

**Univerzita Palackého v Olomouci**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra anorganické chemie**



**Kvantově-chemické studium struktury a spektrálních vlastností  
koordinačních sloučenin manganu a železa vykazujících křížení spinových stavů**

Diplomová práce

|                |  |
|----------------|--|
| Autor:         | Bc. Adéla Gottwaldová  |
| Studijní obor: | N1407 Učitelství chemie pro SŠ –<br>Učitelství matematiky pro SŠ |
| Forma studia:  | prezenční  |
| Vedoucí práce: | doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.                                   |

Olomouc 2016

## Bibliografické údaje:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Jméno a příjmení autora: | Bc. Adéla Gottwaldová  |
| Název práce:             | Kvantově-chemické studium struktury a spektrálních vlastností koordinačních sloučenin manganu a železa vykazujících křížení spinových stavů  |
| Typ práce:               | Diplomová  |
| Pracoviště:              | Katedra anorganické chemie   |
| Vedoucí práce:           | doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.   |
| Rok obhajoby práce:      | 2016   |
| Abstrakt:                | <p>Předložená diplomová práce se zabývá koordinačními sloučeninami železa a manganu vykazujícími efekt křížení spinových stavů. Byla provedena literární rešerše zaměřená na analýzu vztahů mezi strukturou a spinovými vlastnostmi výše uvedených sloučenin. Část literární rešerše je věnována popisu vybraných metod teoretické chemie. V rámci experimentální části byla provedena analýza vztahů mezi strukturálními parametry třinácti vybraných komplexů železa s ligandy typu Schiffových bází v jejich nízkospinovém a vysokospinovém stavu. Sledována byla rovněž souvislost mezi spinovým stavem komplexu a parciálními náboji na centrálním atomu a donorovými atomy ligandů. Analýza byla provedena experimentálně určením molekulové struktury a DFT optimalizované struktury. S využitím COSMO modelu explicitního solventu byl rovněž sledován vliv rozpouštědla na geometrii molekul.</p> |
| Klíčová slova:           | Koordinační sloučeniny, železo, mangan, kvantově-chemické výpočty, křížení spinových stavů, Schiffova báze   |
| Počet stran:             | 89   |
| Počet příloh:            | 0  |
| Jazyk:                   | česky  |

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Bc. Adéla Gottwaldová

Title: Quantum Chemical Study of Structure and Spectral Properties of Manganese and Iron Coordination Compounds Exhibiting Spin Crossover Effects

Type of thesis: Diploma

Department: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

The year of presentation: 2016

Abstract: The present diploma thesis deals with manganese and iron coordination compounds exhibiting spin crossover effects. The literature review aimed to analysis of the relationship between structure and spin properties of the above mentioned compounds was performed. A part of the literature review is devoted to a description of selected methods of the theoretical chemistry. In the experimental part the analysis of the relationship between structural parameters of the thirteen selected high and low spin state iron coordination compounds with Schiff bases ligands was carried out. The correlation between spin state of the complex and partial charge of the central atom and ligand donor atoms was observed. The analysis was performed experimentally by determining the molecular structure and DFT optimized structure. The effect of solvent to the geometry of the molecules was also examined using COSMO explicit solvent.

Keywords: Coordination Compounds, Iron, Manganese, Quantum Chemical Calculation, Spin Crossover Effects, Schiff basis

Number of pages: 89

Number of appendices: 0

Language: Czech

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Michala Čajana, Ph.D. Veškeré literární zdroje a informace, které jsem v práci použila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry anorganické chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne: .....

.....

Podpis:

## **Poděkování**

Děkuji doc. RNDr. Michalu Čajanovi, Ph.D. za jeho připomínky, cenné rady a spolupráci, která byla velmi příjemná a za pomoc s formální úpravou práce. Dále bych ráda poděkovala Katedře anorganické chemie za poskytnutí pracovního místa a vybavení. Především však děkuji svým rodičům za podporu po celou dobu svého studia.

# Obsah

|  |  |
|--|--|
| 1 ÚVOD .....   | 8                                      |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST.....   | 11                                     |
| 2.1 KŘÍŽENÍ SPINOVÝCH STAVŮ KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN .....  | 11                                     |
| 2.1.1 Pojetí a mechanismy křížení spinových stavů.....   | 12                                     |
| 2.1.2 Příklady sloučenin vykazujících křížení spinových stavů.....   | 14                                     |
| 2.1.2.1 Křížení spinových stavů sloučenin železa v oxidačním stupni III s ligandy typu pentadentátních Schiffových bází a pseudohalogenidovými koligandy ..... | 15                                     |
| 2.1.2.2 Křížení spinových stavů u sloučenin manganu .....  | 19                                     |
| 2.1.3 Efekty změn spinových stavů.....   | 24                                     |
| 2.2 METODY KVANTOVÉ CHEMIE .....   | 25                                     |
| 2.2.1 Kvantová mechanika .....   | 25                                     |
| 2.2.2 Schrödingerova rovnice.....  | 26                                     |
| 2.2.3 Hartree -Fockova metoda .....  | 29                                     |
| 2.2.4 Korelační energie .....  | 34                                     |
| 2.2.4.1 Konfigurační interakce (CI) .....  | 35                                     |
| 2.2.4.2 Møllerova – Plessetova poruchová teorie .....  | 37                                     |
| 2.2.5 Metody funkcionalů elektronové hustoty (DFT = Density Functional Theory) .....   | 38                                     |
| 2.3 STRUKTURA: FUNKČNÍ VZTAHY V LÁTKÁCH VYKAZUJÍCÍCH SCO.....  | 40                                     |
| 2.3.1 Tvary molekul .....  | 41                                     |
| 2.3.1.1 Zajímavé tvary molekul vyvolávající SCO.....   | 41                                     |
| 2.3.1.2 Strukturní vlivy zpomalující SCO.....  | 42                                     |
| 2.3.2 Krystalové materiály .....   | 43                                     |
| 2.3.2.1 Slabé mezimolekulové vazby.....  | 43                                     |
| 2.3.2.2 Sterická zábrana SCO.....  | 44                                     |
| 2.3.3 SCO zprostředkované neuspořádáním .....  | 45                                     |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....   | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| 3.1 METODY.....  | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| 3.2 STRUKTURA KOMPLEXU A VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍCH MĚŘENÍ A KVANTOVĚ-CHEMICKÝCH VÝPOČTŮ.....   | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| 4 VÝSLEDKY A DISKUZE .....   | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| 5 ZÁVĚR .....  | <b>Chyba! Záložka není definována.</b> |
| 6 LITERATURA.....  | 82                                     |

|   |    |
|---|----|
| 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | 87 |
| 8 PŘÍLOHY .....                           | 89 |

# 1 ÚVOD

Základy koordinační chemie položil již před více než sto lety švýcarský chemik Alfred Werner, nositel Nobelovy ceny za chemii z roku 1913. Zájem o tuto oblast chemie v průběhu let setrvale roste, což zřejmě souvisí především s nárůstem aplikačního využití koordinačních sloučenin. Koordinační chemie se vyznačuje především rozsáhlou strukturní variabilitou molekul i krystalů, a v některých ohledech ji lze srovnat s chemií organickou. Ta však stále zůstává především chemií uhlíku. Je proto bohatá jen množstvím molekul, charakter vazeb se však zásadně nemění. Koordinační sloučeniny jsou sloučeninami především d a f prvků. Vzhledem k velkému počtu těchto prvků, stejně jako variabilitě uspořádání jejich elektronové struktury, disponují koordinační sloučeniny obrovským portfoliem vlastností. Tato skutečnost má také mimo jiné za následek existenci molekul, které mají schopnost se v závislosti na vnějších podmínkách vyskytovat ve formách s různým elektronovým a spinovým uspořádáním. I když jsou tyto sloučeniny známy již po několik desetiletí, teprve v posledních letech se intenzivně zkoumají v souvislosti s jejich potenciálním uplatněním jako součásti spínacích, snímacích, zobrazovacích a dalších zařízení.

Ač byla celá řada procesů, v nichž hrají zásadní roli koordinační sloučeniny, dovedena do aplikační podoby, hledají možná zefektivnění stávajících příprav a výrob alternativní přístupy či nové možnosti využití. Příkladem může být železem katalyzovaná Haber-Boschova syntéza amoniaku. Její řešení je sice známo již více než 100 let, avšak s ohledem na stále větší spotřebu amoniaku se dále hledají nové, levnější způsoby této průmyslové výroby. Je tedy evidentní, že výzkum všeobecně známých věcí není ještě zcela vyřešen. Dalším důvodem, proč roste obliba koordinačních sloučenin, je, že řada kovových prvků, plnicích v nich funkci centrálního atomu, je biogenních. Tyto sloučeniny se rovněž studují například z hlediska své biologické aktivity, což lze případně uplatnit například v medicíně, kde se využívá jejich toxických vlastností. Přejídné kovy a tedy jejich koordinační sloučeniny se využívají také jako supravodivé materiály a materiály pro elektroniku.

Fenomén, jímž se předkládaná diplomová práce zabývá, se nazývá křížení spinových stavů. Jedná se o vnitřní přeměnu spinových stavů, se kterou se setkáváme u sloučenin přechodných a vnitřně přechodných prvků s vhodnou elektronovou konfigurací. K jevu dochází vlivem teploty, tlaku, magnetického pole, elektromagnetického záření a je důsledkem štěpení souborů degenerovaných orbitalů centrálního atomu v ligandovém poli. Různé



elektronové uspořádání má za následek odlišné vzdálenosti mezi centrálním kovem a donorovými atomy, a také rozdílné magnetické, dielektrické a optické vlastnosti. Vztahy mezi molekulovou a krystalovou strukturou a výše zmíněným jevem prozatím nejsou detailně prozkoumány, a předkládaná diplomová práce se proto snaží osvětlit alespoň některé z nich.

Spinové křížení je příkladem molekulové bistability, což je stav, kdy dynamický systém existuje buď v jednom, nebo ve druhém stabilním rovnovážném stavu. Lokální minima potenciální energie těchto dvou stavů jsou oddělena lokálním maximem. Bistabilita, nejen v podobě křížení spinových stavů, představuje technologickou výzvu pro nejrůznější zařízení a aplikace budoucnosti. Dá se předpokládat, že křížení spinových stavů najde uplatnění na poli senzorů, ve fotonických zařízeních, světelných modulátorů či optických filtrů, nebo jako součást zařízení pro ukládání a zpracování dat. V posledním zmíněném případě je jedním z hlavních důvodů vývoje a studia materiálů vykazujících křížení spinových stavů miniaturizace elektronických komponent, protože doposud používané elektronické součástky na bázi křemíku jsou zřejmě již na hranicích svých možností.

K hlavním cílům diplomové práce náleží studium struktury, analýza vlivu výpočtu na geometrii, energii a charakter vazeb, a identifikace vztahů mezi strukturou a spinovými vlastnostmi konkrétních studovaných koordinačních sloučenin. Získání dat pro výše zmíněnou identifikaci je obsahem cílů vedlejších, stejně tak jako porovnání těchto dat na úrovni Hartreeho-Fockovy aproximace a teorie funkcionálu hustoty s dostupnými experimentálními strukturními a spektroskopickými daty, jež byly získány buď z literárních zdrojů, nebo z experimentálních dat získaných v rámci výzkumu na Katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Diplomová práce je rozčleněna na část teoretickou, část experimentální a pasáže týkající se výsledků a diskuze dané práce. První a poslední složka teoretické části diplomové práce obsahuje informace o koordinačních sloučeninách vykazujících křížení spinových stavů a problematiku kvantově-chemického popisu energetických změn, jež souvisejí se změnami molekulové geometrie a elektronové struktury u koordinačních sloučenin vykazujících křížení spinových stavů. Druhá fáze teoretické části diplomové práce je věnována popisu a principu jednotlivých metod kvantové chemie (výpočetní technika a software), jež byly či mohly být použity při výpočtech nezbytných pro experimentální část diplomové práce. Experimentální část diplomové práce zahrnuje vymezení konkrétních koordinačních sloučenin manganu a železa a všech jejich variací, na nichž budou aplikovány praktické výpočty zmíněné ve druhé

pasáži teoretické části diplomové práce. Získané výsledky jsou rovněž předmětem obsahu experimentální části diplomové práce a pro přehlednost a okamžité porovnávání byly seskupeny do tabulek. Dané sloučenině ve všech variacích, u nichž je zkoumaná daná vlastnost, odpovídá vždy jedna tabulka. V pasáži Výsledky a diskuze jsou pro jednotlivé sloučeniny shrnuta důležitá data uvedená v experimentální části diplomové práce, poté jsou data jednotlivých sloučenin vzájemně porovnávána a dávána do širších souvislostí.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Neexistuje jednoznačná a všeobecně přijímaná definice koordinačních sloučenin, obecně se dá říci, že je to útvar vzniklý koordinací, složený z centrálního atomu a ligandů, které jej obklopují, a mezi nimiž je více donor-akceptorových vazeb, než činí hodnota oxidačního čísla centrálního atomu (tedy koordinační číslo koordinační sloučeniny je větší než oxidační číslo centrálního atomu). (1)

Přechodné kovy mohou existovat v různých oxidačních stavech, jejich komplexy se mohou vyznačovat různými koordinačními čísly. Dále se může v závislosti na typu ligandu měnit i vaznost centrálního atomu, v elektronovém obalu atomu mohou být elektrony uspořádány různým způsobem. Počtem a typem ligandů či vnějšími podmínkami tedy lze měnit velikost elektronového spinu komplexu. (1)

Zatímco koordinační sloučeniny v pevné fázi a v roztoku jsou již rozsáhle popsány a využívány, existuje snaha o rozšíření koordinační chemie o měkké materiály, tedy látky, které se snadno deformují výkyvy teploty a dalšími vnějšími činiteli, a jejichž částice dosahují velikosti atomů až zrn. Langmuirovův-Blodgettův tenký film (2) založený na komplexech železa v oxidačním stupni II je vůbec první studií křížení spinových stavů u měkkých materiálů. I přes to, že se dává přednost studiu struktury a vlastností koordinačních sloučenin z hlediska experimentálního, v současnosti existuje zejména díky rozvoji výpočetní techniky i celá škála metod teoretických. Tento způsob studia koordinačních sloučenin umožňuje nahlížet na vnitřní strukturu molekul a získat informace o celé řadě jejich experimentálně špatně dostupných nebo nedostupných vlastností, například o energii elektronů, o jejich rozmístění v prostoru, a podobně. (2)

### 2.1 KŘÍŽENÍ SPINOVÝCH STAVŮ KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN

Křížení spinových stavů, (SCO, spin crossover), je jev pozorovaný u koordinačních sloučenin, zejména oktaedrických koordinačních sloučenin s elektronovou konfigurací  $3d^4$  až  $3d^7$ . (1)

Výše zmíněný jev lze popsat jakožto termodynamický přechod mezi různými spinovými stavy, s nímž je tedy spojena současná existence nejméně dvou těchto stavů projevujících se odlišnými strukturními, magnetickými a dalšími fyzikálními vlastnostmi

v rámci stejných podmínek, a který je důsledkem porušení degenerace d anebo f orbitalů vlivem ligandového pole. Rovnováhu mezi těmito stavy určuje teplota, tlak a záření. (1)

