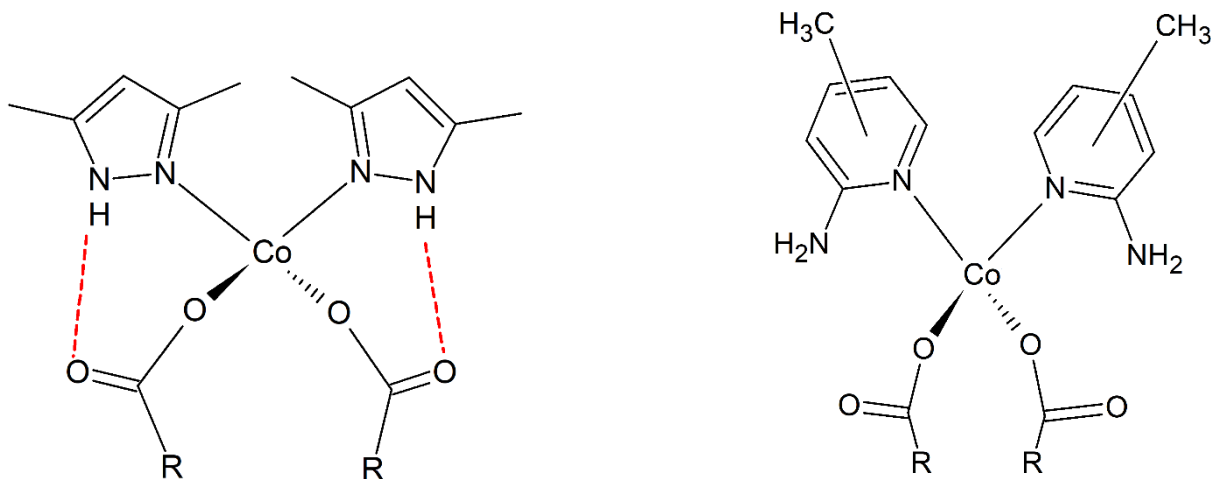


Obrázek 35: Komplex [Co(dmpz)₂(OOCPH)₂]⁶⁵ s vyznačenou vodíkovou vazbou. Vodíky nejsou pro přehlednost zobrazeny

a koordinační číslo vzniklých komplexů se pohybuje od čtyř do šesti, podle vzdálenosti vazby Co-O. Například pro dříve publikovaný pentakoordinovaný komplex se složením [Co(dmpz)₂(OOCPH)₂] (Obr. 35), kde dmpz je 3,5-dimethylpyrazol a PhCOOH je kyselina benzoová, byla experimentálně stanovena (metodou nábojových hustot) síla jednotlivých koordinačních vazeb. Na kobalt se koordinují dva 3,5-dimethylpyrazoly a poté dva benzoáty z nichž jeden se koordinuje pouze přes jeden kyslík a druhý se váže vodíkovou vazbou na vodík z nekoordinujícího se dusíku. Druhý benzoát se koordinuje dvěma vazbami na centrální atom. Z experimentálního stanovení síly vazby byly získány tyto údaje. Pro vazbu O(1)-Co je vazebná vzdálenost $d = 1,9694(4)$ Å a síla vazby 43,2 kcal/mol, pro O(3)-Co je vazebná vzdálenost $d = 1,9812(5)$ Å a síla vazby 40,6 kcal/mol, zatímco pro O(4)-Co je vazebná vzdálenost $d = 2,4307(6)$ Å síla vazby pouze 10,0 kcal/mol.⁶⁵ To už je v oblasti energií nekovalentních kontaktů, podobné hodnoty má například středně silná vodíková vazba.⁶⁶ Ale i tato velmi slabá vazba ovlivňuje tvar a typ koordinační sféry a tedy i ligandové pole a výsledné magnetické vlastnosti komplexu. Magnetická měření tohoto komplexu ale nebyla provedena. Cílem tedy bylo připravit sérii komplexů s různými karboxylátovými anionty, sledovat typ jejich koordinace a její vliv na magnetické vlastnosti.

a koordinační číslo vzniklých komplexů se pohybuje od čtyř do šesti, podle vzdálenosti vazby Co-O. Například pro dříve publikovaný pentakoordinovaný komplex se složením [Co(dmpz)₂(OOCPH)₂] (Obr. 35), kde dmpz je 3,5-dimethylpyrazol a PhCOOH je kyselina benzoová, byla experimentálně stanovena (metodou nábojových hustot) síla jednotlivých koordinačních vazeb. Na kobalt se koordinují dva 3,5-dimethylpyrazoly a poté dva benzoáty z nichž jeden se koordinuje pouze přes jeden kyslík a druhý se váže

Proto byly připraveny dvě série komplexů s N-donorovými ligandy 3,5-dimethylpyrazolem (dmpz) a s 2-aminomethylpyridiny a různými karboxylátovými anionty (**Obr. 36**).



Obrázek 36: Strukturní typ komplexů s ligandem 3,5- dimethylpyrazolem (vlevo) a s ligandy 2-aminomethylpyridiny (vpravo).

5.4.1. Syntéza

Při přípravě komplexů s 3,5-dimethylpyrazolem jsem použil sodné soli těchto kyselin: octová, pivalová, 4-aminobenzoová, 2-aminobenzoová, alanin, p-toluová, 4-nitrobenzoová, trichlorooctová, fenylbutyrová, fumarová, chlorooctová, pyridin-2-karboxylová, maleinová a piperidin-4-karboxylová. Také byly připravovány komplexy, kde byl ligand 3,5-dimethylpyrazol nahrazen 3,5-difenylpyrazolem, ale ty nebyly úspěšné. Ze série z 3,5-dimethylpyrazolem jsem se pokoušel připravit tři komplexy o následujícím složení, z nichž jeden byl již publikován dříve. Komplex **4a** $[\text{Co}(\text{dmpz})_2(\text{piv})_2]$, kde piv je aniont kyseliny pivalové, komplex **4b** $[\text{Co}(\text{dmpz})_2(\text{mbenz})_2]$, kde mbenz je aniont kyseliny methylbenzoové, komplex **4c** $[\text{Co}(\text{dmpz})_2(\text{nbenz})_2]$, kde nbenz je 4-nitrobenzen, který byl již dříve publikován.⁶⁷

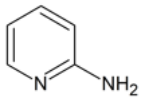
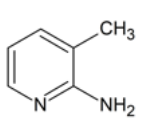
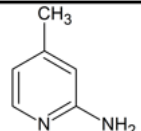
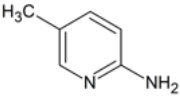
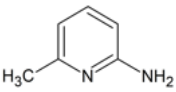




















Komplexy ze série s 3,5-dimethylpyrazolem byly připraveny z 3,5 mmolu hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého rozpuštěného v 10 ml methanolu. Do toho roztoku bylo přisypáno 7 mmol 3,5-dimethylpyrazolu, tím roztok přešel z růžové do fialové barvy. Následně bylo přisypáno 7 mmol příslušné sodné soli kyseliny, přičemž roztok přešel do hlubší fialové. Následně se roztok nechal 20 minut refluxovat při teplotě rozpouštědla pod zpětným chladičem. Poté se přefiltroval přes papírový filtr ponechal krystalizovat pomalou difúzí

diethyletheru. Po týdnu se objevili krystalky, které byly odfiltrovány za sníženého tlaku a promyty diethyletherem.

Připravené komplexy byly následně charakterizovány elementární analýzou. Výsledky stanovené (vypočítané) pro komplex **4a** (složení: $C_{20}H_{34}CoN_4O_4$, $M_w = 453,44$ g/mol): C% = 47,64 (52,98); N% = 14,02 (12,36); H% = 3,49 (7,56). Výsledky elementární analýzy neodpovídají předpokládanému složení. Měřením monokrystalových rentgenových difrakcí a následným výpočtem bylo potvrzeno, že se jedná o trojjaderný komplex se složením $[Co_3(dmpz)_6(piv)_2]$. Pro komplex **4b** (složení: $C_{26}H_{30}CoN_4O_4$, $M_w = 521,47$ g/mol): C% = 47,18 (59,88); N% = 11,44 (10,74); H% = 4,58 (5,80). Ani u tohoto komplexu se nepodařilo elementární analýzou potvrdit předpokládané složení. Zjistilo se, že se jedná o směs různých krystalů a pomocí měření monokrystalových rentgenových difrakcí se zjistilo, že jsou to: dvojjaderný $[Co_2(dmpz)_4(mbenz)_2]$ a jednojaderný $[Co(dmpz)_2(mbenz)_2]$ komplex.

Komplexy s 2-aminomethylpyridiny byly připravovány jako součást větší série látek. Byly připravovány dva typy komplexů. Prvním typem jsou komplexy typu $[Co(L)_2Cl_2]$, kde L jsou různé aminomethylpyridiny, které byly připravovány jako prekurzory pro přípravu karboxylátových komplexů a které jsou již popsány výše. Druhým typem jsou komplexy typu $[Co(L)_2(OOCR)]$, kde R je $-CH_3$, $-Ph$ nebo $-tBu$. Ty byly připravovány za účelem

Tabulka 10: Série komplexů s 2-aminomethylpyridiny. Zelená fajfka značí látky, které se podařilo připravit, červený křížek látky, které se připravit nepodařilo. Látky s koordinačním číslem 4, které jsou studovány v této práci jsou označeny černým kroužkem.

					
Cl^-					
$(CH_3COO)^-$					
$(PhCOO)^-$					
$(tBuCOO)^-$					

přípravy primárně tetrakoordinovaných s případnou přítomností semikoordinace. Výsledkem této série byly ale pouze dva tetrakoordinované komplexy a to komplex $[\text{Co}(\text{a3pik})_2(\text{PhCOO})_2]$, který je v této práci označován jako **4d** a komplex $[\text{Co}(\text{a4pik})_2(\text{PhCOO})_2]$, který je označován jako **4e**. Ostatní komplexy z této série jsou hexakoordinované (**Tab 10**).

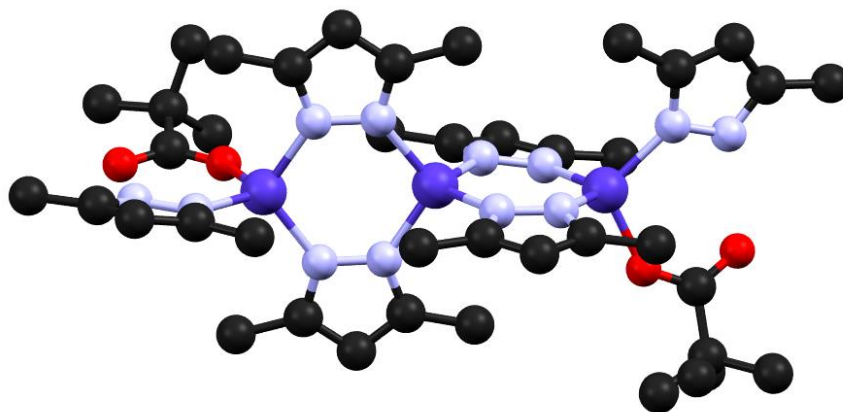
Komplexy typu $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{OOCR})_2]$, byly připravovány dvěma různými metodami. První typ přípravy vycházel z komplexu typu $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$, jehož příprava je popsána výše. Ten se v množství 3 mmol rozpustil v 5 ml dichlormethanu a následně bylo do vzniklého modrého roztoku přikapáno 6 mmolů příslušné soli ve 2 mililitrech methanolu. Vzniklý fialový roztok se ponechal jednu hodinu refluxovat pod zpětným chladičem a následně byl přefiltrován přes papírový filtr a ponechán izotermické krystalizaci. Po několika dnech byly izolovány fialové krystalky.

Druhá příprava spočívala v přímé reakci 1,5 mmolu tetrahydrátu octanu kobaltnatého s 3 mmoly příslušných 2-aminopikolinů v 30 ml směsi methanolu:acetonitrilu (1:2). Následně byly přidány tři mmoly sodné soli požadované kyseliny. Vzniklý modrý roztok se ponechal tři hodiny refluxovat pod zpětným chladičem a následně byl přefiltrován přes papírový filtr a ponechán krystalizaci pomalou difúzí diethyletheru. Po několika týdnech se objevili modré krystalky.

Připravené komplexy byly následně charakterizovány elementární analýzou. Výsledky stanovené (vypočítané) pro komplex **4d** (složení: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_4$, $M_w = 517,44$ g/mol): C% = 59,87 (60,35); N% = 10,52 (10,83); H% = 4,65 (5,06) a pro komplex **4e** ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_4$, $M_w = 517,44$ g/mol): C% = 59,61 (60,35); N% = 10,56 (10,83); H% = 5,05 (5,06).

5.4.2. Strukturní charakteristika

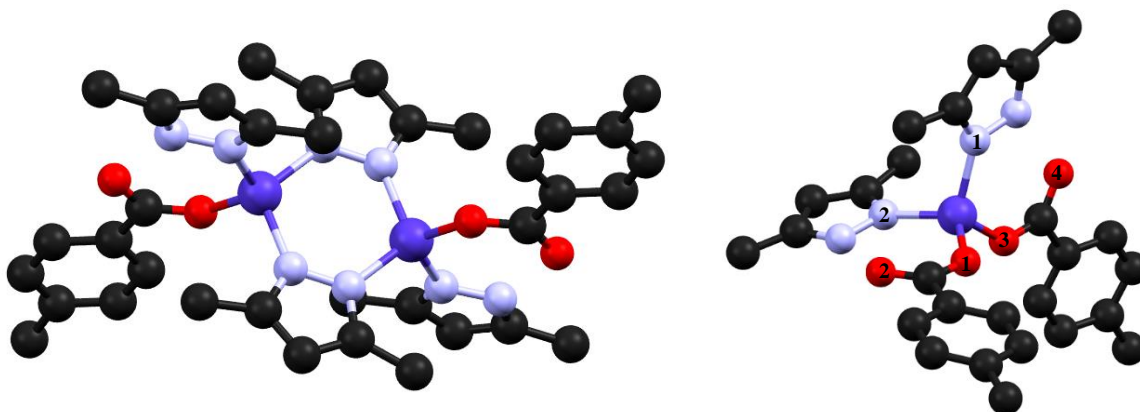
Připravené komplexy byly charakterizovány monokrystalovou rentgenovou difrakcí. U skupiny látek s 3,5-dimethylpyrazolem je patrná tendence tvořit i dvojjaderné či trojjaderné komplexy. Komplex **4a** má složení $[\text{Co}_3(\text{dmpz})_6(\text{piv})_2]$, jedná se tedy o trojjaderný komplex, kde ligand dmpz slouží jako můstkující ligand (**Obř. 37**). Tento komplex byl již dříve strukturně i magneticky charakterizován.⁶⁸ Všechny tři atomy kobaltu mají deformované tetraedrické uspořádání. Koordinační sféru krajních atomů kobaltu tvoří tři atomy dusíku z různých 3,5-dimethylpyrazolů a jeden atom kyslíku z pivalátu. Střední atom kobaltu má