Je známo, že na základě míry elektronové repulze a působení ligandového pole rozlišujeme komplexy vysokospinové a nízko-spinové, přičemž existují jisté okolnosti, při nichž jsou míra elektronové repulze a působení ligandového pole srovnatelné. V takovém případě mohou komplexy existovat jak v nízko-spinových, tak ve vysokospinových stavech. V závislosti na vnějších experimentálních podmínkách tedy vykazují takzvané křížení spinových stavů. Sloučeniny vykazující SCO obsahují zpravidla atomy železa, manganu, kobaltu, niklu, rhodia, nebo některé další. SCO sloučeniny železa a kobaltu, coby biogenních prvků, lze využít biologicky, kdy chemické chování jednoho spinového stavu sloučeniny a rychlost interkonverze ovládají chování sloučeniny jako celku. (1)

Jako příklad lze zmínit oktaedrický  $3d^6$  komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (3), (phen = fenantrolin), u něž platí, že jeho magnetický moment při pokojové teplotě odpovídá vysokospinovému stavu železa v oxidačním stupni II, při teplotách nižších potom nízko-spinovému stavu (diamagnetický). Přechod mezi vysokospinovým a nízko-spinovým stavem může být kromě změny teploty vyvolán například také změnou tlaku, což také pravděpodobně souvisí se změnou délek vazeb mezi centrálním kovem a ligandy, a s elektronovou strukturou. (4)

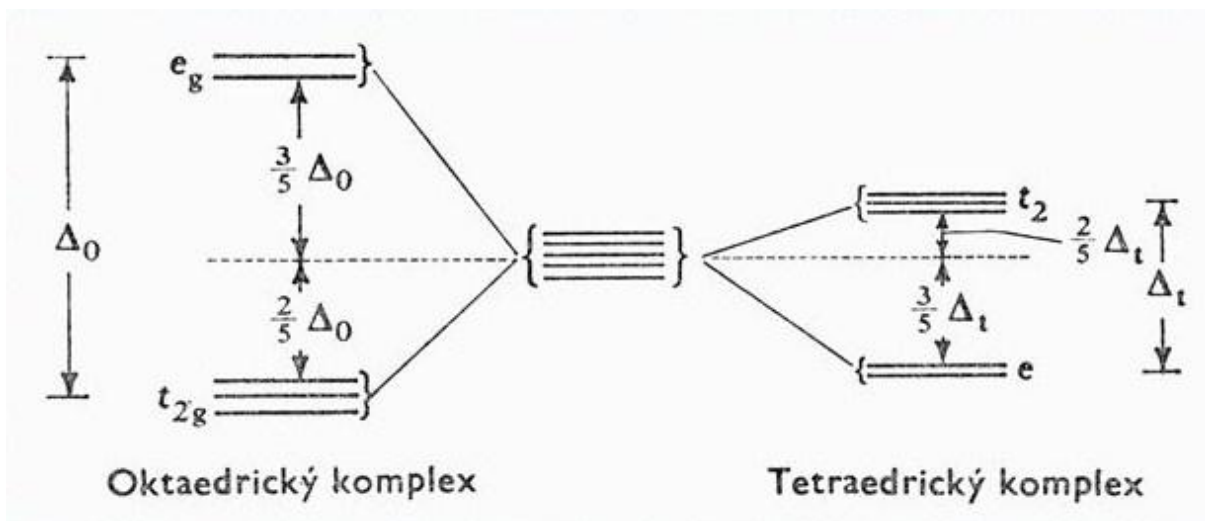
Z teoretického i praktického hlediska je největší zájem po právu věnován takovým přechodům, které nastávají při pokojové teplotě, a při nichž nastává teplotní hystereze o šíři cca 50 K. Při dodržení uvedených podmínek je látka schopna řízeně existovat v konkrétním stavu, což může tvořit základ paměťových zařízení využitelných za běžných fyzikálních podmínek. Křížení spinových stavů lze dále využít například při konstrukci modelových senzorů a přepínačů fungujících na bázi změny barvy účinkem tepla nebo elektromagnetického záření. Mechanismy, jimiž procesy SCO nastávají, jsou zmíněny v následující kapitole. (1)

### 2.1.1 Pojetí a mechanismy křížení spinových stavů

Sloučeniny, u nichž dochází ke křížení spinových stavů, mají v zásadě nestabilní elektronovou konfiguraci vykazující přechody mezi uspořádáními s různým elektronovým spinem (zpravidla vysokospinovými a nízko-spinovými stavy). Změny magnetických

vlastností, barvy a struktury sloučenin, respektive přechody mezi výše zmíněnými stavy, mohou být vyvolány změnou teploty či tlaku, nebo interakcí látky s elektromagnetickým zářením vhodné vlnové délky. (1)

Oktaedrické komplexy mohou existovat ve dvou odlišných elektronových konfiguracích, nízkospinové a vysokospinové, v závislosti na rozdílu energií  $T_{2g}$  a  $E_g$  skupin orbitalů, tedy  $\Delta_0 = 10Dq$  a  $P$ , ( $\Delta_0$  = síla ligandového pole), ( $P$  = oblast excitovaného stavu stejné multiplicity jako oblast stavu základního). Když se  $\Delta_0$  přibližně rovná  $P$ , může nastat SCO, tedy v okolí místa křížení může dojít k přechodu z LS stavu do stavu HS a to kontrolovatelnými, detekovatelnými a vratnými způsoby vlivem teploty, tlaku či elektromagnetického záření.  $P$  se SCO mění málo. Mění jej síla ligandového pole, a to tak, že ve vysokospinovém stavu je  $10Dq$  nižší než  $P$  a v nízkospinovém stavu naopak zase vyšší. (1)



Obrázek I: Štěpení d orbitalů (5)

V 80. letech bylo pozorováno, že komplexy železa v oxidačním stupni II v nízkospinovém uspořádání se vlivem světla měnily v metastabilní HS stavy. Při dostatečně nízké teplotě potom tato změna byla trvalá. Například  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (6), (ptz = pentylentetrazol), při 135 K mění spinový stav, což je doprovázeno změnou barvy, z růžového LS na bezbarvý HS. Několikaminutové ozáření LS při 10 K mění látku na bílou, přičemž vykazuje všechny spektrální a magnetické vlastnosti HS. Změna spinového stavu je kvantitativní a HS je dlouhodobě stabilní, pokud se udržuje teplota kolem 10 K. Při teplotě nad 50 K HS přechází na stabilní LS. Tento jev se nazývá LIESST efekt. (1)

Jak již bylo řečeno, SCO můžeme považovat za přechod elektronů mezi orbitály  $t_{2g}$  a  $e_g$ . S ohledem na to, že  $e_g$  má nevazebný charakter, tak jeho obsazení/neobsazení je doprovázeno prodloužením/zkrácením vazby kov–ligand. Průměrná délka vazby ve vysokospinovém stavu je tedy větší než ve stavu nízkospinovém. Rozdíl činí okolo 0,14 – 0,24 Å, (Å = angström), pro komplexy železa v oxidačním stupni II ( $\Delta S = 2$ ), 0,11 – 0,15 Å pro komplexy železa v oxidačním stupni III ( $\Delta S = 2$ ), 0,09 – 0,11 Å pro komplexy kobaltu v oxidačním stupni II ( $\Delta S = 1$ ) a pro komplexy manganu v oxidačním stupni III ( $\Delta S = 1$ ) 0,28 – 0,33 Å. (1)

Z výše uvedeného vyplývá, že se v důsledku spinového přechodu mění také objem molekul, což má vztah k potenciálnímu vlivu vnějšího tlaku na rovnováhu. Vyšší tlak způsobuje zmenšení objemu molekul, a tedy brání SCO, a naopak. Změny délky vazeb kov–ligand doprovázející spinový přechod také značně ovlivňují velikost vazebných silových konstant. (1)

### 2.1.2 Příklady sloučenin vykazujících křížení spinových stavů

Jedním z prvních systémů, u nichž byl pozorován a studován SCO efekt, byly komplexy trojmocného železa typu  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$  (7), ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$  dithiokarbamat), u nichž spinové křížení nastává při  $\Delta_0 \approx 16\,500\text{ cm}^{-1}$ . Již malá změna ve struktuře ligandu může vést k poměrně dramatické změně energetické diference, a tak ke změně vlastností. Magnetické vlastnosti tak ovlivňuje velikost dithiokarbamatového ligandu, nezanedbatelný vliv má ale také rozpouštědlo. Přítomnost objemných substituentů, jako je například isopropylová skupina, vede k preferenci nízkospinové formy. Středně velké ligandy způsobují SCO při  $T_c = 200\text{ K}$ . A konečně ligandy s malým efektem sterického bránění poskytují stav HS stabilní i při teplotách vyšších. (1)

V této souvislosti byly dále studovány komplexy  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ). Většina teoretických studií SCO pracuje se vzorovými komplexy  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$  a  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$  (8), vykazujícími rychlý přechod při 212, respektive 176 K. Rozsáhle studována byla i řada komplexů chelátového typu obecného značení  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3]$ , (L = chelát). Příkladem je  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  (8), (Htrz = nesubstituovaný 1,2,4-1H-triazol) s 1D polymerní strukturou. V případě, že je sloučenina dokonale suchá, jeví pozvolný přechod při teplotě cca 265 K se slabou teplotní závislostí při asi 5 K. Pokud se k cca 50 mg (mg = miligram) komplexu přidá

kapka vody, přechod bude velice náhlý. Příčinou pozorované změny v chování jsou pravděpodobně vodíkové můstky mezi komplexem a molekulami vody. (1)

SCO byl pozorován také u celé řady komplexů s  $d^7$  konfigurací ( $\text{Co}^{2+}$ ). Příkladem může být sloučenina  $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]$  (9), (ox = oxalát). Vlastnosti komplexního  $\text{Co}^{2+}$  iontu lze v tomto případě ovlivnit velikostí kationtu alkalického kovu.

V  $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{NaCr}(\text{ox})_3]$  (9) je  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ve svém obvyklém HS stavu. Náhradou sodných kationtů za lithné se velikost vazebného místa zmenšuje a  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  kation se dostává do stavu LS, který přijímá za svůj stav základní. (1)

### ***2.1.2.1 Křížení spinových stavů sloučenin železa v oxidačním stupni III s ligandy typu pentadentátních Schiffovýchází a pseudohalogenidovými koligandy***

Jako ligandy se při vývoji SCO vykazujících látek velmi často používají pentadentátní Schiffovy báze. Jejich výhoda u oktaedrických komplexů spočívá v možnosti vyvolání a ovlivňování SCO vazbou jednoduchého monodentátního ligandu na šesté koordinační místo. Poté lze očekávat posuv hodnot kritických teplot v závislosti na pozici ligandů ve spektrochemické řadě. Strukturní a koordinační variabilita těchto pentadentátních ligandů ovšem brání formulaci jednoduchých zobecnění i předpovědi hodnot kritických teplot. (10)

Látky vykazující křížení spinových stavů mohou přecházet mezi referenčními elektronovými stavy s odlišnou spinovou multiplicitou způsobenou vnějším stimulem, jako je teplota, tlak a mírné ozáření. V šesti koordinovaných jednojaderných komplexech s  $d^5$  elektronovou konfigurací centrálního kovu existují tři možné izomery: nízkospinový s  $S = 1/2$ , středospinový s  $S = 3/2$  a vysokospinový s  $S = 5/2$  s příslušnými magnetickými momenty 1,7, 3,9 a 5,9. Vzhledem k regulárnímu oktaedrickému uspořádání přichází v úvahu pouze přechod mezi  $S = 1/2$  a  $S = 5/2$ . (11)

Připraveny, strukturně analyzovány a z magnetického hlediska zkoumány, tak byly například jednojaderné komplexy trojmocného železa s ligandy typu pentadentátních Schiffovýchází odvozených od 5-chlorosalicylaldehydu nebo 2-hydroxyacetonnaftonu a asymetrického 1,6-diammin-4-azahexanu. Koordinační sféra dále obsahovala chloridové, azidové, kyanidové, kyanátové, thiokyanátové nebo selenokyanátové anionty jako koligandy. Thiokyanátové komplexy vykazovaly polymorfismus v důsledku odlišných konformací pentadentátních ligandů nebo v důsledku variability nekovalentních interakcí. Obecně se jedná

o vysokospinové komplexy, výjimku reprezentují komplexy s kyanidovými koligandy. Spinové křížení vykazují při teplotách 42, 114, 282 a 239 K čtyři komplexy obsahující ligandy thiokyanátové či selenokyanátové. Zjištěná magnetická data všech studovaných sloučenin byla analyzována pomocí Hamiltonovského spinového formalismu (metoda ZFS = zero field splitting). Dále byl aplikován Ising model . (10)

Další nedávno publikované práce jsou zaměřeny na řadu analogických komplexů železa v oxidačním stupni III, opět s ligandy typu pentadentálních Schiffových bází. (11)

Komplexy  $[\text{Fe}(\text{3MeO-salpet})(\text{N}_3)]$ ,  $[\text{Fe}(\text{3MeO-salpet})(\text{NCO})].\text{CH}_3\text{OH}$  a  $[\text{Fe}(\text{3Bu5Me-salpet})(\text{NCS})]$  jsou vysokospinové. Komplexy  $[\text{Fe}(\text{3MeO-salpet})(\text{CN})].\text{CH}_3\text{OH}$  a  $[\text{Fe}(\text{3EtO-salpet})(\text{CN})].\text{H}_2\text{O}$  jsou nízkospinové. (12)

Komplexy  $[\text{Fe}(\text{L}^0)(\text{NCO})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^0)(\text{NCS})].\text{CH}_3\text{CN}$  a  $[\text{Fe}(\text{L}^0)(\text{NCSe})].\text{CH}_3\text{CN}$  potom vykazují křížení spinových stavů s teplotami přechodů 155, 151 a 170 K. Komplex  $[\text{Fe}(\text{L}^0)(\text{N}_3)]$  vykazuje pouze malou teplotní závislost ( $T_{1/2\uparrow} = 122\text{K}$ ,  $T_{1/2\downarrow} = 117\text{K}$ ). (12) (salpet se připravil ze salicyladehydu, 3MeO/3EtO zastupuje skupinu methoxy/ethoxy umístěnou na třetím postu aromatického kruhu, 3Bu5Me reprezentuje terciární butyl na třetím a methylovou skupinu na pátém místě).

Ukázalo se, že komplexy železa v oxidačním stupni III s ligandy typu pentadentálních Schiffových bází a pseudohalogenidovými koligandy, lze rozdělit do čtyř skupin:

I/ vysokospinové komplexy:  $[\text{Fe}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{N}_3)]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}].x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCO})]$  a dva polymorfy komplexu  $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{NCS})]$ ;

II/ komplexy  $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{NCS})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCS})]$  a  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCSe})]$  vykazující křížení spinových stavů mezi stavem  $S_L = 1/2$  a stavem  $S_H = 5/2$ ;

III/ jedna sloučenina vykazující změnu spinu mezi stavy  $S_L = 3/2$  a  $S_H = 5/2$  a to polymorf  $\alpha\text{-Fe}(\text{L}^2)(\text{NCS})]$ ;

IV/ nízkospinový komplex  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{CN})]$ . (12)

Stabilizace nízkospinových stavů ligandy  $\text{CN}^-$  koreluje s jejich silou ligandového pole, na rozdíl od stabilizace vysokospinových stavů slabými ligandy typu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCO}^-$  a  $\text{N}_3^-$ . Ligandy  $\text{NCS}^-$  stabilizují buď vysokospinové stavy nebo zapříčiňují stabilitu komplexů vykazujících křížení spinových stavů. Neobvyklé chování komplexu  $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{NCS})]$  (13) je vysvětlováno rovnováhou síly ligandového pole spolu se strukturální distorzí chromoforu a specifickým krystalem. (13)



Teplotní přechody u látek  $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{NCS})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCS})]$  a  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCSe})]$  odpovídají hodnotám 114, 280 a 293 K. Tyto hodnoty odpovídají změnám entalpie (související s magnetickými daty):  $\Delta H = 1,61, 5,77$  a  $6,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Změna entalpie je způsobena energetickým rozdílem nízko a vysokospinových stavů, který může být ovlivněn silou krystalového pole. Průměrná délka vazby Fe-X (X = N) vysokospinových komplexů železa v oxidačním stupni III se pohybuje okolo 2 Å (kolísá mezi 2,013 Å po křížení spinových stavů a 1,994 Å během křížení pro komplexy obsahující ligandy  $\text{NCS}^-$ ). Zvyšování síly krystalového pole způsobuje nárůst entalpie i teploty přechodu; nárůst síly krystalového pole odpovídá následujícím hodnotám:  $\text{Cl}^- (0,78) < \text{N}_3^- (0,83) < \text{NCS}^- (1,02) < \text{NCSe}^- (1,05) < \text{CN}^- (1,7)$ , čemuž lze porozumět díky konstantní teplotě přechodu  $T_c = \Delta H/\Delta S$ . Entropie se mění u těchto komplexů následovně  $\Delta S = 14,0, 20,6$  a  $22,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nicméně zde existuje závislost pevných stavů ve formě  $J/k = 52, 180$  a  $197 \text{ K}$  nebo jednotky molární energie  $J' = R(J/k) = 0,43, 1,50$  a  $1,64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (13)

Spin komplexů železa v oxidačním stupni III, které obsahují L ligandy typu pentadentálních Schiffových bází vzniknuvší buď ze salicylaldehydu nebo z acetonafyonu, mohou být změněny šesti pseudohalogenidovými ligandy X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCSe}^-$  a  $\text{CN}^-$ . Zatímco slabé ligandy stabilizují u komplexů  $[\text{Fe}(\text{L}^5)\text{X}]$  vysokospinové stavy, kyanidové ligandy stabilizují stavy nízko-spinové. Thiokyanátové komplexy jsou buď vysokospinové nebo vykazují spolu s ligandy selenokyanátovými křížení spinových stavů. Teploty přechodu odpovídají hodnotám 42, 114, 280 a 293 K u komplexů  $\alpha$ - $[\text{Fe}(\text{L}^2)(\text{NCS})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{NCS})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCS})]$  a  $[\text{Fe}(\text{L}^3)(\text{NCSe})]$ . (10)

Další série obsahuje osm jednojaderných komplexů železa v oxidačním stupni III se Schiffovými bázemi, kde hlavní složkou je  $[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{L}^1)]\cdot\text{S}$  (11), ( $\text{H}_2\text{L}^5$  ligand typu pentadentální Schiffovy báze,  $\text{L}^1$  pseudohalogenidový ligand a S molekula rozpouštědla, pozn. stejně tak v dalších sloučeninách Fe obsahujících L). Pro syntézu ligandů typu Schiffových bází  $\text{H}_2\text{L}^5$  se použily různé aromatické deriváty 2-hydroxyaldehydů v kombinaci s nesymetrickým triaminem 1,6-diammin-4-azahexanem. Nízko-spinové sloučeniny byly připraveny za použití kyanidového ligandu:  $[\text{Fe}(\text{3m-salpet})(\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{3e-salpet})(\text{CN})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , zatímco vysokospinové sloučeniny se získaly reakcí pseudohalogenidových (jiných než kyanidových) ligandů s komplexem  $[\text{Fe}(\text{L}^5)\text{Cl}]$  vzniknuvším z salicylaldehydových derivátů:  $[\text{Fe}(\text{3Bu5Me-salpet})(\text{NCS})]$ ,  $[\text{Fe}(\text{3m-salpet})(\text{NCO})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  a  $[\text{Fe}(\text{3m-salpet})-(\text{N}_3)]$ . Sloučeniny vykazující křížení spinových stavů

byly připraveny pouze v případě vzniku  $L^5$  z 2-hydroxy-1-naftaldehydu, ( $H_2L^5$   $H_2napet$ ):  $[Fe(napet)(NCS)].CH_3CN$ ,  $[Fe(napet)(NCSe)].CH_3CN$ ,  $[Fe(napet)(NCO)]$  a  $[Fe(napet)(N_3)]$ , který navíc vykazuje teplotní závislost. (11)

V předcházejících pracích bylo ukázáno, že prekurzory komplexů  $[FeL^5Cl]$  (14, 15) obsahující chloridové ligandy pentadentátních Schiffových bází  $L^5$  jsou vhodnými sloučeninami pro syntetickou strategii „bottom up“ zaměřenou na syntézu dvoujaderných a čtyřjaderných komplexů. Dokonce existují sedmijaderné sloučeniny vykazující křížení spinových stavů, kde můstkovým ligandem je ferrokyanidový anion. Nedávno jsme hovořili o nové skupině dvojjaderných komplexech železa v oxidačním stupni III s můstkovým kyanidovým ligandem vykazujících pozvolné křížení spinových stavů. Změna spinu je významně ovlivněna silnou výměnnou interakcí a je tedy pozvolnou charakteristikou. Nicméně, hlavní úkolem zůstává najít vhodné ligandy či komplexy, které zachovávají křížení spinových stavů a vykazují výraznou náhlou změnu spinu. (14, 15)

Reakce 2 - hydroxybenzaldehydů s alifatickými triaminy jako dpt či pet (16) (dpt = N-(3-aminpropyl)propan-1,3-diammin, pet = N-(2-aminethyl)propan-1,3-diammin) upřednostňují ligandy typu pentadentátních Schiffových bází s donory  $\{N_3O_2\}$ . Tyto snadno připravitelné komplexy s  $FeCl_3$  dávají vznik jednojaderným komplexům  $[FeL^5Cl]$ . V posledním kroku byly chloridové ligandy substituovány vhodnými monodentátními ligandy za vzniku požadovaných sloučenin typu  $[FeL^5L^1]$ , kde  $L^1$  je ligandový anion nebo  $[FeL^5L^1]A$  (A představuje anion, nejčastěji  $BPh_4^-$ ), v případě, že  $L^1$  je neutrální ligand. V případě neutrálních heterocyklických N-donorových ligandů, jako jsou deriváty pyridinu nebo imidazolu, je pozorováno křížení spinových stavů, často pozvolného charakteru. Použití aniontového monodentátního ligandu je vzácné a poukazuje pouze buď na komplexy HS nebo LS v závislosti na typu použitých ligandů. (16)

Řada nových jednojaderných komplexů železa v oxidačním stupni III se Schiffovými bázemi byla zkoumána z hlediska struktury a magnetických vlastností. Pozoruhodné je, že sloučenin s pentadentátním ligandem typu napet vykazují křížení spinových stavů různého typu – od postupného a nekompletního u  $[Fe(napet)(NCS)].CH_3CN$  a u  $[Fe(napet)(NCSe)].CH_3CN$ , ke kompletnímu a relativně náhlému u  $[Fe(napet)(NCO)]$  nebo náhlému s teplotní závislostí u  $[Fe(napet)(N_3)]$ . (16)

Z hlediska strukturního u sloučenin  $[Fe(napet)(NCS)].CH_3CN$ ,  $[Fe(napet)(NCSe)].CH_3CN$  a  $[Fe(napet)(NCO)]$  (17) nevyskytují k  $\pi$ - $\pi$  interakce, které jsou

obvykle zodpovědné za schopnost podléhat SCO. Krystalová struktura komplexu [Fe(napet)(NCO)] obsahuje 1D supramolekulární řetězec, v němž jsou molekuly poutány vodíkovými můstky. S tímto jevem se rovněž setkáváme u komplexu [Fe(napet)(N<sub>3</sub>)], což spolu s přítomnými  $\pi$ - $\pi$  interakcemi vede ke kineticky snadnému SCO. U vysokospinových komplexů vykazujících křížení spinových stavů byla zpozorována odlišná koordinační geometrie s kratší vazbou Fe-N<sub>am</sub> vzhledem k vysokospinovým komplexům nevykazujícím SCO. Na rozdíl od derivátů [Fe(saltrien)]<sup>+</sup> jsme zde nezaregistrovali vliv parametru  $\alpha$  na spinové stavy. V čistých nízkospinových komplexech se tento parametr mění v rozmezí 52 – 76°, a tvar molekuly vysokospinových komplexů se mění ještě více (58 – 83°). Méně proměnné hodnoty parametru  $\alpha$  vykazují sloučeniny s křížením spinových stavů (76 – 86°). Zajímavé je, že velký rozdíl parametru  $\alpha$  mezi hodnotami u nízko a vysokospinových komplexů byl pozorován u komplexů, které vykazují větší změnu kooperativity, například u [Fe(napet)(NCO)] než u těch, které vykazují postupnou změnu, například Fe(napet)(NCS).CH<sub>3</sub>CN a [Fe(napet)(NCSe)].CH<sub>3</sub>CN, nelze z toho však odvozovat žádné finální závěry. (17)

Další výzkum bude zaměřen na detailnější studii sloučenin připravených z molekul [Fe(napet)(NCS)] a vhodných rozpouštědel, aby se zjistilo, jak může druh rozpouštědla ovlivnit magnetické vlastnosti. (11)

#### 2.1.2.2 Křížení spinových stavů u sloučenin manganu

Sloučeniny vykazujících SCO efekt vytváří také mangan, přičemž se v drtivé většině jedná o mangan v oxidačním stavu III. Strukturně a magneticky byly charakterizovány d<sup>4</sup> komplexy manganu typu [Mn(OL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]Cl.3H<sub>2</sub>O (18), (L<sub>1</sub> = 2-(2-pyridylmetylenamin)pyridin). Tyto komplexy obsahují tridentální ligandy. Délka vazby mezi manganem a dusíkovými donorovými atomy se pohybuje v rozmezí 2,14 – 2,19 Å, délka vazby mezi manganem a donorovými atomy kyslíku v axiální poloze je 1,86 Å. Horizontální a vertikální vazebné úhly mezi centrálním atomem a ligandy se pohybují v rozmezí od 90° do 180°. Magnetické vlastnosti těchto komplexů byly studovány při teplotách 77 K a 300 K. Při 77 K se komplex nachází v LS stavu a při 300 K dochází k jednoelektronovému SCO. (19)

Dalším příkladem sloučenin manganu vykazujících SCO jsou mononukleární komplexy manganu v oxidačním stavu III typu [Mn(5-Br-sal-N-1,5-8,12)]ClO<sub>4</sub> (20).

Při teplotě okolo 100 K vykazují kationty tohoto komplexu v LS i HS stavu stejné vlastnosti. Při pokojové teplotě a teplotě nižší než 50 K se nachází v HS stavu a k SCO dochází při teplotě 50 - 250K. Provedena byla také DFT analýza elektronové struktury. (21)

Na základě měření tepelné kapacity a magnetické susceptibility bylo u komplexu [Mn(trp)] (22), ( $\text{trp}^{3-} = \text{tris}[1-(2\text{-azoly})-2\text{-azabuten-4-yl}]\text{amin}$ ), prokázáno, že přechod HS stavu k LS stavu u sloučeniny [Mn(pyrol)tren], ( $\text{H(pyrol)tren} = \text{tris}[1-(2\text{-azoly})-2\text{-azabuten-4-yl}]$ ) (22) nastává přibližně při teplotě 44 K. U komplexu manganu v oxidačním stupni III vykazujícím SCO [Mn(taa)], ( $\text{H}_3\text{taa} = \text{tris}[1-(2\text{-azoly})-2\text{-azabuten-4-yl}]\text{amin}$ ) (22), bylo na základě Jahn-Tellerova efektu pozorováno v HS stavu při teplotě 48 K dielektrické chování. Dielektrická konstanta této sloučeniny se řídí Curie-Weissovým zákonem, kde Curiova teplota činí 26 K, což svědčí o existenci jak LS stavu, tak feroelektricky řízeném stavu při nižších teplotách. Na základě DFT výpočtů bylo zjištěno, že teplota přechodu u  $3d^4$  oktaedrického komplexu manganu v oxidačním stavu III [Mn(pyrol)<sub>3</sub>tren] (22) činí 44 K, což je přibližně dvojnásobek hodnoty, jež byla zjištěna experimentálně. (23)

Krystalová struktura komplexů [Mn(3-MeO-sal-N-1,5,8,12)]-[Ni(dmit)<sub>2</sub>] a [Mn(3-MeO-sal-N-1,5,8,12)][Pt(mnt)<sub>2</sub>] (24) indikuje, že zvětšující se anionty (od  $\text{NO}_3^-$  po  $\text{Ni(dmit)}_2^-$  a  $\text{Pt(mnt)}_2^-$ ) způsobují dimerizaci kationtů a formují střídání kationtů a aniontů, přičemž dochází k úbytku interakcí mezi nimi, existují zde pouze slabé vazby. U první ze sloučenin bylo SCO prokázáno na základě magnetických měření a monokrystalové rentgenové strukturní analýzy. Druhá z uvedených sloučenin je na základě magnetické susceptibility paramagnetem a poslední zmíněná sloučenina se při teplotě 2-300 K nachází v HS stavu. (25)

U komplexů typu [Mn(5-MeO-sal-N-1,5,8,12)]Y (26), kde Y je  $\text{ClO}_4^-$  pro 1,  $\text{BF}_4^-$  pro 2,  $\text{NO}_3^-$  pro 3 a  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  pro 4 bylo prokázáno, že SCO ovlivňuje přítomnosti protonu, mezimolekulární ligandová distorze a mezimolekulární supramolekulární struktury. Krystalografická studie zjistila, že sůl [Mn(5-MeO-sal-N-1,5,8,12)] $\text{ClO}_4$  vykazuje rovnováhu vysokospinové ( $S = 2$ ) a nízkospinové ( $S = 1$ ) formy manganu v oxidačním stupni III při teplotě 100 K. Při pokojové teplotě je potom mangan v HS stavu. K SCO dochází při teplotě mezi 180 – 300 K, při teplotě pod 20 K se látka nachází v HS stavu. (26)

V bis-chelátových pseudo-oktaedrických mononukleárních komplexech manganu s chromoforem  $[\text{MnN}_4\text{O}_2]^{n+}$  ( $n=0,1$ ) se mangan vyskytuje ve všech svých třech hlavních oxidačních stavech v závislosti na přítomných ligandech. Strategická kombinace podstaty a polohy substituentů poskytuje selektivní a spontánní stabilizaci spinových stavů komplexů

manganu, které dle strukturní analýzy mohou vystupovat v obou formách díky přítomnosti či absenci vodíkových vazeb s fenolátovým/fenilickým kyslíkovým atomem. Jedná se o molární formu  $[\text{Mn}\{\text{H}(3,5\text{-R}^1, \text{R}^2)\text{-L}\}_2]$  a formu iontovou  $[\text{Mn}\{\text{H}_2(3,5\text{-R}^1, \text{R}^2)\text{-L}\}\{\text{H}(3,5\text{-R}^1, \text{R}^2)\text{-L}\}]\text{ClO}_4$  (27),  $(\text{H}_2(3,5\text{-R}^1, \text{R}^2)\text{-L})$  = fenolický pyridylhydrazonový ligandový systém, pozn.stejně tak v dalších sloučeninách v tomto odstavci obsahujících  $\text{H}_2(3,5\text{-R}^1, \text{R}^2)\text{-L}$ , přičemž druhá zmíněná forma snadno přechází ve formu deprotonovanou. Vysokospinových stavů je dosahováno pouze v případě, že se fenolátový atom kyslíku neúčastní vodíkové vazby. Komplex manganu v oxidačním stupni II na bázi hydrazonu  $[\text{Mn}\{\text{H}(3,5\text{-tBu}_2)\text{-L}\}_2]\text{ClO}_4$  představuje první sloučeninu tohoto typu, u níž bylo pozorováno SCO. (27)