Obrázek 37: Trojjaderný komplex **4a** $[\text{Co}_3(\text{dmpz})_6(\text{piv})_2]$.⁶⁸ Barevný kód Co (tmavě modrá), P (žlutá), C (černá), Cl (zelená), Br (hnědá), I (fialová) a Fe (oranžová). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

chromofor $\{\text{CoN}_4\}$, kde jednotlivé dusíky pocházejí z různých molekul dmpz. Nekoordinující se kyslík ligandu pivalátu tvoří vodíkovou vazbu s vodíkem vázaným na nekoordinujícím se dusíku. Její vazebná délka je $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,671(4) \text{ \AA}$ a $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,646(3) \text{ \AA}$.

Komplex **4b** krystalizuje ve dvou strukturních typech ve formě jednojaderného tetrakoordinovaného komplexu se složením $[\text{Co}(\text{dmpz})_2(\text{mbenz})_2]$ značeného jako **4b1** a současně i ve formě dvojjaderného komplexu se složením $[\text{Co}_2(\text{dmpz})_4(\text{mbenz})_2]$ značeného jako **4b2** (Obr. 38). Obě tyto formy se nepodařilo navzdory vícenásobným pokusům o krystalizaci v různých rozpouštědlech od sebe oddělit tak, aby byly fázově čisté. Jako

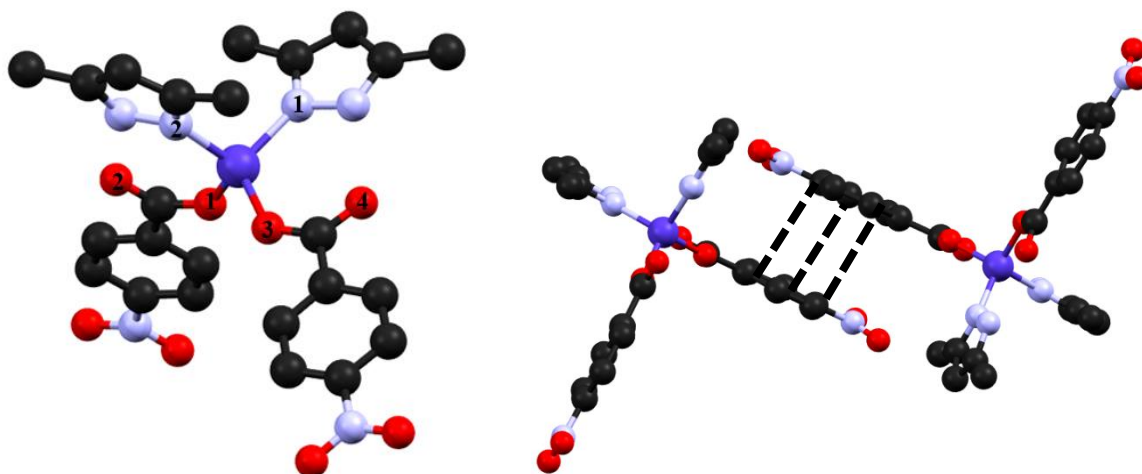


Obrázek 38: Dimerní komplex **4b1** $[\text{Co}_2(\text{dmpz})_4(\text{mbenz})_2]$ vlevo, monomerní komplex **4b2** $[\text{Co}(\text{dmpz})_2(\text{mbenz})_2]$ vpravo. Barevný kód Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá) a O (červená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

můstkující ligand ve dvojjaderné formě komplexu vystupuje opět 3,5-dimethylpyrazol, který se koordinuje přes oba dva dusíkové atomy. Koordinační sféru obou atomů kobaltu tedy tvoří tři atomy dusíku z dmpz a jeden atom kyslíku z aniontu kyseliny methylbenzoové. I zde se objevuje vodíková vazba mezi nekoordinujícím se kyslíkem z ligandu mbenz a vodíkem

vázaným na nekoordinující se dusík pyrazolu. Vazebná vzdálenost je $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,752(8)$ Å pro obě dvě vazby. Pro tuto práci je ale více zajímavá jednojaderná tetrakoordinovaná forma komplexu. Zde je koordinační sféra tvořena dvěma dusíky ze dvou různých dmpz a ze dvou kyslíků z aniontu methylbenzoové kyseliny. Jedná se tedy o požadovaný chromofor $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$. Tetrakoordinované uspořádání je umožněno vznikem vodíkové vazby mezi nekoordinujícím se atomem kyslíku a vodíkem vázaným na nekoordinujícím se dusíku. Vazebná délka je $d(\text{N}\cdots\text{O}_2) = 2,754(4)$ Å a $d(\text{N}\cdots\text{O}_4) = 2,688(3)$ Å. Tato vodíková vazba totiž zabraňuje koordinaci těchto atomů kyslíku na centrální atom kobaltu.

Struktura komplexu **4c** již byla dříve publikována.⁶⁷ Objevuje se u něj požadovaný chromofor, tvořený stejnými atomy jako u **4b**. Asymetrická jednotka je tvořena dvěma molekulami společně se dvěma molekulami vody. Mezi oběma molekulami komplexu můžeme pozorovat π - π interakce (**Obr. 39**). Nejkratší vzdálenost $\text{C}\cdots\text{C}$ mezi oběma



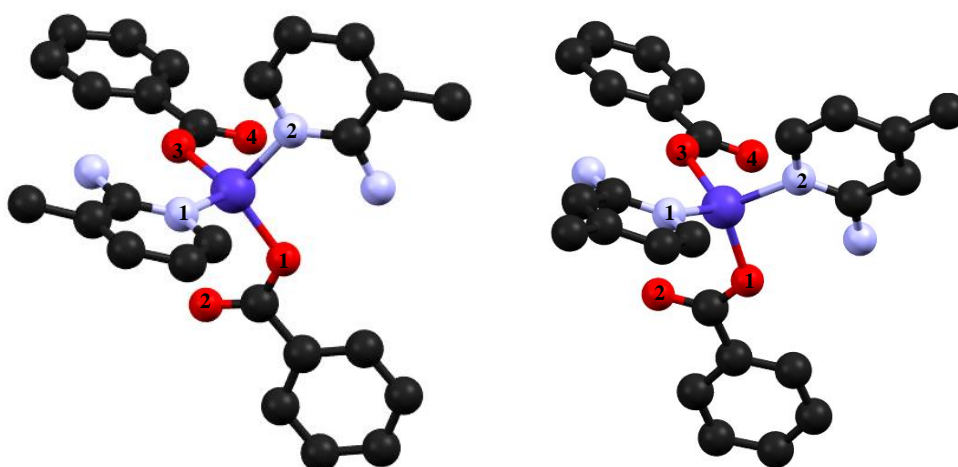
Obrázek 39: Komplex **4c** vlevo, vpravo je znázorněn π - π stacking mezi dvěma molekulami komplexu. Barevný kód Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá), a O (červená). Atomy vodíku a molekuly vody nejsou pro přehlednost zobrazeny.

aromatickými kruhy je $d = 3,59(1)$ Å. Atomy kyslíku značené O4 a O2 tvoří ještě vodíkové vazby s atomy vodíků navázaných na nekoordinující se atom dusíku ve vzdálenosti $d(\text{N}\cdots\text{O}_2) = 2,716(8)$ Å a $d(\text{N}\cdots\text{O}_4) = 2,740(8)$ Å pro molekulu v asymetrické jednotce značenou **4c1** a $d(\text{N}\cdots\text{O}_2) = 2,707(7)$ Å a $d(\text{N}\cdots\text{O}_4) = 2,70(1)$ Å pro molekulu značenou **4c2**. Právě tyto vodíkové vazby stabilizují tetrakoordinované uspořádání a zamezují další koordinační vazbě kyslíku na centrální atom kobaltu. Hodnota parametru δ z magnetostrukturní korelace je velmi malá a kladná, což nenasvědčuje přítomnosti velké magnetické anizotropie v těchto komplexech. Vazebné vzdálenosti a úhly pro oba dva komplexy jsou

uvedeny níže (**Tab. 11**). Pomocí programu SHAPE 2.1 bylo určeno, že se jedná o deformovanou tetraedrickou geometrii.

Tabulka 11: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **4b2** a **4c** kde **4c1** a **4c2** jsou různé molekuly v asymetrické jednotce. Vazebné vzdálenosti d jsou uvedeny v Angströmech (Å)

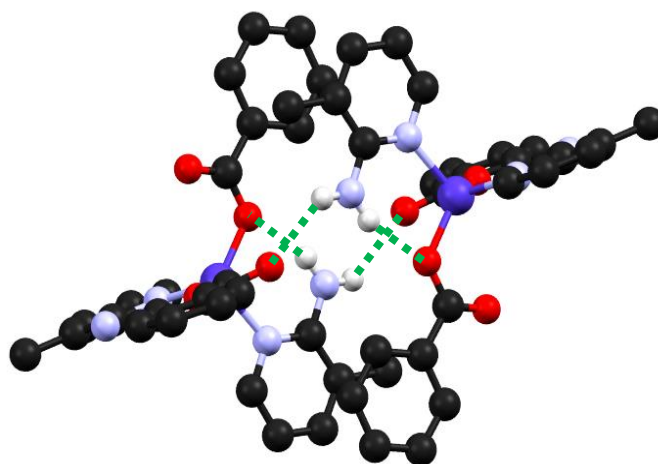
Komplex	4b2	4c1	4c2
(N-Co-N)[°]	108,1(1)	103,8(2)	106,4(2)
(O-Co-O)[°]	108,2(1)	106,5(2)	106,8(2)
$d(\text{Co-N1})$	2,011(3)	2,013(5)	2,018(6)
$d(\text{Co-N2})$	2,004(3)	2,005(7)	2,019(6)
$d(\text{Co-O1})$	1,941(2)	1,942(4)	1,945(6)
$d(\text{Co-O3})$	1,934(2)	1,942(4)	1,946(4)
$d(\text{Co-O2})$	3,360(2)	3,279(5)	3,290(7)
$d(\text{Co-O4})$	3,224(3)	3,273(6)	3,292(5)
δ [°]	2,7	8,7	5,8



Obrázek 40: Komplex **4d** vlevo, komplex **4e** vpravo. Barevný kód Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá,) a O (červená). Atomy vodíku nejsou pro přehlednost zobrazeny.

U komplexů **4d** a **4e** bylo pomocí programu SHAPE 2.1. určeno, že se jedná o deformovanou tetraedrickou geometrii. Koordinační polyedr je tvořen dvěma atomy dusíku z příslušných ligandů 2-aminopyridinu a dvěma atomy kyslíku s karboxylového aniontu (**Obr. 40**). Ve vzdálenosti okolo 3 Å se nacházejí další dva kyslíkové atomy (**Tab. 10**). Na

rozdíle od komplexů ze série s ligandem dmpz, zde jsou to i koordinující se atomy kyslíku, které tvoří vodíkové vazby. Ta vzniká mezi atomy kyslíku označenými jako O1 a O3 s vodíkem na aminoskupině příslušného 2-aminopyridinu. Jedná se tedy o intramolekulární vazbu. Vazebná vzdálenost je $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,846(2)$ Å pro obě dvě vazby v komplexu **4d** a $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,788(2)$ Å pro obě vazby v komplexu **4e**. Tetraedrická geometrie je stabilizovaná intermolekulárními



Obrázek 41: Vodíkové vazby u látky **4d**. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (černá,) a O (červená). Atomy vodíku vyjma vázajících se nejsou pro přehlednost zobrazeny.

vodíkovými vazbami mezi kyslíkem O4 a O2 a vodíky z aminoskupiny z příslušného ligandu pocházející z jiné komplexní molekuly (**Obr. 41**). Vazebné vzdálenosti jsou $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,993(2)$ Å pro komplex **4d** a $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,805(3)$ Å pro komplex **4e**. Hodnota parametru δ nabývá záporné hodnoty pro komplex **4d** a kladné pro komplex **4e**. Další vazebné vzdálenosti a úhly jsou uvedeny níže (**Tab. 14**).

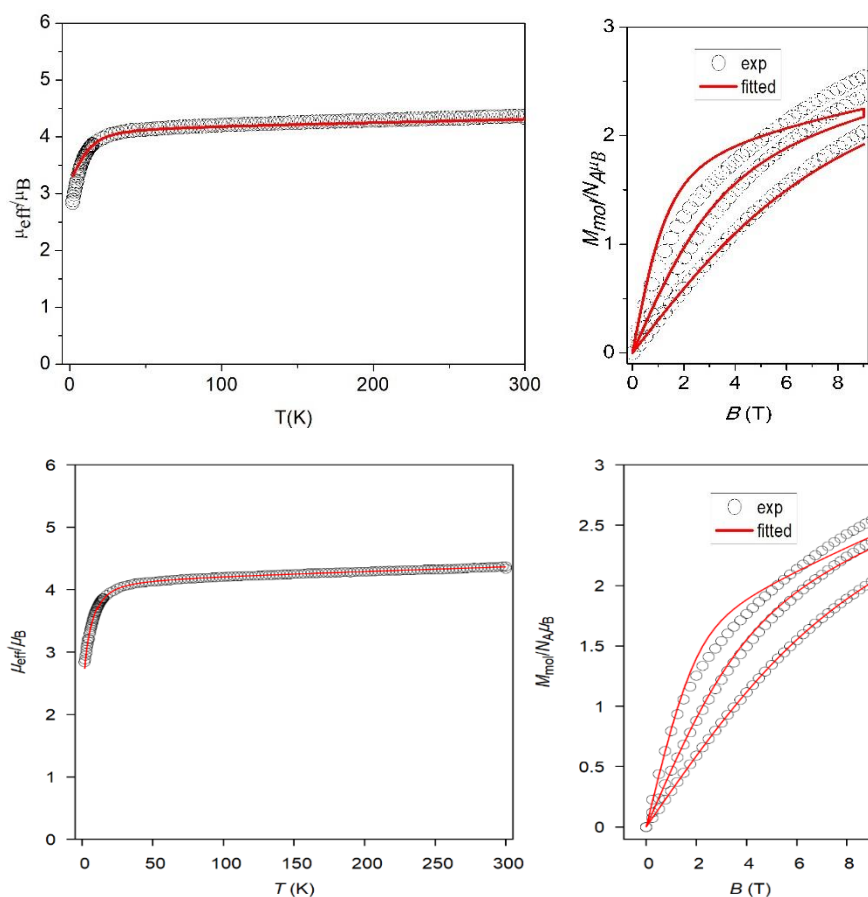
Tabulka 14: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **4d** a **4e**. Vazebné vzdálenosti d jsou uvedeny v Angströmech (Å).