SCO se objevuje i u monomolekulárních komplexů manganu v oxidačním stupni III typu  $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})]\text{ClO}_4$  s  $\text{TBA}_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ,  $\text{TBA}_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  (28), kde *mnt* je maleonitrildithiolát a  $\text{TBA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ , kde *dmit* je 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolát. Komplexy 1  $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  a 2  $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})]_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  (28) jsou izomorfní a vykazují stlačení osy iontů oktaedrického manganu v oxidačním stupni III. Se zvyšující se teplotou dochází k prodlužování vazby kov-ligand, ale délka osy zůstává zachována. Komplex 3  $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]\cdot\text{MeCN}$  obsahuje vazby  $\pi\text{-}\pi$ ,  $p\text{-}\pi$  a vodíkové vazby. Magnetické studie ukazují, že SCO lze pozorovat u komplexu 1 a 2 při teplotě 230 K. Komplex číslo 3 SCO nevykazuje z důvodu slabého antiferomagnetického spojení zprostředkovaného  $\pi\text{-}\pi$  interakcemi. (28)

Existuje šest solí mononukleárních komplexů manganu v oxidačním stupni III s Schiffovými bázemi jako ligandy. Solvatované komplexy  $[\text{MnL}_3]\text{ClO}_4\cdot 0,5\text{MeOH}$  a  $[\text{MnL}_3]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}$  (29), (*L* = Schiffova báze, stejně tak v dalších sloučeninách v tomto odstavci obsahujících *L*), jsou při 80 K nízkospinové a vykazují pozvolné a nekompletní SCO při 281 K. Komplexy  $[\text{MnL}_4]\text{ClO}_4$  a  $[\text{MnL}_4]\text{NO}_3$  (29) jsou při pokojové teplotě převážně vysokospinové a při tuhnutí vykazují nekompletní SCO. Komplexy  $[\text{MnL}_5]\text{NO}_3$  a  $[\text{MnL}_5]\text{PF}_6$  (29) jsou při všech teplotách vysokospinové, kde *L*<sub>3</sub> je 2,2'-(2,6,9,13-tetraazatetradeka-1,13-dien-1,14-diyl)bis-(3,5-duchlorfenol), *L*<sub>4</sub> 2,2'-(2,6,9,13-tetraazatetradeka-1,13-dien-1,14-diyl)bis-(5-chlorfenol) a *L*<sub>5</sub> 2,2'-(2,6,9,13-tetraazatetradeka-1,13-dien-1,14-diyl)bis-(5-bromfenol). Všechny soli s ligandem *L*<sub>3</sub> a alkoholem jako rozpouštědlem obsahují vodíkové vazby nebo rozpouštědlo, které představuje makrocyclický dimer s vodíkovou vazbou. Komplexy obsahují dvě typické komplexní jednotky s vnitřní rotační symetrií, která nastává při 100K u 1D vodíkových řetězců a přetrvává od varu až po pokojovou teplotu. Komplexy

rovněž obsahují dvě typické jednotky kationtů bez vnitřní symetrie, z nichž jedna obsahuje vazbu kation-anion, jež je podobná vazbě při varu. Komplex rovněž nese slabou vodíkovou vazbu mezi komplexem a protonem, která se neúčastní vodíkových vazeb. (29)

Reakcí manganu a  $\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_2$ , kde E je P nebo As vzniká  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mn}\{\eta\text{-E}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$  (30), kde E je P nebo As. Teplota komplexu závisí na magnetické susceptibilitě z důvodu antiferomagnetických změn a z důvodu SCO. Druhá zmíněná sloučenina jeví dvoukrokové křížení spinových stavů s hysterezí, vyskytuje se tedy ve vysokospinovém ( $S = 5/2$ ) a nízkospinovém ( $S=3/2$ ) stavu. (30)

Dále bylo zkoumáno šest solvatovaných solí mononukleárního komplexu manganu v oxidačním stavu III s chelatovanými hexadentátními Schiffovými bázemi jako ligandy. První z nich, 1,  $[\text{MnL}]\text{PF}_6 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$  (31), (L = chelatovaná hexadentátní Schiffova báze, pozn. stejně tak v dalších sloučeninách v tomto odstavci obsahujících L) vykazuje nízkospinovou elektronovou konfiguraci mezi 10 – 300 K. Zbývajících pět solí, 2  $[\text{MnL}]\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 3  $[\text{MnL}]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 4  $[\text{MnL}]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 5  $[\text{MnL}]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  a 6  $[\text{MnL}]\text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$  (31) naopak vykazuje postupné nekompletní SCO při 100 K a v případech 3-6 také při 293 K. Nízkospinová 1 jako jediná neobsahuje silné vodíkové vazby. 2 a 4 při teplotě 100 K se shlukují do 1D řetězců vodíkových vazeb, které s varem slábnou či zanikají. 3,5 a 6 tyto řetězce netvoří, vykazují vazbu mezi kationem a protonem, kationem a solventem nebo protonem a solventem, které při varu nevykazují změnu. (31)

Rovněž došlo k objasnění mechanismu zodpovědného za kooperativou SCO v  $[\text{MnL}_2]\text{NO}_3$  (32), (L = chelatovaná hexadentátní Schiffova báze, pozn. stejně tak v dalších sloučeninách v tomto odstavci obsahujících L), který obsahuje mangan v oxidačním stavu III. Lze jej vysvětlit na základě přechodů mezi nízkospinovým  ${}^3T_1$  ( $t_2^4$ ) a vysokospinovým stavem  ${}^5E$  ( $t_2^3e$ ), které jsou způsobeny slabou symetrií krystalového pole. Přechod z LS stavu do HS stavu je považován za kooperativní fenomén řízený interakcí elektronového obalu iontů manganu v oxidačním stavu III a jejich deformací, která přechází přes krystalovou mřížku. Tímto způsobem lze rovněž vysvětlit závislost teploty na magnetické susceptibilitě a efektivním magnetickém momentu. (32)

Byly syntetizovány a izolovány i mononukleární šestivazné komplexy manganu v oxidačním stupni III  $[\text{Mn}(5\text{-Br-sal-N-1,5,8,12})]\text{ClO}_4$  (33) s dvoudentátní Schiffovou bází jako ligandem derivovanou z 5-bromsalicylaldehydu nebo

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  jako ligandem. Tyto sloučeniny vykazují dle magnetických měření, monokrystalové rentgenové strukturní analýza a teoretických analýz SCO. Monomerní komplex byl vytvořen z hexadentálních Schiffovýchází a vykazuje zajímavou distorzní oktaedrickou symetrii a nepatrné strukturní změny díky existenci různých spinových stavů manganu v oxidačním stavu III, a to vysokospinového ( $S = 2$ ) a nízkospinového ( $S = 1$ ), které se nacházejí při 100 K v rovnováze. Při pokojové teplotě se sloučenina nachází v HS stavu. Při teplotě 50 – 250 K dosahuje SCO, při teplotě do 50 K zůstává vysokospinová. Teorie funkcionálů elektronové hustoty objasňuje roli orbitalů a mezielektronových efektů při mechanismech SCO u sloučenin manganu v oxidačním stupni III. (33)

Na základě monokrystalové strukturní analýzy byla zjišťována interakce mezi SCO v pevném stavu a strukturou komplexu  $[\text{Mn}(\text{pyrol})_3\text{tren}]$  (34) za vysokého tlaku a nízké teploty. Krystalová struktura při 30 K a  $10^5$  Pa je srovnatelná s HS při 60 K a  $10^5$  Pa a s HS při 293 K a 1 GPa. V závislosti na existenci SCO dochází při nízkých teplotách ke strukturním změnám. Komplexy manganu v oxidačním stupni III ve srovnání s komplexy železa v oxidačním stupni II vykazujících SCO jeví řadu odlišností, například změnu délek vazeb a distorzi mnohostěnu. Analýza sloučenin za vysokého tlaku ukazuje, že kupodivu tlak na centrální kov nezpůsobuje výskyt tepelně závislého SCO. (34)

Dále bylo prokázáno, že SCO podléhají i nitrido komplexy manganu v oxidačním stupni V v závislosti na trigonální a tetragonální symetrii ligandového pole. U trigonálních komplexů  $[(\text{TIMEN}^{\text{xy1}})\text{Mn}(\text{N})]^{2+}$  (1; high-spin  $S = 1$ ;  $\text{TIMEN}^{\text{xy1}} = \text{tris}[2-(3\text{-xylylimidazol-2-ylidenethyl})\text{-amin}]$ ) (35) byla prokázána závislost SCO na teplotě. Následující řada oktaedrických nízkospinových nitrido komplexů manganu v oxidačním stavu V typu  $[(\text{TIMEN}^{\text{xy1}})\text{Mn}(\text{N})\text{-(L)}]^{n+}$  ( $L = \text{MeCN}$  (2),  ${}^t\text{BuNC}$  (3),  $\text{CN}^-$  (4),  $\text{NCS}^-$  (5),  $\text{F}^-$  (6),  $\mu\text{-}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^-$  (7),  $n = 1, 2$ ) (35) představuje první příklady přechodů  $d^2$  komplexů kovových prvků. Spektroskopicky dle teorie ligandového pole a funkcionálu elektronové hustoty má SCO původ v přechodech mezi trigonálním  $2+2+1$  štěpením orbitalů a tetragonálním  $1+2+1+1$ . (36)

### 2.1.3 Efekty změn spinových stavů

V rámci organokovové chemie se řada reakcí týče různých elektronových stavů, tedy stavů rozdílného spinu. Dříve se tyto reakce označovaly jako reakce zakázaného spinu. (37)

Spinové křížení výrazně ovlivňuje reakční mechanismus, rychlostní konstanty, dělicí poměry a teplotní chování u těchto látek. (37)

Tento fenomén není lehké určit konvenčními spektroskopickými metodami. Teoretická chemie však je schopna jej odhalit a kvantifikovat. (37)

Reakce mohou být reakcemi zakázaného spinu v případě, že neexistuje vazba mezi spinem a orbitalem, která je důležitá pro kovy, zejména pro těžké. Pokud vazba existuje, určuje pravděpodobnost, že křížení spinových stavů nastane mezi dvěma odlišnými energetickými stavy s odlišným spinovým uspořádáním. Předmětem studia je souvislost mezi odlišným rozdělením produktů a kinetickými izotopickými jevy. Když je mezi odlišnými stavy silná vazba, reakce se chová jako každá jiná a reaktanty se plynule mění na produkty. (37)

Rychlost reakce je ovlivněna snahou energie dosáhnout takové geometrie, která by umožnila křížení. Faktor přenosu určuje pravděpodobnost přechodu mezi odlišnými potenciálními energiemi s odlišnými spiny. Určit takovou energii je však velmi složitý úkol. (37)

Je třeba pochopit reaktivitu, znát spinové stavy reaktantů a produktů a stavy přechodů. Reakční rychlost závisí na potenciální energii a na způsobu křížení. Místo křížení se dá určit tzv. částečnou optimalizační metodou, která geometrickou optimalizaci provádí pro oba dva stavy. Přesnější a levnější metodou jak určit místo křížení je MECP, (MECP = minimum energy crossing point). Místo, kde adiabatické vlnové funkce kříží oba spinové stavy je ekvivalentní s nalezením místa, kde se kříží neinteragující potenciální energie. (37)

SCO může být způsobeno odlišnými body reakční koordináty. Reakce je takto kontrolována pouze, když je křížení umístěno před sedlový bod. Pokud se nachází za ním, reakční rychlost ovlivňují stejné faktory, jako kteroukoli obyčejnou reakci. (37)



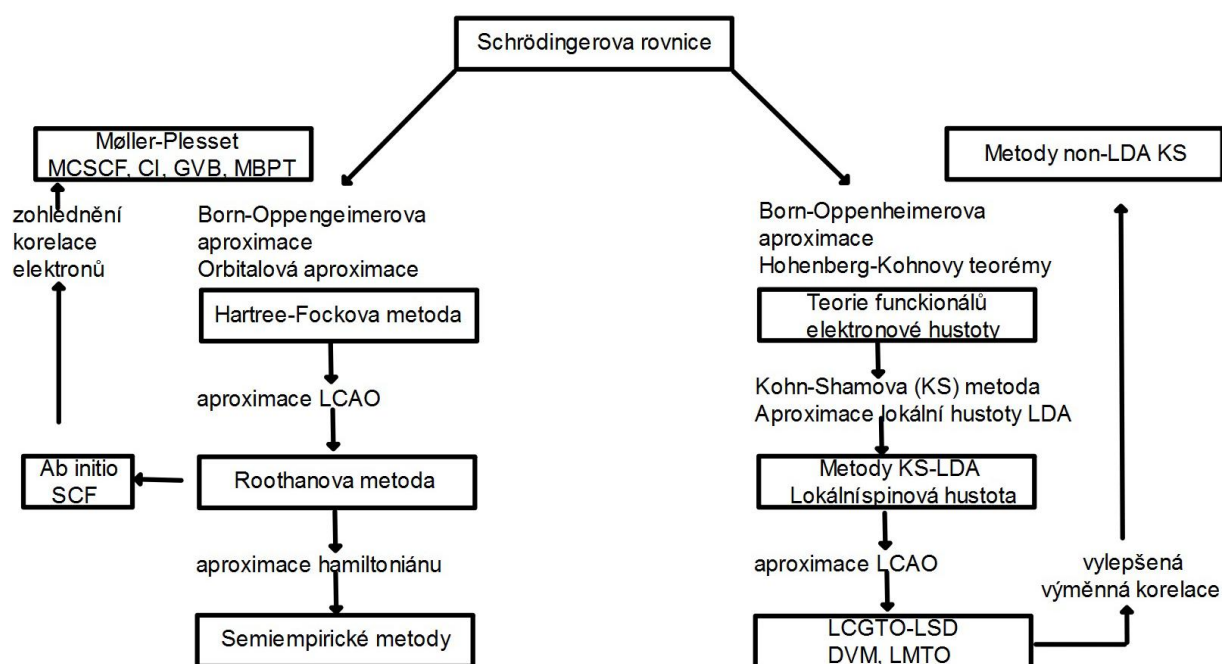
## 2.2 METODY KVANTOVÉ CHEMIE

### 2.2.1 Kvantová mechanika

Chování hmoty, které je důsledkem pohybu, znázorňuje klasická fyzika, tedy Newtonovská mechanika na úrovni polohy a hybnosti částic. V případě popisu úrovně vyšší, tedy atomární a subatomární, která se opírá o charakter vlny a pravděpodobnosti pohybu částice, využíváme vlnové funkce, tedy kvantovou mechaniku popsanou Schrödingerovou rovnicí. Počátek a rozvoj kvantové mechaniky je datován do začátku minulého století, kvantové chemie, která úzce souvisí s výpočetní technikou, pak do posledních 30 let. (37)

Kvantová chemie umožňuje poskytnutí jinak nezjistitelných informací o dané látce, například uspořádání krátce existujících atomů, přičemž zjištěním těchto skutečností lze například i spočítat spektra. (37)

V současné době v rámci kvantové chemie rozlišujeme metody semiempirické (pracují pouze s určitými elektrony,  $\pi$ -elektrony u Hückelovy metody (38), valenční elektrony v metodě INDO (39), kdy ostatní lze zjistit empirickými konstantami) a ab initio (řeší Schrödingerovu rovnici na základě prvotních principů s jistou mírou aproximace). Nejpoužívanější semiempirické metody jsou AM1 (40) a PM3 (41), první metodou ab initio je pak Hartree-Fockova metoda, postupem času upravována a modernizována v tzv. post-HF metody, které se vyznačují zásahem elektronové korelace, tzn., vzájemné interakce mezi elektrony, do výpočtu. Příkladem těchto naposled zmíněných metod jsou Möller-Plessetova perturbanční metoda (42). Výsadní postavení mají metody na úrovni teorie funkcionálu hustoty. (37)