Komplex	4d	4e
(N-Co-N)[°]	99,14(9)	101,28(8)
(O-Co-O)[°]	126,65(9)	118,38(7)
$d(\text{Co-N1})$	2,0485(16)	2,0487(14)
$d(\text{Co-N2})$	2,0485(16)	2,0487(14)
$d(\text{Co-O1})$	1,9380(14)	1,9501(11)
$d(\text{Co-O3})$	1,9381(14)	1,9500(11)
$d(\text{Co-O2})$	2,9921(18)	2,9640(13)
$d(\text{Co-O4})$	2,9921(18)	2,9640(13)
δ [°]	-6,79	8,7

5.4.3. Magnetická data

Bohužel se nepodařilo změřit magnetická data pro všechny připravené komplexy. Komplex **4b** se nepodařil připravit jako chemické individuum, protože se dvojjaderný a jednojaderný komplex nepodařilo od sebe odseparovat. Magnetické vlastnosti byly zjištěny jen u komplexu **4c** a **4d**. Byly změřeny jejich magnetické vlastnosti ve stejnosměrném magnetickém poli (DC) a z těchto dat byly potom fitováním na spinový Hamiltonián (rovnice 15) zjištěny hodnoty parametrů g_{iso} , D , E/D a z_j .

Pro komplex **4c** se ve statickém magnetické poli se opět měřila závislost velikosti magnetického momentu na teplotě a také závislost změny molární magnetizace na poli při různých teplotách (**Obr. 42**). V grafech tepelné závislosti efektivního magnetického momentu



Obrázek 42: Změřená závislost magnetického momentu na změně teplot (vlevo) a závislost změny magnetizace na změně pole při teplotách 2,5 a 10 K (vpravo) i s fitem (červená čára) bez použití z_j (nahore) a s použitím z_j (dole) pro komplex **4c**.

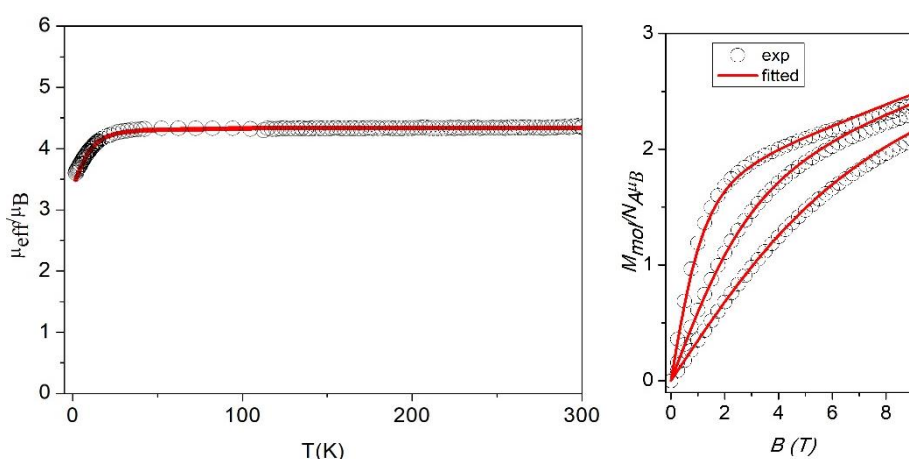
je viditelný prudký pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B při teplotě okolo 30 K. Tento pokles je pravděpodobně vzhledem k průběhu polové závislosti molární magnetizace způsoben štěpením v nulovém poli. Z těchto naměřených údajů se následně v programu MATLAB

v modulu EasySpin fitováním na spinový Hamiltonián (rovnice 15) zjišťovaly hodnoty parametrů g_{iso} , D a E . Jak je patrné z obrázku, nepodařilo se uspokojivě nafitovat data na změřené hodnoty. Vzhledem ke složení komplexu, který obsahuje v asymetrické jednotce dvě molekuly, které spolu interagují pomocí nekovalentních interakcí se do řešení přidala další veličina a to z_j . Ovšem ani s tímto parametrem se nepodařilo uspokojivě nafitovat získaná data. Získané hodnoty magnetických parametrů jsou uvedeny níže (**Tab. 15**).

Tabulka 15: Hodnoty parametrů g_{iso} , D , E/D a získané fitem statických magnetických dat pro komplex **4c**. Vlevo jsou hodnoty fitu bez použití parametru z_j (**Obr. 39**), uprostřed se z_j (**Obr. 40**) a vpravo je výpočet metodou CASSCF.

Komplex	bez z_j	se z_j	CASSCF
g_{iso}	2,13	2,14	2,24
D [cm^{-1}]	-13,05	-9,61	-9,08
E/D	0,22	0,01	0,01
z_j	—	-0,56	—

Parametry štěpení v nulovém poli byly také vypočítány metodou CASSCF/NEVPT2 a výsledné hodnoty jsou uvedeny taktéž v **Tab. 15**. Hodnota parametru D se pohybuje v záporných hodnotách, což v tomto případě neodpovídá používané magneto-strukturální korelaci, protože hodnota parametru δ je pro obě molekuly v asymetrické jednotce kladná.



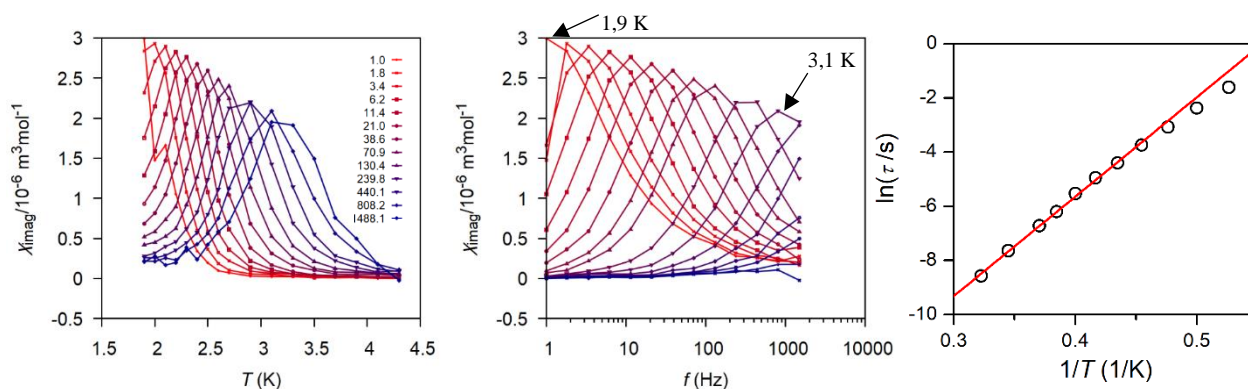
Obrázek 43: Změřená závislost magnetického momentu na změně teplot (vlevo) a závislost změny magnetizace na změně pole při teplotách 2,5 a 10 K (vpravo) i s fitem (červená čára) pro komplex **4d**.

Pro připravený komplex **4d** byla taktéž změřena DC magnetická data, tedy teplotní závislost efektivního magnetického momentu a polová závislost magnetizace (**Obr 43**). Z těchto dat je obdobně jako u předchozích látek patrná přítomnost štěpení v nulovém magnetickém poli (je patrný prudký pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B při nízkých teplotách, konkrétně při 30 K). Hodnoty parametrů g_{iso} , D a E získané nafitováním změřených hodnot jsou uvedeny níže (**Tab. 16**). Hodnota parametru D je záporná, což je důležitý předpoklad pro pozorování pomalé relaxace magnetizace u této látky. Parametr magneto-strukturní korelace δ je pro komplex **4d** $-6,79$, což odpovídá získané hodnotě parametru D .

Tabulka 16: Hodnoty parametrů g_{iso} , D , E/D a získané fitem statických magnetických dat pro komplex **4d**.

Komplex	4d
g_{iso}	2,24
D [cm^{-1}]	$-11,43$
E/D	0,00

Pro tento komplex byly změřeny i magnetická data ve střídavém magnetickém poli. Komplexy byly měřeny při střídavém magnetickém poli s různými frekvencemi v rozmezí od 1 s^{-1} po $1488,1 \text{ s}^{-1}$ při teplotě od 1,9 K až po 300 K při použití malého statického magnetického pole $B = 0,1 \text{ T}$ (**Obr. 44**). Z výsledků měření je patrné opožďování imaginární



Obrázek 44: Teplotní (vlevo) a frekvenční (uprostřed) závislost imaginární složky susceptivity při statickém mg. poli $B = 0,1 \text{ T}$ pro komplex **4d**. Vpravo je fit na Argandův diagram

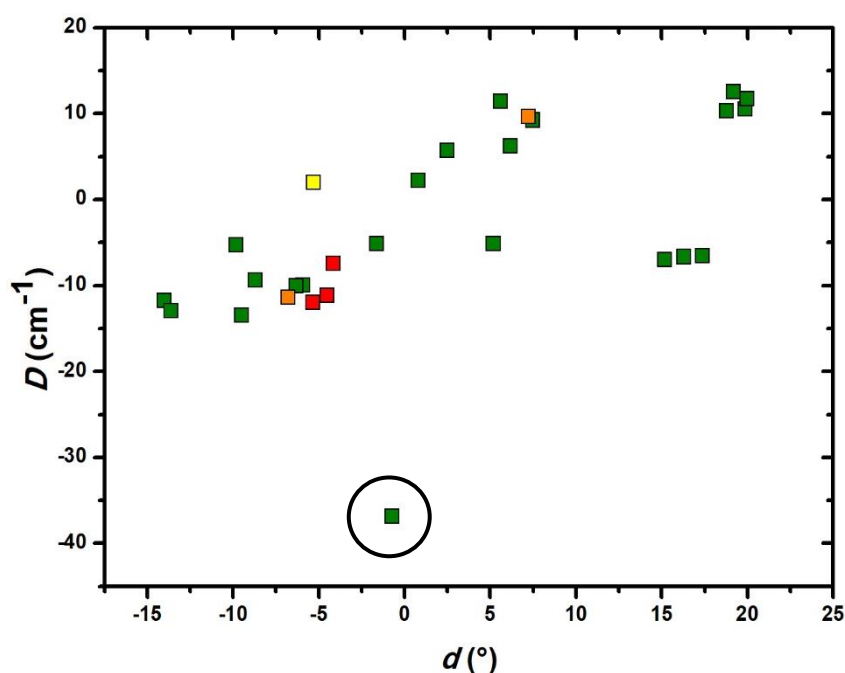
složky magnetické susceptibility χ'' za reálnou, což potvrzuje pomalou relaxaci magnetizace. V grafech je také zřejmá frekvenční závislost jednotlivých křivek a objevují se zřetelná maxima od teploty 3,3 K při frekvenci střídání magnetického pole $1488,1 \text{ s}^{-1}$. Tyto data dokazují, že se jedná o polem indukovaný jednomolekulový magnet. Z těchto údajů se následně fitováním na Argandův diagram pomocí Arrheniova vztahu dopočítaly hodnoty energetické bariéry U_{eff} a relaxačního času τ_0 . Pro komplex **4d** je $U_{eff} = 25,5 \text{ cm}^{-1}$ a $\tau_0 = 1,5 \times 10^{-9} \text{ s}$.

V této skupině látek s chromoforem $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$ byly tedy připraveny dvě série látek s ligandem 3,5-dimethylpyrazolem a ligandy 2-aminomethylpyridiny. V první zmíněné sérii byly připraveny tři látky, z nichž dvě zcela nově. Magneticky charakterizovat se podařilo pouze komplex **4c**, komplex **4a** je trojjaderný komplex a nezapadá tak do tématu této práce a u komplexu **4b** vznikla směs jednojaderného a dvojjaderného komplexu, kterou se od sebe nepodařilo oddělit. Ze strukturních dat je ale patrné, že vzniklá vodíková vazba (v případě **4b2** a **4c** intramolekulární a v případě **4d** intermolekulární) stabilizuje tetrakoordinaci těchto komplexů a brání vzniku pentakoordinovaných popř. hexakoordinovaných komplexů. V druhé sérii se podařilo připravit dva nové tetrakoordinované komplexy **4d** a **4e**. U komplexu **4d** byly studovány i statické magnetické data a z výsledků je patrná velká magnetická anizotropie komplexu. Hodnoty strukturního parametru δ jsou v těchto sériích malé, tvar polyedru se tedy blíží tetraedru.

6. Závěr

V této práci je prezentováno 16 koordinačních sloučenin z nichž 10 jich bylo připraveno nově a 6 podle již dostupných literárních postupů. Tyto látky pak byly charakterizovány elementární analýzou a 9 z nich také monokrystalovou rentgenovou difrakcí. U 8 z nich pak byly měřeny jejich statické a u 4 i dynamické magnetické vlastnosti. Takto se podařilo připravit 4 nové palem indukované jednomolekulové magnety a jeden z nich je po naředění zinkem pravděpodobně jednomolekulovým magnetem i v nulovém vnějším magnetickém poli, což je pro tuto skupinu látek raritní vlastnost. Podařilo se také připravit zcela nové strukturní typy jednomolekulových magnetů, ať už je to série s chromoforem $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$, která zároveň vykazuje výraznou chemickou nestabilitu a velmi slibné magnetické vlastnosti nebo série s chromoforem $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$ s karboxylátovými ligandy, kde lze různými způsoby koordinace tohoto ligandu ladit koordinační geometrii, a tak i magnetickou anizotropii komplexů. Nejperspektivnější skupinou připravených komplexů jsou látky **1a**, **1b** a **1c** s dppf ligandem, které i přes jejich částečnou nestabilitu budou dále studovány.