Obrázek II: Metody kvantové chemie (43)

Všechny výše zmíněné metody mají svou hodnotu a oblast použitelnosti. Neexistuje univerzální model, který by byl vhodný pro všechny typy systémů a veličin. Výběr vhodné kvantově chemické metody záleží na velikosti systému, dostupnosti počítačové techniky, softwarovém vybavení pracoviště a na odbornosti uživatele. (43)

### 2.2.2 Schrödingerova rovnice

Schrödingerova rovnice je základním pilířem kvantové mechaniky, a slouží k popisu pohybového stavu mikroobjektu v prostoru. Její zjednodušený tvar má formu (1), kde  $\Psi$  je vlnová funkce,  $\hat{H}$  je Hamiltonův operátor a  $E$  energie.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Hamiltonův operátor a pro systém složený z  $n$  elektronů a  $N$  jader lze zapsat ve tvaru II

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2)$$

kde  $T_e$  je člen pro kinetickou energii elektronů (3),  $T_n$  člen pro kinetickou energii jader (4),  $V_{en}$  člen pro potenciální energii elektrostatické interakce mezi elektrony a jádry (5),  $V_{ee}$  člen pro potenciální energie elektrostatické interakce mezi elektrony (6),  $V_{nn}$  je člen pro potenciální energii mezijaderné elektrostatické interakce (7).  $h$  je Planckova konstanta,  $m$  hmotnost elektronu,  $M$  hmotnost atomového jádra,  $Z_n$  je protonové číslo jádra,  $e$  je náboj elektronu,  $r_{iv}$  je vzdálenost mezi elektronem a jádrem, kde  $r_{ij}$  je vzdálenost mezi elektrony  $i$  a  $j$ , a  $R_{\mu\nu}$  je vzdálenost mezi jádry. (43)

$$T_e = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \quad (3)$$

$$T_n = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{M_\nu} \nabla_\nu^2 \quad (4)$$

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^n \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_\nu e^2}{r_{i\nu}} \quad (5)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu \neq \mu}^N \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}} \quad (7)$$

Hamiltonův operátor nezávisí na čase a rovnice (1) se označuje jako časově nezávislá Schrödingerova rovnice, jejímž řešením získáme stacionární stavy  $\Psi_k$  s diskrétními hodnotami energie  $E_k$ . Stav systému s nejnižší energií  $E_0$  se nazývá stav základní. Hamiltonián v rovnici (I) neobsahuje žádný operátor působící na spin částice. Řešením této rovnice také získáme závislost vlnové funkce  $\Psi_k$  na kartézských souřadnicích. V případě, že  $n + N > 2$ , se Schrödingerova rovnice nedá analyticky řešit. Proto bylo nutné přijmout několik přiblížení a zjednodušení. Kromě separace času se v prvním kroku jednalo o tzv. Born-Oppenheimerovu

aproximaci, tedy oddělení pohybu jader od pohybu elektronů, což znamená separaci celkové vlnové funkce  $\Psi(r,R)$  na elektronovou  $\Psi_R^e(r)$  a jadernou část  $\Psi^n(R)$ . (43)

$$\Psi(r,R) = \Psi_R^e(r) \Psi^n(R) \quad (8)$$

kde  $r$  a  $R$  jsou souřadnice elektronů a jader. (44)

Dalším zjednodušením Schrödingerovy rovnice je tzv. orbitální aproximace, která říká, že mnohoelektronová vlnová funkce  $\Psi(r) = \Psi(1,2,\dots,n)$  se dá vyjádřit jako součin jednoelektronových vlnových funkcí, které se nazývají spinorbitaly:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \quad (9)$$

Tato aproximace předpokládá, že elektrony se pohybují na sobě nezávisle. Jednoelektronové vlnové funkce  $\Psi_i$  tzv. Hartreeho součinu  $\Psi(1,2,\dots,n) = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n)$  se definují jako součin kartézské funkce  $\Phi(x, y, z)$  a funkce spinu

$$\eta(\xi): \Psi(x, y, z, \xi) = \Phi_i(x, y, z) \eta(\xi) \quad (10)$$

kde  $x, y, z$  jsou souřadnice jednoho elektronu a  $\xi$  je spinová souřadnice. Kartézské funkce  $\Phi_i$  se nazývají molekulové orbitály systému. Jelikož existují pouze dvě spinové funkce  $\alpha(\xi)$  a  $\beta(\xi)$ , spinové orbitály mají tvar:  $\Phi_i(x, y, z) \alpha(\xi)$  a  $\Phi_i(x, y, z) \beta(\xi)$ . Daný  $\Phi_i$  může být obsazen dvěma elektrony, jedním se spinem  $\alpha$  (spinorbital  $\Phi_i\alpha$ ), druhým se spinem  $\beta$  (spinorbital  $\Phi_i\beta$ ). (44)

Základním problémem rovnice  $\Psi(1,2,\dots,n) = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n)$  je skutečnost, že není antisymetrická (což vyžaduje Pauliho princip výlučnosti). Z principu antisymetrie plyne, že libovolná  $n$ -elektronová vlnová funkce musí při záměně souřadnic libovolných dvou elektronů změnit znaménko:

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) = -\Psi(2,1,3,\dots,n). \quad (11)$$

(45)

Jako vhodná vlnová funkce, která splňuje Pauliho princip výlučnosti, se používá Slaterův determinant sestavený ze spinorbitalů. (44)

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (12)$$

kde  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  je normovací faktor, který se vypočítá z podmínky ortonormality spinorbitalů, tedy

$$\int \Psi^*(1,2,\dots,n)\Psi(1,2,\dots,n)d\tau_1d\tau_2\dots d\tau_n = 1 \quad (13)$$

kde \* je označená komplexně sdružená vlnová funkce a  $d\tau = dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2\dots$ . Požadavek antisymetrie z rovnice  $\Psi(1,2,3,\dots,n) = -\Psi(2,1,3,\dots,n)$  splňuje funkce (14). Výměnou dvou sloupců determinantu se změní znaménko determinantu, determinant se dvěma stejnými sloupci se rovná nule, takže nelze zkonstruovat nenulovou funkci v případě, že dvěma elektronům přiřadíme stejný spinorbital. Spinorbitaly se musí lišit buď  $\Phi_i$  nebo  $\xi$ , aby splňovaly Pauliho princip výlučnosti. Problémem zůstává nalezení nejvhodnějších molekulových orbitalů  $\Phi_i$ , které se používají ve funkci (14), což lze vyřešit Hartreeho-Fockovou metodou. (43)

### 2.2.3 Hartree -Fockova metoda

Pro praktické výpočty Schrödingerovy rovnice v rámci aproximací uvedených v minulé kapitole byla navržena metoda Hartree-Fockova, která umožňuje aproximativní řešení Schrödingerovy rovnice. Pro zjednodušení uvažujeme pouze systémy s uzavřenými elektronovými obaly složené z N jader a 2n elektronů v takové konfiguraci, že všechny obsazené molekulové orbitaly obsahují dva elektrony, jeden se spinem  $\alpha$ , druhý se spinem  $\beta$ . Pro takový systém má Slaterův determinant tvar:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \Phi_1(2n)\alpha(2n) \\ \Phi_2(1)\alpha(1) & \Phi_2(2)\alpha(2) & \dots & \Phi_2(2n)\alpha(2n) \\ \Phi_3(1)\alpha(1) & \Phi_3(2)\alpha(2) & \dots & \Phi_3(2n)\alpha(2n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_n(1)\alpha(1) & \Phi_n(2)\alpha(2) & \dots & \Phi_n(2n)\alpha(2n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

(43)

Hodnota normovacího faktoru z předcházejícího determinantu se vypočítá z podmínky ortonormality molekulových orbitalů  $\Phi_i$ , tedy platí

$$\int \Phi_i(1)\Phi_j(1)dv_i = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (15)$$

kde  $dv_i$  představuje  $dx_i, dy_i, dz_i$ , což zaručuje ortonormalitu spinorbitalů  $\Psi_i$ . Rovněž samotné funkce spinu  $\alpha$  a  $\beta$  jsou ortonormální. Nejvhodnější molekulové orbitaly systému získáme pomocí variančního principu, který říká, že energie normalizované aproximované vlnové funkce  $\Psi$  vyjádřená rovnicí

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (16)$$

je horní limitou energie základního stavu  $E_0$ , která je exaktním řešením rovnice

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (17)$$

kde  $\hat{H}$  je Hamiltonián definovaný rovnicí

$$H^e = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (18)$$

a je horní hranicí energie základního stavu  $E_0$ , tedy  $E \geq E_0$ . (43)

Energie  $E$  je závislá na vlastnostech jednoelektronových vlnových funkcí  $\Psi_i$ , přičemž nejlepší molekulové orbitaly se získají na základě splnění požadavku minimální energie v rovnici

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (19)$$

a je na ně kladen požadavek ortonormality funkcí  $\Phi_i$ . (43)

Hartree-Fockova metoda je založena na dvou základních krocích:

- 1) odvození celkové energie elektronu  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  použitím funkce  $\Psi$  ve tvaru Slaterova determinantu a  $H$  ve tvaru Hamiltoniánu z rovnice  $H^e = T_e + V_{en} + V_{ee}$ ;

2) minimalizace energie za podmínek daných rovnicí  $\int \Phi_i(1)\Phi_j(1)dv_i = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

Hartee-Fockovy jednoelektronové rovnice mají potom tvar:

$$F(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (20)$$

kde  $\varepsilon_i$  je energie orbitalu  $\Phi_i$  a  $F$  je Fockův operátor ve tvaru  $F(1) = h(1) + \sum_{j=1}^n [2J_j(1) - K_j(1)]$ , kde 1 představuje kartézské souřadnice elektronu 1. (43)

Jednoelektronové operátory z Fockova operátoru mají tvar:

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 - \sum_{v=i}^N \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} \quad (21)$$

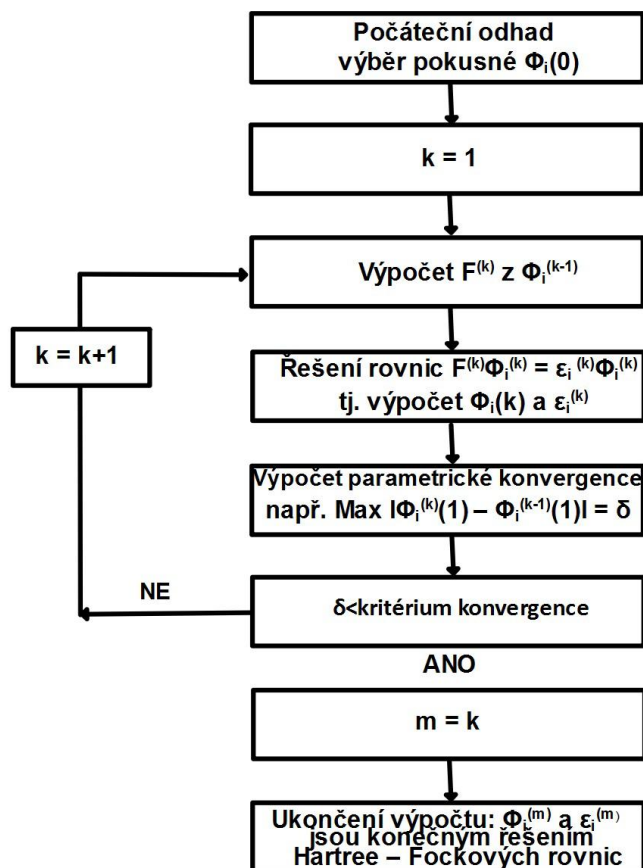
$$J_j(1) \Phi_i(1) = [\int \Phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_j(2) dv_2] \Phi_i \quad (22)$$

$$K_j(1) \Phi_i(1) = [\int \Phi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_j(2) dv_2] \Phi_j(1). \quad (23)$$

(43)

Operátor  $h(1)$  je složen z operátorů kinetické a jaderné energie elektronu 1.  $J_j(1)$  a  $K_j(1)$  jsou coulombovské a výměnné operátory, které jsou zodpovědné za odpuzování elektronů. Místo systému typu vlastní hodnota  $\varepsilon_i$  – vlastní vektor  $\Phi_j$  je rovnice k) složena z integračně diferenciálních rovnic, kde se funkce  $\Phi_j$  nacházejí v operátorech  $J_j$  a  $K_j$ . Proto se tyto rovnice dají vyřešit pouze tzv. iterační procedurou, která je známá pod názvem SCF (Self Consistent Field) nebo metoda selfkonzistentního pole. (43)

V metodě SCF se vychází z počátečního odhadu pomocí zkušebních funkcí  $\Phi_i^{(0)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , které se využijí pro výpočet integrálu z coulombovského a výměnného operátoru Fockova operátoru. (43)



Obrázek III: Iterační procedura řešení Hartree-Fockových rovnic (43)

Řešením Hartree-Fockových rovnic se získají nové molekulové orbitály  $\Phi_i^{(1)}$ , které se v dalším koku použijí pro tvorbu Fockova operátoru  $F^{(2)}$ , což se opakuje až do dosažení konvergence parametru, který může být definován jako maximální odchylka mezi dvěma hodnotami vlnové funkce získanými z jednotlivých kroků iterace. (43)

Hartree-Fockovy rovnice se dají řešit pro atomy s využitím sférické symetrie, jež umožňuje separaci proměnných, přičemž pro molekuly tento postup není možný, proto se používá Hallova či Roothaanova, neboli aproximace lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO). Zde se molekulové orbitály  $\Phi_i$  vyjadřují pomocí báze atomových orbitalů  $\{\chi_\mu\}$  s rozměrem  $m$ .

$$\Phi_i(1) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu \quad (24)$$

(43)



Dalším důležitým krokem je nalezení optimálních hodnot koeficientů  $c_{\mu i}$  pro danou bázi atomových orbitalů  $\{\chi_{\mu}\}$ . S použitím variační metody s vazebnou podmínkou ortonormality ( $\int \Phi_i(1)\Phi_j(1)dv_i = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$ ) Hall a Roothaan prokázali, že optimální hodnoty koeficientů  $c_{\mu i}$  lze získat řešením rovnice

$$\sum_{\mu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu})c_{\nu i} = 0, \mu = 1, 2, \dots, m \quad (25)$$

kde  $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)h(1)\chi_{\nu}(1)dv_1$  a  $G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle \right]$ , kde  $P_{\lambda\rho}$  je matice hustoty definovaná  $P_{\lambda\rho} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\lambda i} c_{\rho i}$ ,  $\langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle$  je zjednodušené označení dvouelektrodového integrálu  $\langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle = \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\lambda}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\nu}(2)\chi_{\rho}(2)dv_1 dv_2$ . (43)

V rovnicích XII je  $\varepsilon_i$  jednoelektronová energie molekulového orbitalu  $\Phi_i$  a  $S_{\mu\nu}$  překryvový integrál definovaný následovně  $S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)dv_1$ . Rovnice XII/ je algebraický tvar Roothaanových rovnic, maticový tvar vypadá následovně:

FC = SCE, kde F, C a S jsou matice typu  $m \times m$  s prvky  $F_{\mu\nu}$ ,  $c_{\mu i}$  a  $S_{\mu\nu}$ . E je diagonální matice s maticovými prvky  $\varepsilon_i$ . Řešením rovnic FC = SCE získáme soubor molekulových orbitalů  $\{\Phi_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ . V konfiguraci základního stavu se  $n$  molekulových orbitalů s nejnižší energií  $e$  obsadí  $2n$  elektrony. Zbytek  $(m - n)$  orbitalů se nazývá virtuální molekulové orbitály. Pro řešení rovnic FC = SCE se používají počítačové programy, přičemž je třeba vyřešit dva problémy:

- 1)  $F_{\mu\nu}$  závisí na matici hustoty  $P_{\lambda\rho}$
- 2) Počet integrálů  $\langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle$  je úměrný  $m^4$ , což omezuje výběr báze atomových orbitalů v praktických výpočtech. (43)

V podstatě existují dvě možnosti řešení rovnic FC = SCE v rámci aproximace LCAO molekulových orbitalů. Metodami ab initio se rovnice řeší pro konkrétní bázi bez dalších aproximací, semiempirické metody zavádějí do rovnice  $F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$  zjednodušené aproximace a nastavitelné parametry, které zvolíme tak, že výpočty povedou ke shodě s experimentálními výsledky. (43)

## 2.2.4 Korelační energie

Výpočty SCF *ab initio* se vzhledem k jejich velké náročnosti na čas výpočtů a kapacitu počítačů používají pouze pro molekuly, které mají do tisíce atomů včetně. Jedním z problémů, které Hartree-Fockova metoda nedokáže postihnout je korelační energie. V jejím rámci se uvažuje, že se každý elektron pohybuje v časově zprůměrněném poli ostatních elektronů. Určit hustotu pravděpodobnosti výskytu  $N$  elektronů znamená určit součin hustot pravděpodobnosti jednotlivých elektronů. Tato vzájemná nezávislost elektronů neodpovídá skutečnosti, že se elektrony odpuzují vlivem coulombovského potenciálu  $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ , proto se mezi pohybem elektronů systému zanedbává korelace. (43)

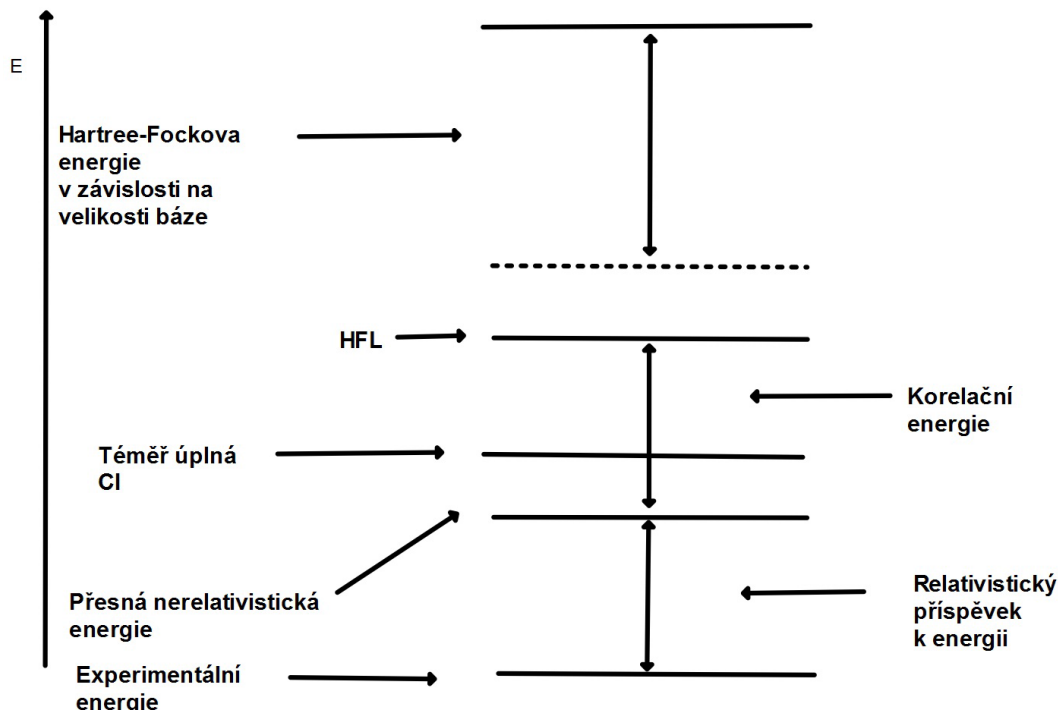
Pro kvantitativní vyjádření velikosti korelační chyby v modelu nezávislých elektronů byla zavedena korelační energie  $E_{cor}$ , která představuje rozdíl mezi přesnou energií daného nerelativistického Hamiltoniánu systému a Hartree-Fockovou limitou energie:

$$E_{cor} = E - E_{HFL} \quad (26)$$

kde  $E_{HFL}$  představuje nejnižší hodnotu energie, které je možno dosáhnout v rámci Hartree – Fockovy metody. Schéma III poukazuje na relativistický příspěvek k energii, vyjádřený jako rozdíl mezi experimentálně nalezenou energií a nejnižší nerelativistickou energií. Příspěvek, je funkcí protonového čísla  $Z$ , pro lehké atomy je tedy zanedbatelný. Korelační energie lze vypočítat metodou konfigurační interakce (CI), poruchových metod (MPn) či metodou spřažených klastrů (CC). Tyto metody jsou obecně velmi náročně na výkon i paměťovou kapacitu počítače, proto k nim přistupujeme v okamžiku, kdy je zahrnutí korelační energie ve výpočtu nevyhnutelné z důvodu přesnosti, například při výpočtu reakční koordináty spojené s vznikem či zánikem vazeb či kvantifikací energií spojených s mezimolekulovými interakcemi. (43)

Korelaci pohybu elektronů v molekule, především pak korelaci mezi elektrony s opačným spinem, Hartree-Fockova metoda popisuje nedostatečně, musí být splněna podmínka invariantnosti  $|\Psi^2|$  vzhledem k výměně libovolných dvou elektronů antisymetrizací vlnové funkce v teorii Hartree-Fockově, jejíž součástí jsou korelační efekty plynoucí z korelace párů elektronů stejného spinu, tedy z výměnné korelace. Pohyb elektronů opačného spinu v rámci Hartree-Fockovy teorie je ale nekorelovaný, proto se využívají

metody, které jsou schopny tuto skutečnost popsat – metody elektronové korelace či metoda post-SCF. Celkem existují dva odlišné způsoby náhledu na zvládnutí problému korelace. (43)



Obrázek IV: Energetická stupnice a korelační energie (43)

#### 2.2.4.1 Konfigurační interakce (CI)

Podstatou metod CI je fakt, že vlnovou funkci  $\Psi$  není možno určit pomocí jednoho determinantu (což splňuje Hartree-Fockova metoda). CI tvoří nové determinanty výměnou jednoho anebo více obsazených orbitalů determinantu Hartree-Fockova jiným, virtuálním orbitalem. V případě jednoduché substituce dojde k nahrazení obsazeného orbitalu  $\Phi_i$  orbitalem virtuálním  $\Phi_a$ , což je ekvivalentní excitaci elektronu do energetičtějšího orbitalu. Oproti tomu při dvojnásobné substituci se nahradí dva obsazené orbitály dvěma orbitály virtuálními, tedy  $\Phi_i \rightarrow \Phi_a, \Phi_j \rightarrow \Phi_b$ , například

$$\Psi_{id} = |\Phi_1, \dots, \Phi_i, \Phi_{a+1}, \dots, \Phi_{i-1}, \Phi_a, \dots, \Phi_n| \quad (27)$$

V případě substituce trojnásobné se vymění tři orbitály apod. (43)

Metoda úplné CI vyjadřuje vlnovou funkci  $\Psi$  jako lineární kombinaci Hartree-Fockova determinantu a všech dalších substituovaných determinantů

$$\Psi = b_0\Psi_0 + \sum_{s>0} b_s\Psi_s \quad (28)$$

kde členy s indexem 0 označují Hartree-Fockovu úroveň a sčítání členů s indexy se vykonává přes všechny substituce a  $b_s$  jsou koeficienty vzniknuvší minimalizací energie výsledné vlnové funkce. (43)

$$\Psi = b_0\Psi_0 + \sum_{s>0} b_s\Psi_s \quad (29)$$

vyjadřuje z fyzikálního hlediska všechny elektronové stavy, neboť dle zákona kvantové mechaniky má každý z nich jistou pravděpodobnost svého výskytu. Úplná CI je proto nejdokonalejší metoda výpočtu molekulového systému, protože je omezena pouze použitou bází. Ukazuje všechny stavy kvantového systému a elektronovou hustotu představuje ve shodě s definicí použité báze. (43)

Metoda úplné CI jde ruku v ruce s teoretickým modelem, neboť je správně definována, je rozměrově konzistentní a variační. Na druhou stranu patří k peněžně nákladným metodám s nepraktickou metodou výpočtu. Z praktického hlediska lepší metody CI dopňují Hartree-Fockovu úroveň přidáním pouze určitého počtu substitucí (excitací). Metoda CSI navrhuje Hartree-Fockův determinant o monoexcitované konfigurace, CID o biexcitace, CISD o obě excitace a CISDT o konfigurace mono-, bi- a triexcitované. Základní nedostatek těchto metod byl shledán v jejich rozměrové nekonzistentnosti. Proto došlo k vytvoření metody kvadratické konfigurační interakce QCI. QCISD k CIST přidává další členy s následkem obnovení rozměrové konzistence a rovněž určuje korelační efekty nekonečného řádu. Metoda QCISD(T) přidává k QCISD trojnásobné substituce, díky čemuž se výpočty zpřesňují. Trojnásobné a čtyřnásobné substituce z CI jsou dodány k QCISD a nazýváme je metodou QCISD(TQ). (43)

### 2.2.4.2 Møllerova – Plessetova poruchová teorie

Tato metoda patří k dalším metodám používajícím se k výpočtům korelační energie. Kvalitativní Møllerova-Plessetova poruchová teorie navrhuje Hartree-Fockovu teorii o vyšší excitace ve formě neiteračních korelací, při čemž se opírá o mnohočásticovou poruchovou teorii vycházející z Hamiltoniánu  $\hat{H} = H_0 + \lambda V$ , kde  $H_0$  je neporušený hamiltonián, který lze řešit exaktně,  $V$  je porucha, v porovnání s  $H_0$  nepatrná, díky čemuž lze určit poruchovou energii a pomocnou funkci mocninného rozvoje operátoru  $V$  dle mocninného parametru  $\lambda$  následujícím způsobem

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (30)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (31)$$

Tyto dvě výše zmíněné rovnice se dosadí do Schrödingerovy rovnice, porovnájí se koeficienty obou jejích stran a získáváme rovnice:

- prvního řádu  $(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0$  (32)

- druhého řádu  $(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)}$  (33)

- třetího řádu  $(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)}$ . (34)

(43)

Jedná se o rovnice všeobecné poruchové teorie, jejichž postupnými úpravami se dostáváme k

$$\Psi^{(1)} = \sum_t \left( \frac{\langle \Psi_t | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \Psi_t \quad (35)$$

(43)

Čitatel a jmenovatel konečného výrazu jsou vždy kladné, čitatel může být nenulový pouze v případě dvojnásobné substituce. Dle teorie Brillouinovy se čitatel rovná nule

při jednoduchých excitacích či při trojnásobných a vyšších substitucích z toho důvodu, že hamiltonián obsahuje pouze jedno- a dvuelektronové členy.  $E^{(2)}$  prvního poruchového příspěvku k Hartee-Fockově energii bude vždy záporná. Exaktní korekce tedy snižuje celkovou energii systému. Møllerova-Plessetova poruchová teorie není variační, tedy korekce vyššího řádu mohou být kladné. V rámci této teorie se u přesnějších výpočtů korelační energie berou v potaz korekce energie vyšších řádů (třetího a vyššího). (43)

### 2.2.5 Metody funkcionalů elektronové hustoty (DFT = Density Functional Theory)

Rovněž jako jiné alternativní metody ab initio vycházejí z předpokladu bezparametrové teorie, tedy jsou založeny na nalezení řešení z prvotních principů a dopomáhají jim k tomu modely SCF elektronové struktury zprůměrněného pole. (44)

Hlavní myšlenka této metody spočívá v použití elektronové hustoty  $\rho(r)$  jako proměnné systému namísto elektronové vlnové funkce  $\Psi(1,2,\dots,n)$ , čehož lze dosáhnout bez ztráty rigoróznosti, neboť bylo prokázáno, že energie základního stavu mnohoelektronového systému je zcela a jednoznačně dána jeho hustotou. I přes to, že nebyla nalezena přesná explicitní funkce závislosti energie na elektronové hustotě, funkcional energie splňuje podmínky variačního principu, tedy je minimem skutečné elektronové hustoty systému. Pro elektronovou energii  $n$ -elektronového systému platí

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i(r_1) \nabla_1^2 \Psi_i(r_1) dr_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}. \quad (36)$$

(44)

První člen přecházející rovnice je kinetická energie referenčního systému neinteragujících elektronů se stejnou celkovou hustotou

$$\rho^{(R)} = \sum_i n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (37)$$

jako je elektronová hustota skutečného systému interagujících elektronů.  $\Psi_i$  a  $n_i$  jsou spinorbitaly a indexy jejich obsazení. (44)

Druhý člen rovnice představuje potenciální energii interakce elektronů a jader, sčítání se provádí přes jádra s nábojem  $Z_A$  umístěné v poloze  $R_A$ . (44)

Třetí člen vyjadřuje klasickou coulombovskou energii interakce mezi hustotami elektronů  $\rho(r_1)$  a  $\rho(r_2)$ . (44)

Posledním členem je výměnná korelační energie  $E_{xc}$ , jedná se o příspěvky energie pocházející z výměnných interakcí, korelačních efektů a rozdílu kinetické energie mezi interagujícím a neinteragujícím systémem s hustotou  $\rho(r)$ . (44)

Z důvodu neexistence exaktního výrazu pro výměnnou korelační energii, se shledáváme se složitostmi týkajícími se určení správné hodnoty tohoto členu. Pro tento problém byla nalezena řada aproximativních řešení výpočtu funkcionalů výměnné korelace. (44)

Aproximativní funkcionaly využívající se u DFT vyjadřují  $E$  jako součet  $E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ , kde  $E^T$  je člen kinetické energie pohybu elektronů,  $E^V$  obsahuje člen potenciální energie přitahování jader a elektronů a člen odpuzování jader,  $E^J$  je vzájemná repulze elektronů a  $E^{XC}$  je člen výměnné korelace a obsahuje zbylou část interakce typu elektron-elektron. Všechny členy tohoto součtu s výjimkou  $E^J$  jsou funkcemi elektronové hustoty a

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(r_2) dr_1 dr_2. \quad (38)$$

(44)

$E^T + E^V + E^J$  vyjadřuje klasickou energii nábojové hustoty  $\rho$ .  $E^{XC}$  součtu  $E^T + E^V + E^J + E^{XC}$  představuje následující příspěvky energie:

- 1) výměnná energie plynoucí z antisymetrie vlnové funkce
- 2) dynamická korelace pohybu jednotlivých elektronů. (44)

Dle Hohenberga a Kohna je  $E^{XC}$  funkcionalém elektronové hustoty, který se aproximuje pomocí integrálu zahrnujícího spinové hustoty a jejich gradienty

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] d^3r \quad (39)$$

kde  $\rho_\alpha$  je  $\alpha$ -spinová hustota a  $\rho_\beta$   $\beta$ -spinová hustota,  $\rho$  je celková spinová hustota,  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ . (44)