Údaje získané analýzou magnetického měření těchto látek byly pak dosazeny do magneto-strukturního vztahu mezi D a δ (**Obr. 45**). Z něj je zřejmé, že tyto látky zapadají velmi dobře do korelace navržené R. Bočou *et al.*³² Komplex označený kroužkem je v této



Obrázek 45: Graf možného magneto-strukturního vztahu mezi δ a D pro tetrakoordinované Co^{II} komplexy. Zelené čtverečky jsou již dříve publikované komplexy, červené série komplexů s dppf (**1a**, **1b** a **1c**), žlutý je komplex **2b** a oranžový komplex **4c** a **4d**.

práci diskutovaný komplex $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$, který se velmi výrazně vychyluje od navržené korelace. Na základě této práce si tento nesoulad vysvětlujeme předpokládaným částečným rozkladem I-komplexu, který výrazně postihl magnetická data, tak jak tomu bylo i v případě **1c**.

U mnohých látek připravovaných v této práci, zvláště u komplexů **3c** a **3d**, se objevoval velký problém s jejich nestabilitou vůči oxidaci případně vůči vzdušné vlhkosti, což je očekávatelné u látek s nenasycenou koordinační sférou. I přes přípravu těchto látek v inertní atmosféře a jejich následné skladování v evakuovaných exikátorech se mnohé z nich nepodařilo připravit v dostatečné čistotě, zvláště pokud se delší dobu skladovali nebo s nimi bylo častěji manipulováno.

Z výsledných dat je zřejmé, že nejvyšší hodnoty magnetické anizotropie dosahuje komplex **3d** s chromoforem $\{\text{CoS}_2\text{N}_2\}$, kde je hodnota parametru $D = -16,9 \text{ cm}^{-1}$. To je ve shodě s dříve publikovanými pracemi, které potvrzují, že anizotropie látek s užitím analogických ligandů klesá v 16. skupině od O ku Te (na rozdíl od halogenidových ligandů). Zároveň má tato látka minimální rombicitu, což je perspektivní pro přípravu jednomolekulových magnetů. Jejich negativem ale rozhodně je jejich velká nestabilita vůči vlhkosti a oxidaci. U tetrakoordinovaných komplexů s N a O-donorovými ligandy je míra magnetické anizotropie ovlivněna zejména deformací koordinačního polyedru a z mnou získaných dat se jeví, že magneto-strukturní vztahy u těchto látek vhodně popisuje výše zmíněná korelace mezi D a δ .

7. Odkazy

- (1) Buschow, K. H. J.; Boer, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*; Kluwer Academic Publishers: New York, **2003**.
- (2) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *MRS Bull.* **2000**, 25 (11), 66–71.
- (3) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, 365 (6442), 141–143.
- (4) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (3), 179–186.
- (5) Santini, P.; Carretta, S.; Troiani, F.; Amoretti, G. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107 (23).
- (6) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, **1986**.
- (7) Boča, R. *Magnetické a elektrické vlastnosti látok*; Nakladateľstvo STU: Bratislava, **2010**.
- (8) Mørup, S.; Hansen, M. F. *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.* **2007**, 1–18.
- (9) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (4), 2470–2491.
- (10) Waldmann, O. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (24), 10035–10037.
- (11) Boča, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (9–10), 757–815.
- (12) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N. A.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (33), 3927.
- (13) Boča Roman. *Chémia koordinačných a organokovových zlúčenín*; Nakladateľstvo STU: Bratislava, **2009**.
- (14) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Tsai, H. L.; Hendrickson, D. N.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Christou, G.; Folting, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (5), 1804–1816.
- (15) Aromí, G.; Brechin, E. K. *Struct. Bond.* **2006**, 122, 1–67.
- (16) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (10), 2754–2755.
- (17) Krzystek, J.; Telser, J.; Knapp, M. J.; Hendrickson, D. N.; Aromi, G.; Christou, G.; Angerhofer, A.; Brunel, L. C. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, 21 (3–4), 571–585.
- (18) Abbati, G. L.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (7), 1430–1431.
- (19) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229–238.
- (20) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (29), 8694–8695.
- (21) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (4), 1224–1225.
- (22) Bar, A. K.; Pichon, C.; Sutter, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 346–380.
- (23) Chen, L.; Wang, J.; Wei, J. M.; Wernsdorfer, W.; Chen, X. T.; Zhang, Y. Q.; Song, Y.;

- Xue, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (35), 12213–12216.
- (24) Antal, P.; Drahoš, B.; Herchel, R.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (12), 5957–5972.
- (25) Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočňák, I.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5896–5898.
- (26) Rajnák, C.; Titiš, J.; Fuhr, O.; Ruben, M.; Boča, R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (16), 8200–8202.
- (27) Deng, Y. F.; Wang, Z.; Ouyang, Z. W.; Yin, B.; Zheng, Z.; Zheng, Y. Z. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (42), 14821–14825.
- (28) Yao, X. N.; Du, J. Z.; Zhang, Y. Q.; Leng, X. B.; Yang, M. W.; Jiang, S. Da; Wang, Z. X.; Ouyang, Z. W.; Deng, L.; Wang, B. W.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 373–380.
- (29) Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15814–15817.
- (30) Novikov, V. V.; Pavlov, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M. E.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (31), 9792–9795.
- (31) Nemeč, I.; Herchel, R.; Kern, M.; Neugebauer, P.; van Slageren, J.; Trávníček, Z. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (3), 1–14.
- (32) Titiš, J.; Miklovič, J.; Boča, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 72–75.
- (33) Krzystek, J.; Zvyagin, S. A.; Ozarowski, A.; Fiedler, A. T.; Brunold, T. C.; Telser, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (7), 2148–2155.
- (34) Yang, F.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Zeng, G.; Li, G.; Shi, Z.; Wang, B.; Feng, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (46), 5289.
- (35) Boča, R.; Miklovič, J.; Titiš, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2367–2369.
- (36) Saber, M. R.; Dunbar, K. R. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (82), 12266–12269.
- (37) Rajnák, C.; Packová, A.; Titiš, J.; Miklovič, J.; Moncol, J.; Boča, R. *Polyhedron* **2016**, *110*, 85–92.
- (38) Idešicová, M.; Titiš, J.; Krzystek, J.; Boča, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (16), 9409–9417.
- (39) Nemeč, I.; Herchel, R.; Trávníček, Z. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 10761.
- (40) Smolko, L.; Černák, J.; Dušek, M.; Miklovič, J.; Titiš, J.; Boča, R. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (40), 17565–17571.
- (41) Huang, W.; Liu, T.; Wu, D.; Cheng, J.; Ouyang, Z. W.; Duan, C. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (43), 15326.
- (42) Smolko, L.; Černák, J.; Dušek, M.; Titiš, J.; Boča, R. *New J. Chem.* **2016**, *40* (8), 6593–6598.
- (43) Llunell, M.; Casanova, D.; Cicera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. *SHAPE, Version 2.1*; Barcelona, Spain, **2013**.
- (44) Buchholz, A.; Eseola, A. O.; Plass, W. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (10), 929–936.

- (45) Ziegenbalg, S.; Hornig, D.; Görls, H.; Plass, W. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (8), 4047–4058.
- (46) Cao, D.; Feng, J.; Ren, M.; Gu, Y.; Song, Y.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (78), 8863.
- (47) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (51), 20732–20734.
- (48) Fataftah, M. S.; Zadrozny, J. M.; Rogers, D. M.; Freedman, D. E. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10716–10721.
- (49) Carl, E.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Stalke, D. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (28), 10109–10115.
- (50) Vallejo, J.; Pardo, E.; Viciano-Chumillas, M.; Castro, I.; Amorós, P.; Déniz, M.; Ruiz-Pérez, C.; Yuste-Vivas, C.; Krzystek, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (5), 3694–3702.
- (51) Bruno, R.; Vallejo, J.; Marino, N.; De Munno, G.; Krzystek, J.; Cano, J.; Pardo, E.; Armentano, D. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (4), 1857–1864.
- (52) Rechkemmer, Y.; Breitgoff, F. D.; van der Meer, M.; Atanasov, M.; Hakl, M.; Orlita, M.; Neugebauer, P.; Neese, F.; Sarkar, B.; van Slageren, J. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10467.
- (53) Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178* (1), 42–55.
- (54) Herchel, R.; Tuček, J.; Trávníček, Z. *Strídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice*; **2009**.
- (55) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42* (3).
- (56) Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2135–2147.
- (57) Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209–217.
- (58) Dvořák, D. *Magnetické vlastnosti tetrakoordinovaných komplexů kobaltu*; Olomouc, Bakalářská práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, **2016**.
- (59) Rudie, A. W.; Lichtenberg, D. W.; Katcher, M. L.; Davison, A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (10).
- (60) Tadjarodi, A.; Bijanzad, K.; Notash, B. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2010**, *66* (10), m1293-4.
- (61) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72* (2), 171–179.
- (62) Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.
- (63) Boča, R.; Biskupič, S. *Kvantová teória chemickej väzby a chemickej štruktúry*; Vydavateľstvo STU: Bratislava, **2011**.
- (64) Corwin, D. T.; Fikar, R.; Koch, S. A. *Inorganic Chemistry.* **1987**, 3079–3080.
- (65) Ananyev, I. V.; Nefedov, S. E.; Lyssenko, K. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *15*, 2736–2743.
- (66) Steiner, T. *Angewandte Chemie - International Edition.* Wiley-Blackwell January 4,

- 2002**, 48–76.
- (67) Chakravorty, S.; Platts, J. A.; Das, B. K. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (43), 11605.
- (68) Miras, H. N.; Zhao, H.; Herchel, R.; Rinaldi, C.; Pérez, S.; Raptis, R. G. *Synthesis (Stuttg.)*. **2008**, 2 (5), 4745–4755.
- (69) Goswami, S.; Mondal, A. K.; Konar, S. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2 (8), 687–712.
- (70) Hrubý, J. *Preparation and characterization of graphene based hybrid materials*; Brno, Master's thesis, Brno University of technology , Faculty of mechanical ingeneering, **2017**.

8. Přílohy

8.1. Mřížkové parametry

Tabulka I: Základní krystalografická data pro komplexy 1b a 1c.

	1b	1c
<i>prost. grupa</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.680(3)	8.9206(5)
<i>b</i> [Å]	9.912(3)	18.0297(11)
<i>c</i> [Å]	18.224(5)	9.9691(7)
α [°]	97.298(10)	90
β [°]	99.411(10)	94.857(2)
γ [°]	116.006(8)	90
<i>V</i> [Å ³]	1511.0(7)	1597.63(17)
<i>T</i> [K]	140(2)	150.(2)
ρ [g·cm ⁻¹]	1.699	1.765
μ [mm ⁻¹]	3.803	3.026
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a,b}	0.0221/0.0450	0.0312/0.1003
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) ^{a,b}	0.0298/0.0464	0.0503/0.0837

Tabulka II: Základní krystalografická data pro komplexy 2a, 2c a 2d

	2a	2c	2d
<i>prost. grupa</i>	<i>Pba2</i>	<i>P4₃2₁2</i>	<i>Pcca</i>
<i>a</i> [Å]	7.7624(11)	10.2361(7)	14.6120(10)
<i>b</i> [Å]	12.0580(13)	10.2361(7)	13.4934(8)
<i>c</i> [Å]	6.8966(9)	14.4467(9)	7.6004(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	95.592(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	645.51(14)	1513.7(2)	1491.41(17)
<i>T</i> [K]	295.(2)	293(2)	120(2)
ρ [g·cm ⁻¹]	1.636	1.519	1.570
μ [mm ⁻¹]	1.725	1.478	1.671
<i>R₁, wR₂ (I > 2σ(I))^{a,b}</i>	0.0347/0.0759	0.0313/0.0938	0.0545/0.1468
<i>R₁, wR₂ (all data)^{a,b}</i>	0.0486/0.0701	0.0386/0.1033	0.0783/0.1639

Tabulka III: Základní krystalografická data pro komplexy **4b1**, **4b2**, **4d** a **4e**

	4b1	4b2	4d	4e
<i>prost. grupa</i>	$P-1$	$P2_1$	$Pbcn$	$C2/c$
<i>a</i> [Å]	8.003(8)	7.6521(4)	18.7855(9)	18.6042(9)
<i>b</i> [Å]	8.441(9)	8.3406(4)	10.2160(5)	11.6679(6)
<i>c</i> [Å]	28.57(3)	21.0450(11)	12.4796(5)	12.7443(5)
α [°]	89.02(3)	90	90	90
β [°]	82.34(3)	93.979(2)	90	113.9390(10)
γ [°]	88.583(18)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1912.41	1339.92	2394.99	2528.5(2)
<i>T</i> [K]	304(2)	120.(2)	120.(2)	120.(2)
ρ [g·cm ⁻³]	1.338	1.292	1.435	1.359
μ [mm ⁻¹]	0.915	0.677	0.757	0.717
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))^{a,b}$	0.0720/0.1391	0.0328/0.0760	0.0360/0.0920	0.0305/0.0728
R_1, wR_2 (all data) ^{a,b}	0.1820/0.1663	0.0418/ 0.0731	0.0581/0.0864	0.0383/0.0694

8.2. Výpočty programu SHAPE 2.1

Tabulka IV: Výpočty programu SHAPE 2.1, kde SP-4 je čtverec, T-4 tetraedr, SS-4 seesaw (houpačka) a vTBPY-4 je vakantní trigonální bipyramida.

Komplex	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4
[Co(pip) ₂]	19,206	3,202	5,127	5,824
[Co{(NtBu) ₃ SMe}]	23,885	10,631	11,863	13,456
(HNEt ₃) ₂ [Co(bmsab) ₂]	23,289	6,286	9,356	9,341
2d	30,859	0,475	7,908	2,178
4c	28,829	0,274	7,953	3,712
4d	31,209	0,565	6,726	2,698
4e	28,169	0,609	7,959	3,326