V praxi se výpočty DFT provádí analogicky jako výpočty SCF v rámci metody Hartree-Fockovy, na což poprvé upozornili Kohn a Sham, protože Hartree-Fockova teorie rovněž zahrnuje výměnný člen. K současným trendům patří funkcional Beckeho, obsahuje

výměnnou energii Hartree-Fockovu a DFT a DFT korelační příspěvek, pak  $E_{\text{hybrid}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}}E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}}E_{\text{DFT}}^{\text{XC}}$ , kde  $c$  jsou konstanty. (44)

Nyní dochází ke zvyšování oblíbenosti používání metod DFT, které se zkoušely na řadě molekulových systémů. Komparace rovnovážné geometrie, harmonických frekvencí, celkových tvořivých entalpií a dipólových momentů v rámci Hartree-Fockových metod, hybridních metod na úrovni DFT-HF a metod spřáhnutých klastrů přispěla k tomu, že kombinace Hartree-Fockových metod a metod funkcionalů elektronové hustoty, které všechny řadíme k méně časově náročným metodám, poskytují lepší výsledky, než v případě závěrů klasických Hartree-Fockových metod. Metody DFT-HF jsou co do přesnosti analogií s metodami ab initio spřáhnutých klastrů. Působení metod DFT se v současnosti zvýšilo díky zavedení nových pseudopotenciálů, relativistických korekcí, parametrů pro NMR a EPR spektroskopii, diamagnetických vlastností, polarizabilit a metod výpočtu analytických gradientů pro potřeby optimalizace geometrie. Metody funkcionalů elektronové hustoty patří integrálně mezi kvantově chemický software a mohou srovnatelně nahradit jiné metody studia molekulového modelování. (44)

## 2.3 STRUKTURA: FUNKČNÍ VZTAHY V LÁTKÁCH VYKAZUJÍCÍCH SCO

Nejnáročnějším aspektem přípravy nových sloučenin vykazujících SCO, které vykazují technologicky užitečné vlastnosti, je možnost řízeně ovlivňovat charakter přechodu, tedy jeho kinetiku (dochází k němu pozvolna či náhle), závislost či nezávislost na vybraných fyzikálních podmínkách, probíhá-li v jednom či více krocích, apod. (45)

Spinová centra mohou být spojena kovalentní vazbou, jsou-li součástí vícejaderných komplexů nebo koordinačních polymerů. V molekulových krystalech spinová centra mohou interagovat také skrze vodíkové můstky nebo van der Waalsovské interakce, např.  $\pi$ - $\pi$  interakce, nebo jednoduše „mechanickými“ mezimolekulovými kontakty. K nejvhodnějším látkám vykazujícím SCO řadíme molekulové krystaly, u nichž jsou přechody zprostředkovány sekundárními interakcemi, spíše než koordinačními polymery. (45)

Úplné porozumění spinovým přechodům vyžaduje podrobnou znalost struktury molekul, případně krystalů, a také detailní znalost strukturních rozdílů mezi odpovídajícími spinovými stavy. Níže prezentované stati mapují dostupná strukturní data odlišných tříd komplexů v souvislosti se schopností vykazovat SCO i v souvislosti se strukturními změnami



doprovázejícími SCO. Analýza není kompletní, protože strukturní data sloučenin vykazujících SCO nejsou vždy dostupná, případně jsou dostupná pouze pro jeden ze spinových stavů. U řady sloučenin navíc dochází k strukturním změnám vedoucím až k jejich rozkladu. (45)

### 2.3.1 Tvary molekul

Obecně lze tedy říct, že největší strukturní změny pozorujeme u N a P, kdy se délka vazeb mezi kovem a donodrovými atomy se mění o 10 – 13%. U komplexů s O, S a Cl donorovými atomy je SCO doprovázen mnohem menšími strukturními změnami. Krom toho SCO u oktaedrů s  $d^6$  ( $S = 2 \rightarrow 0$ ) a  $d^5$  ( $5/2 \rightarrow 3/2$ ) konfigurací pozorujeme větší strukturní změny než u komplexů s konfiguracemi  $d^4$  ( $S = 2 \rightarrow 1$ ) nebo  $d^7$  ( $3/2 \rightarrow 1/2$ ). (45)

Výše zmíněné informace uvažují pouze změny velikosti spinového centra během přechodů. V pevné mřížce dochází k transformacím relativně snadno. Vysokospinový stav je obecně strukturně flexibilnější než stavy nízkospinové, což je způsobeno delšími, a tedy i slabšími vazbami mezi kovem a ligandy u vysokospinových stavů. Změny tvaru spinových center během SCO mají za následek přeskupení v krystalové mřížce, což může vyústit ve změnu objemu látky, a případně krystalografické fázové změny. (45)

Existuje spousta příkladů sloučenin, u nichž je soudržnost pevné fáze přímo úměrná změnám tvaru molekuly, spojenými se změnou geometrie koordinačního okolí kovu, konformačním změnám na ligandech, případně obojího. Pokud je změna tvaru u vysokospinových a nízkospinových sloučenin příliš velká, může být SCO u pevných látek kineticky brzděno a nemusí k němu docházet. (45)

#### 2.3.1.1 Zajímavé tvary molekul vyvolávající SCO

Uvedme dva příklady těchto vlastností vycházející ze sloučeniny  $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ , (bpp = 1,3-bis(pyrazol-1'-yl)propan),  $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$  (46), (mnt = metal dithiolen komplex) a  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-1-bpp})_2][\text{BF}_4]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (47). Obě tyto sloučeniny vykazují při ochlazení hysterezní změny spinů, které se týkají globálních krystalografických fázových změn. Pravděpodobné vysvětlení tohoto chování se vysvětluje porovnáním s vysoko a nízkospinovými strukturami  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-1-bpp})_2][\text{BF}_4]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Vysokospinový stav této sloučeniny má poněkud deformovanou konformaci ligandu, takže úhel mezi dvěma

tridentálních ligandů je pouze  $76,4^\circ$  (na rozdíl od nezkroucené geometrie, kde tento úhel dosahuje  $90^\circ$ ). V nízkospinovém stavu se tento úhel zvětší na  $81,9^\circ$ , rozdíl tedy činí  $5,5^\circ$ . Srovnatelný rozdíl  $4,5^\circ$  lze pozorovat u  $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$ . Na druhou stranu méně soudružné SCO komplexy typu  $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$  jeví rozdíl  $\leq 0,6^\circ$ , což ukazuje, že v podstatě k žádné konformační deformaci nedochází. (46, 47)

Dalším podobným komplexem je solvatovaná  $[\text{Fe}([\text{HOC}_6\text{H}_4]_2\text{-3-bpp})_2][\text{ClO}_4]_2$  (48, 49), u které dochází ke SCO při 153 K s 40 K tepelnou hysterezní smyčkou. V tomto případě nebyly pozorovány žádné konformační změny ligandů a změny v krystalové struktuře doprovázející přechod. Dochází pouze k reorientaci fenoxysubstituentu, což způsobuje vytlačení atomu kyslíku o 1,5 Å mezi dvěma spinovými stavy. Podobné strukturní změny také vykazuje SCO u  $[\text{Fe}(\text{saltrien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (48, 49), (dmit = 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiol), jehož spinový přechod je spojen se reorientací fenoxyskupin v  $[\text{saltrien}]^{2-}$  ligandech. 30 K tepelná hysterezní smyčka této sloučeniny představuje jednu z nejznámějších smyček u komplexů železa v oxidačním stupni III. (48, 49)

Poměrně odlišným příkladem jsou komplexy  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{L}_{222})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (52), ( $\text{L}_{222} = \text{N}_5$  a  $\text{N}_3\text{O}_2$  makrocyclické ligandy) jehož vysokospinová a nízkospinová forma mají koordinační číslo 7, respektive 6. Tato změna koordinačního čísla a s tím spojené přeuspořádání ligandů se samozřejmě projevuje v uspořádání krystalové struktury. Proto přechod od nízkospinového k vysokospinovému uspořádání v těchto látkách projevuje ve dvou krocích, jednak metastabilním nízkospinovým uspořádáním s koordinačním číslem 7 a jednak vysokospinovým uspořádáním s koordinačním číslem 6. Poslední zmíněná látka, tedy kinetický produkt přechodu, je formována od vysoké po pokojovou teplotu, poté se v intervalu několika hodin vrací pouze k termodynamickému vysokospinovému stavu s koordinačním číslem 7. (50)

### 2.3.1.2 *Strukturní vlivy zpomalující SCO*

Poměrně malé rozdíly ve tvarech přispívají k soudružnosti SCO. Ale rozdíly ve tvarech mezi vysokospinovými a nízkospinovými stavy jsou tak velké, že způsobují tuhnutí látek v jejich vysokospinovém uspořádání. Toto je běžný jev v komplexech železa v oxidačním stupni II typu 1-bpp, jehož vysokospinové uspořádání způsobuje silnou vazebnou Jahn-Tellerovu distorzi, která ústí ve výjimečnou zkroucenou šesti koordinovanou

geometrii. Tato distorze není vlastní nízkospinovým sloučeninám, tedy žádné SCO nezpůsobuje rotaci jednoho ligandu kolem centrálního kovu větší než  $30^\circ$ , což je u pevných stavů nemožné. Méně známé příklady vysokospinových komplexů typu  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  (51, 52), (terpy = terpyridin), také přijímají tuto Jahn-Tellerovu distorzní strukturu v krystalu a nevykazují SCO. Toto je však typické pouze pro pevné stavy, které SCO vykazují pouze v roztoku, kde se uskutečňují velké změny v molekulární geometrii. (51, 52)

Zpomalení SCO strukturní distorzí ve vysokospinových komplexech se objevuje v komplexech železa v oxidačním stavu II typu pyrazolylboratových a pyrazolylmethanových ligandů, například  $[\text{Fe}(\text{HBpz}_3)_2]$  (53, 54), (pz = fenazin), v některých solích komplexů železa v oxidačním stavu III, například  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]^+$  (55), (qsal = quinolylsalicyl komplex), a v komplexech železa v oxidačním stavu III typu tetradentátních  $[\text{salen}]^{2-}$  a hexadentátních  $[\text{saltrien}]^{2-}$  Schifových bází (56). Naopak u systémů 1-bpp a terpy strukturní distorze brání SCO ústí ve změny konformace ligandů spíše než ve změny koordinační geometrie kovu. Efekt distorze na celkový tvar molekuly je ve všech případech stejný. (53, 54, 55)

### 2.3.2 Krystalové materiály

Spinové přechody lze pozorovat mimo jiné i tehdy, pokud se dané strukturní změny šíří efektivně mezi spinovými centry (kooperativita spinového centra). Zásadní roli zde hrají vodíkové můstky,  $\pi$ - $\pi$  interakce, meziatomové coulombické interakce a konformační flexibilita ligandu. (45)

#### 2.3.2.1 Slabé mezimolekulové vazby

První jednoznačný vztah mezi krystalovými materiály a SCO demonstrovali Guionneau a kol. u komplexů typu  $[\text{Fe}(\text{NSC})_2(\text{PM-R})_2]$  (57). Jestliže R = aryl, pak tyto sloučeniny krystalizují v jedné ze dvou blízkce příbuzných krystalických formách vykazující stejný základní motiv krystalického materiálu. Obě struktury podléhají SCO, pokud R je skupina fenylového nebo bifenylového typu. Neexistují žádné  $\pi$ - $\pi$  interakce mezi aromatickými rameny molekul v těchto strukturách. Nejbližší intermolekulární interakce jsou C-H...S vazby z aromatické R skupiny jedné molekuly a z izokyanátových ligandů jejich sousedů. Experimentálně i teoreticky bylo zjištěno, že zde existuje souvislost mezi

interakčními vzdálenostmi v krystalech a šířkou přechodu, což bylo prokázáno měřením magnetické susceptibility. Podobná pozorování bylo provedena u komplexů z řady  $[\text{Fe}(\text{N}_4\text{O}_2)\text{L}_2]$ , (L = bis-heterocyklický chelát), které krystalizují ve dvou SCO polymorfech. Tyto sloučeniny podléhají přechodu náhle, s tepelnou hysterezní šířkou 5 a 70 K, přičemž druhá uvedená látka je sloučeninou s nejširší SCO hysterezní smyčkou. Tyto formy vykazují krátké mezimolekulární vazby mezi vodíkem a kyslíkovými donorovými atomy, které se neobjevují v pokračujícím polymorfu. (57)

Odlišný vztah byl zaznamenán na komplexech  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2\text{L}_2]$  (45), kde L je bis-heterocyklický chelát. Řada těchto sloučenin také vytváří isostrukturní řady, kde jsou molekuly vytvářeny prolínáním aromatických ligandů. (45)

Komplex  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dppz})_2]$  (58, 59), (dppz = dipyridofenazin) podléhá spinovému přechodu při 128K, kde šířka hystereze přesahuje 55K v závislosti na původu vzorku. Bylo prokázáno, že SCO přechod nezpůsobuje fázové změny v krystalové struktuře. Obdobný vztah byl popsán u solí komplexních kationtů  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]^+$ , (qsal = quinolylsalicyl komplex), z nichž některé vykazují podobnou šířku teplotní hystereze. Kationty těchto solí se spojují v kopolarelní 1D řetězcy díky silným  $\pi$ - $\pi$  překryvům. SCO v těchto materiálech vykazuje korelaci s počtem sekundárních vazeb mezi těmito řetězci v 2D a 3D. (58, 59)

### 2.3.2.2 Sterická zábrana SCO

Je-li molekulární okolí spinového centra příliš „zaplněno“, může tato skutečnost spinovým přechodům bránit. Příkladem takového systému je sloučenina  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{dppa})_2]$  (60), která krystalizuje ve třech polymorfech, z nichž dva vykazují SCO při přechodu do pevné fáze, třetí zůstává vysokospinový. Inaktivní polymorf obsahuje distorzní ligandovou konformaci která si vynucuje intermolekulární sterickou vazbu. Toto sterické shromáždění brání pohybu atomů v krystalu, což může být spojeno se spinovým přechodem. Srovnatelně se může projevat u ostatních sloučenin ochlazení SCO stericky vyvolanou konformační distorzí. Situace je odlišná od sloučenin, kde SCO je způsobena ochlazením pomocí molekulární distorze, která je způsobena vlastní sloučeninou, nikoliv vlivem mřížky. (60)

Podobné chování lze pozorovat u komplexů hexadentálních ligandů se strukturou tris-(2-aminoethyl)aminu (tren). Neexistuje jednoznačně identifikovatelný aspekt molekulární struktury těchto sloučenin, který by mohl vysvětlit toto chování. V některých případech může

existovat podobnost se sterickým shlukem okolo ethylenylových ramen u tripodálních ligandů, které jeví podstatné přeuspořádání mezi nízko a vysokospinovými stavy. Pokud v mřížce neexistuje dostatečný prostor k přizpůsobení se konformačním změnám, pak SCO nemůže nastat. (45)

### 2.3.3 SCO zprostředkované neuspořádáním

Bylo dokázáno, že existuje vliv ligandového konformační neuspořádanosti na SCO. Příkladem takového systému je komplex  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{ROH}$  (61), (pic = 2-{aminomethyl}pyridin), kde ROH je solvované tris(2-pikolyamin) dichlorid železa v oxidačním stupni II). Všechny vykazují stejný základní typ krystalové struktury obsahující 2D síť vodíkových vazeb. Jejich spinové chování je nicméně odlišné. Čtyři z nich dosahují SCO při srovnatelné teplotě, buďto ve dvou krocích nebo při složitějších křivkách přechodu. Zbývající dva zůstávají vysokospinové i při teplotě 5K. Detailnější studie naznačují, že tato odlišnost je ovlivněna molekulami solvátu, které zvyšují neuspořádanost krystalové struktury. SCO vyvolává změny tohoto neuspořádání a/nebo pohyb rozpouštědla, což někdy vede ke krystalografickým fázovým změnám. Složitější alkoholy mohou těmto strukturním přeuspořádáním bránit. (61)

Podobné chování mohou vykazovat přítomné anionty. Příkladem budiž komplex  $[\text{Fe}(\text{bppy}z^*)_2]\text{X}_2$  (62), který vykazuje spinové přechody s cca 50% konverzí. (62)

## 6 LITERATURA

- (1) Gisper, J. R.: Coordination Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co **2008**, 403-434
- (2) Gaspar, A. B. Seredyak, M.: Spin crossover in soft matter. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 268, 41-58
- (3) Mabs, F.E. Machin, D.J.: Magnetism and transitiv metal complexes. London, Chapman and Hall **1973**
- (4) Williams, A. F.: Theoretical Approach to Inorganic Chemistry. Berlin, Springer **1979**, 155-156
- (5) <http://slideplayer.cz/slide/3634648>
- (6) Real, J.A. Gaspar, A.B. Munoz, M.C.: Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Trans.* **2005**, 2062
- (7) Hauser, A.: Light-Induced Spin-Crossover and the High-Spin → Low-Spin Relaxation. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155
- (8) Real, J.A. Gaspar, A.B. Niel, V. Munoz, M.C.: Communication between iron (II) building blocks in kooperative spin transitiv phenomena. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121
- (9) Goodwin, H.A.: Spin Crossover in cobalt (II) Systems. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 23
- (10) Krüger, Ch. Augustín, P. Nemeč, I. Trávníček, Z. Oshhio, H. Boča, R. Renz, F.: Spin Crossover in Iron (III) Complexes with Pentadentate Schiff Base Ligands and Pseudohalido Coligands. *Eur.J.Inorg.Chem.* **2013**, 902-915
- (11) Nemeč, I. Herchel, R. Boča, R. Trávníček, Z. Svoboda, I. Fuess, H. Linert, W.: Tuning of spin crossover behaviour in iron (III) complexes involving pentadentate Schiff bases and pseudohalides. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10090-10099
- (12) Nemeč, I. Herchel, R. Boča, R. Trávníček, Z. Svoboda, I. Fuess, H. Linert, W. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10090
- (13) Ikeue, T. Ohgo, Y. Yamaguchi, T. Takahashi, M. Takeda, M. Nakamura, M. *Angew. Chem.* **2011**, 113, 2687
- (14) Boča, R. Fukuda, Y. Gembický, R. Herchel, R. Jaroščiak, R. Linert, W. Renz, F. Yuzurihara, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 411
- (15) Herchel, R. Boča, R. Gembický, M. Kožíšek, J. Renz, F. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4103

- (16) Matsumoto, N. Ohta, S. Yoshimura, C. Ohyoshi, A. Kohata, S. Okawa, H. Maeda, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2575
- (17) Pritchard, R. Barrett, S.A. Kilner, C.A. Halcrow, M.A. *Dalton Trans.* **2008**, 3159
- (18) Banerjee, S. Gangopadhyay, J. Lu, C.-Z. Chen J.-T. Ghosh, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2533
- (19) Liu, Z. Liang, S. Di, X. Zhang, J.: A manganese (III) complex that exhibits spin crossover behaviour. *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, 11, 783-786
- (20) Gütlich, P. Goodwin, H. A.: Spin Crossover in Transition Metal Compounds. *Cur. Chem.* **2004**, 233, 1-47
- (21) Wang, S. Ferbinteanu, M. Marinescu, C. Dobrinescu, A. Ling, Q.-D. Huang, W.: Case Study on a Rare Effect: The Experimental and Theoretical Analysis of a Manganese (III) Spin-Crossover System. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9839-9851
- (22) Sim, P. G. Sinn, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241
- (23) Klokishner, S. I. Roman, M. A. Reu, O. S.: A Model of Spin Crossover in Manganese (III) Compounds: Effect of Intra- and Intercenter Interactions. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11394-11402
- (24) Miyasaka, H. Saitoh, A. Abe, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2622
- (25) Wang, S. Li, Y.-H. Huangf, W.: Effect of Big Planar Anions on the Spin Transition of a Mononuclear Manganese (III) Complex with a Hexadentate Schiff-Base Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2237-2244
- (26) Wang, S. Xu, W. He, W. Takaishi, S. Li, Y. Yamashita, M. Huang, W. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5676-5688
- (27) Shongwe, M.S. Al-Bahri, K. S. Mikuriya, M. Adams, H. Morris, M. J. Bill, E. Molloy, K. C. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9693-9701
- (28) Chen, Y. Cao, F. Wei, R. Zhang, Y. Song, Y. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3783-3791
- (29) Gildea, B. Gavin, L. C. Murray, C. A. Muller-Bunz, H. Harding, Ch. J. Morgan, G. G. *Supramol. Chem.* **2012**, 24, 641-653
- (30) Scheuermayer, S. Tuna, F. Bodensteiner, M. Scheer, M. Layfield, R. A. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 8087-8089
- (31) Pandurangan, K. Gildea, B. Murray, C. Harding, Ch. J. Mueller-Bunz, H. Morgan, G. G. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2021-2029
- (32) Klokishner, S. I. Roman, M. A. Reu, O. S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11394-11402

- (33) Wang, S. Ferbinteanu, M. Marinescu, C. Dobrinescu, A. Ling, Q. Huang, W. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9839-9851
- (34) Guionneau, P. Marchivie, M. Garcia, Y. Howard, J. A. K. Chasseau, D. *Phys. Rev. B.* **2005**, 72, 214408/1-214408/8
- (35) Kropp, H. King, A. E. Khusniyarov, M. M. Heinemann, F. W. Lancaster, K. M. DeBeer, S. Bill, E. Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15538–15544
- (36) Kropp, H. Scheurer, A. Heinemann, F. W. Bendix, J. Meyer, K.: Coordination-Induced Spin-State Change in Manganese (V). *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3562-3572
- (37) Bakac, A.: Physical Inorganic Chemistry. New Jersey, John Wiley & Sons **2010**, 339-395
- (38) Hückel, E.: Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei. **1930**, 60, 423-456
- (39) Pople, J. Beveridge, D.: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill **1970**
- (40) Stewart, J. P. J. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209-220
- (41) Stewart, J. P. J. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221-264
- (42) Möller, C. Pleset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 44, 618-622
- (43) Remko, M.: Molekulové modelovanie. Bratislava, Slovak Academic Press **2000**, 56-80
- (44) Ramachandran, K. I. Deepa, G. Namboori, K.: Computational Chemistry and Molecular Modeling. Berlin, Springer **2008**, 53-113, 155-193
- (45) Halcrow, M. A.: Spin-crossover materials. UK, Wiley & Sons **2013**, 147-170, 443-454
- (46) Nihei, M. Tahira, H. Takahashi, N. Otake, Y. Yamamura, Y. Saito, K. Oshio, H.: Multiple bistability and bistability with dual spin-state conversions in [Fe(dpp)<sub>2</sub>][Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.MeNO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3553-3560
- (47) Money, V. A. Carbonera, C. Elhaïk, J. Halcrow, M. A. Howard, J. A. K. Létard, J.-F.: Interplay between kinetically slow thermal spin-crossover and metastable high-spin state relaxation in an iron (II) complex with similar T<sub>1/2</sub> and T(LIESST). *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5503-5514
- (48) Dorbes, S. Valade, L. Real, J. A. Faulmann, C.: [Fe(sal<sub>2</sub>-trien)][Ni(dmit)<sub>2</sub>]: towards switchable spin crossover molecular conductors. *Chem. Commun.* **2005**, 69-71
- (49) Faulmann, C. Szilágyi, P. A. Jacob, K. Chahine, J. Valade, L.: Polymorphism and its effects on the magnetic behaviour of the [Fe(sal<sub>2</sub>-trien)][Ni(dmit)<sub>2</sub>] spin-crossover complex. *New. J. Chem.* **2009**, 33, 1268-1276



- (50) Nelson, S.M. McIlroy, P. D. A. Stevenson, C. S. König, E. Ritter, G. Waigel, J.: Quadridentate versus quinquedentate co-ordination of some N<sub>5</sub> and N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> macrocyclic ligands and an unusual thermally controlled quintet  $\rightarrow$  singlet spin transition in an iron (II) complex. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 991-995
- (51) Constable, E. C. Baum, G. Bill, E. Dyson, R. van Eldik, R. Fenske, D. Kaderli, S. Morris, D. Neubrand, A. Neuburger, M. Smith, D. R. Wieghardt, K. Zehnder, M. Zuberbühler, A. D.: Control of iron (II) spin states in 2,2':6',2''-terpyridine complexes through ligand substitution. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 498-508
- (52) Brauchli, S. Y. Constable, E. C. Harris, K. Häussinger, D. Housecroft, C. E. Rösel, P. J. Zampese, J. A.: Towards catenanes using  $\pi$ -stacking interactions and their influence on the spin-state of a bis(2,2':6',2''-terpyridine)iron (II) domain. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10739-10748
- (53) Reger, D. L. Little, C. A. Smith, M. D. Rheingold, A. L. Lam, K. C. Concolino, T. L. Long, G. J. Hermann, R. P. Grandjean, F.: Synthetic, structural, magnetic, and Mössbauer spectral study of {Fe[HC(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}I<sub>2</sub> and its spin-state crossover behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1190-1197
- (54) Reger, D. L. Gardinier, J. R. Elgin, J. D. Smith, M. D. Hautot, D. Long, G. J. Grandjean, F.: Structure-function correlations in iron (II) tris(pyrazolyl)borate spin-state crossover complexes. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8862-8875
- (55) Halcrow, M. A.: Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119-4142
- (56) Kennedy, B. J. McGrath, A. C. Murray, K. S. Skelton, B. W. White, A. H.: Variable-temperature magnetic, spectral, and x-ray crystallographic studies of "spin-crossover" iron (III) Schiff-base-Lewis-base adducts. Influence of noncoordinated anions on spin-state interconversion dynamics in [Fe<sup>III</sup>L<sub>n</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Y species (Y = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>; imd = imidazole). *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 483-495
- (57) Guionneau, P. Marchivie, M. Bravic, G. Létard, J.-F. Chasseau, D.: Structural aspects of spin crossover. Example of the [Fe<sup>II</sup>L<sub>n</sub>(NCS)<sub>2</sub>] complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 97-128
- (58) Zhong, Z. J. Tao, J.-Q. Yu, Z. Dun, C.-Y. Liu, Y.-J. You, X.-Z.: A stacking spin-crossover iron (II) compound with a large hysteresis. *Dalton Trans.* **1998**, 327-328

- (59) Yu, Z. Liu, K. Tao, J. Q. Zhong, Z. J. You, X. Z. Siu, G. G.: Rapid cooling and magnetic field-induced cooperative effect for the metastase quintet state in a spin crossover complex. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 4029-4031
- (60) Matouzenko, G. S. Bousseksou, A. Lecocq, S. van Koningsbruggen, P. J. Perrin, M. Kahn, O. Collet, A.: Polymorphism in spin transitive systems. Crystal structure, magnetic properties, and Mössbauer spectroscopy of three polymorphic modifications of [Fe(DPPA)(NCS)<sub>2</sub>][DPPA = (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine]. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5869-5879
- (61) Hostettler, M. Törnroos, K. W. Chernylshov, D. vandal, B. Bürgi, H.-B.: Challenges in engineering spin crossover: structures and magnetic properties of six alcohol solvates of iron (II) tris(2-picolylamine) dichloride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4589-4594
- (62) Elhaik, J. Money, V. A. Barrett, S. A. Kilner, C. A. Evans, I. R. Halcrow, M. A.: The spin-states and spin-crossover behaviour of iron (II) complexes of 2,6-dipyrazol-1-ylpyrazine derivatives. *Dalton Trans.* **2003**, 2053-2060
- (63) <http://gaussian.com>
- (64) <http://gaussview.com>
- (65) <http://mercury.com>
- (66) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652
- (67) Schlegel, H. B. *Theor. Chim. Acta.* **1984**, 66, 333-340
- (68) Backsay, G. B. *Chem. Phys.* **1981**, 61, 385-404
- (69) Klamt, A. Schüumann, G.: COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2*, **1993**, 799-805

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| DFT                             | density functional theory  |
| HS                              | vysokospinový stav   |
| LS                              | nížkospinový stav  |
| SCO                             | křížení spinových stavů  |
| K                               | Kelvin   |
| $\Delta_0$                      | síla ligandového pole  |
| P                               | oblast excitovaného stavu stejné multiplicity jako oblast stavu základního |
| Å                               | Angström   |
| LIESST                          | light-induced excited-spin-state trapping                                  |
| mg                              | miligram   |
| MECP                            | minimum energy crossing point  |
| ZFS                             | dělení nulového pole   |
| CI                              | konfigurační interakce   |
| QCI                             | kvadratická konfigurační interakce   |
| MPn                             | poruchové metody   |
| CC                              | metoda spřažených klastrů  |
| SCF                             | self consistent field  |
| LCAO                            | lineární kombinace atomových orbitalů                                      |
| COSMO                           | conductor-like screening model   |
| inp                             | X-ray geometrie  |
| opt                             | optimalizovaná geometrie   |
| MeOH                            | výpočet v solventu   |
| phen                            | fenantrolin  |
| S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> | dithiokarbamát   |
| bpy                             | 2,2'-bipyridin   |
| ptz                             | pentylentetrazol   |
| trz                             | trazeolid  |
| ox                              | oxalát   |
| bu                              | butyl  |

|                      |  |
|----------------------|--|
| sal                  | salicyldiminato                              |
| dpt                  | N-(3-aminpropyl)propan-1,3-diamin            |
| pet                  | N-(2-aminethyl)propan-1,3-diamin             |
| trp <sup>3-</sup>    | tris[1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl]amin       |
| H <sub>3</sub> taa   | tris[1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl]amin       |
| mnt                  | metal dithiolen komplex                      |
| bpp                  | 1,3-bis(pyrazol-1'-yl)propan                 |
| dmit                 | 1,3-dithiol-2-thion-4,5-dithiol              |
| TIMEN <sup>xy1</sup> | tris[2-(3-xylylimidazol-2-ylidenethyl)]-amin |
| terpy                | terpyridin                                   |
| pz                   | fenazin                                      |
| qsal                 | quinolylsalicyl komplex                      |
| dppz                 | dipyridofenazin                              |
| tren                 | tris-(2-aminoethyl)amin                      |
| pic                  | 2-{aminomethyl}pyridin                       |
| napet                | derivát 2-hydroxynaftaldehydu                |
| salpet               | derivát salicylaldehydu                      |

|     |   |
|-----|---|
| 1   | Fe(napet)(NCS).dmf                              |
| 2a  | 2a_FetsalpetNCS_FIN                             |
| 2b  | 2b_FemsalpetNCO_FIN                             |
| 2c  | 2c_FemasalpetN3_FIN                             |
| 3b1 | 3b_Fe(napet)NCSe.CH <sub>3</sub> CN_100K_FIN    |
| 3b2 | 3b_FenapetNCSe.CH <sub>3</sub> CN_300K_FIN      |
| 3c1 | 3c_FenapetNCO_100K_FIN                          |
| 3c2 | 3c_FenapetNCO_190K_FIN                          |
| 3d  | 3d_FenapetNCS.(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O |
| 4   | FenapetNCS_108K                                 |
| 5   | FenapetNCS.nitromet                             |
| 6   | FenapetNCS.THF                                  |
| 7   | FenapetNCS_298K                                 |

## **8 PŘÍLOHY**

Atomové souřadnice všech analyzovaných systémů jsou na přiloženém CD.

---