

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



**Vliv nevazebných interakcí na strukturu  
a magnetické vlastnosti Co(II) jedno-iontových  
molekulových magnetů s koordinačním číslem 4**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Petr Přecechtěl
Studijní obor:	Chemie pro vzdělávání
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Ondřej František Fellner

Olomouc 2024

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci sepsal samostatně pod dohledem vedoucího bakalářské práce a že jsem uvedl všechnu použitou literaturu na konci práce. Prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce neporušil autorská práva.

Souhlasím s tím, aby byla tato práce přístupná v knihovně katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 30.04.2024

Jméno a Příjmení

(podpis)



## **Poděkování**

Poděkování patří především Mgr. Ondřeji Františkovi Fellnerovi za vedení práce, pomoc při charakterizaci připravených látek, věcné připomínky k samotné bakalářské práci a vřelý přístup a ochotu při tvoření práce samotné. Děkuji také Ing. Ivanu Nemcovi Ph.D. za přínosné poznatky a užitečné rady při interpretaci dat a zpracovávání výsledků.

Současně bych chtěl poděkovat všem, kteří se podíleli na charakterizaci připravených látek, tj. Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za rentgenovou difrakční analýzu na monokrystalu a zpracování DC magnetických dat, doc. Ivanu Šalitrošovi, Ph.D. za provedení magnetických měření a zpracování AC magnetických dat, doc. Mgr. Pavlu Štarhovi, Ph.D. za termogravimetrická měření a Pavle Richterové za měření elementární analýzy.

Na závěr bych chtěl poděkovat členům Katedry anorganické chemie, svým přátelům, rodině a přítelkyni za podporu při tvorbě závěrečné práce a poskytnutí ideálních podmínek ke studiu.

## Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Petr Přecechtěl  
Název práce: Vliv nevazebných interakcí na strukturu a magnetické vlastnosti Co(II) jedno-iontových molekulových magnetů s koordinačním číslem 4  
Typ práce: Bakalářská  
Pracoviště: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci  
Vedoucí práce: Mgr. Ondřej František Fellner  
Rok obhajoby práce: 2024

### Abstrakt:

V této bakalářské práci jsme se zabývali přípravou koordinačních sloučenin s vlastnostmi jedno-iontových magnetů (SIMs) a jejich magneto-strukturní analýzou. Koordinační sloučeniny byly navrženy tak, aby mezi centrálním atomem a N-donorovými atomy ligandu vznikla nevazebná interakce a mohl být studován její vliv na strukturu a magnetické vlastnosti SIMs. Celkem bylo připraveno 12 Co(II) komplexů se vzorcem  $[\text{Co}(\text{6-Rpy-5-Xsal})_2]$ , kde ligandy byly Schiffovy báze odvozené od derivátů 2-aminopyridinu (6-Rpy) s alkylovými substituenty v šesté poloze a derivátů salicylaldehydu s halogenovými substituenty v páté poloze (5-Xsal). Komplexy byly rozděleny do tří skupin s ohledem na nevazebné interakce, které v nich vystupovaly. Všechny připravené komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce na monokrystalu, práškové difrakce, elementární analýzy a infračervené spektroskopie a byly pro ně provedeny teoretické kvantově-chemické výpočty. Dva komplexy byly charakterizovány termogravimetrií a pro jeden komplex byla provedena magnetická měření pomocí SQUID magnetometrie, přičemž byly potvrzeny vlastnosti SIM.

Klíčová slova: magnetismus, jedno-iontové magnety, kobalt, nevazebné interakce  
Počet stran: 71+42  
Jazyk: Čeština

**Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Petr Přecechtěl  
Title: The impact of non-covalent interactions on the structure and magnetic properties of Co(II) single-ion magnets with the coordination number of 4  
Type of thesis: Bachelor  
Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, Czech Republic  
Supervisor: Mgr. Ondřej František Fellner  
Year of presentation: 2024

**Abstract:**

This bachelor thesis deals with the preparation of coordination compounds with single-ion magnet (SIM) properties and their magnetic-structural analysis. The coordination compounds were designed in such a way that a non-covalent Interaction between the central atom and the N-donor atoms of the ligand could occur, and we could study its impact on the structure and magnetic properties of the complexes. In total, 12 Co(II) complexes with the formula of  $[\text{Co}(\text{6-Rpy-5-Xsal})_2]$  were prepared, while the ligands were bidentate Schiff bases derived from 2-aminopyridine derivatives with alkyl substituents in the sixth position (6Rpy) and salicylaldehyde derivatives with halogen substituents in the fifth position (5Xsal). Complexes were divided into three groups according to the non-covalent interactions occurring within the compound. All prepared complexes were characterized by X-ray diffraction, X-ray powder diffraction, elemental analysis and infrared spectroscopy, and theoretical quantum-chemical calculations were conducted on them. Two complexes were characterized by thermogravimetry, and one complex was measured with SQUID magnetometry, which confirmed the characteristics of a SIM.

Keywords: Magnetism, single-ion magnets, cobalt, non-covalent interactions  
Number of pages: 71+42  
Language: Czech

1. ÚVOD .....	4
1.1. Cíle práce.....	5
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1. Koordinační sloučeniny .....	6
2.2. Magnetismus.....	8
2.2.1. Magnetický moment .....	9
2.2.2. Další magnetické veličiny .....	9
2.3. Magnetické materiály .....	11
2.3.1. Diamagnetika .....	11
2.3.2. Paramagnetika.....	11
2.3.3. Feromagnetika, antiferomagnetika, ferimagnetika, superparamagnetika .....	12
2.3.4. Magnetická hysterese.....	14
2.4. Jedno-molekulový magnetismus .....	15
2.4.1. Energetická bariéra $U_{eff}$ .....	19
2.4.2. Tetrakoordinované Co(II) jedno-iontové magnety .....	20
2.4.4. Nevazebné interakce ve vztahu k molekulovým magnetům.....	24
2.4.4.1. Halogenová vazba .....	24
2.4.4.1. Semikoordinace .....	24
3. MOTIVACE PRÁCE .....	25
4. PRAKTICKÁ ČÁST .....	27
4.1. Instrumentace.....	27
4.1.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	27
4.1.2. Elementární analýza (EA).....	27
4.1.3. Infračervená spektroskopie (IR).....	27
4.1.4. Termogravimetrie (TGA/DSC).....	28
4.1.5. SQUID magnetometrie .....	28
4.1.6. Nukleární magnetická rezonance (NMR) .....	28
4.2. Seznam chemikálií.....	29
4.3. Syntéza ligandů.....	29
4.4. Syntéza komplexů.....	33
4.4.1. Syntéza <i>in situ</i> .....	33
4.4.2. Dvoukroková syntéza.....	34
5. VÝSLEDKY .....	37
5.1. Strukturní charakteristika připravených komplexů .....	37
5.1.1. Komplexy s KČ 4+2 .....	38

5.1.2. Komplexy s KČ 4+1 .....	40
5.1.3. Komplexy s KČ 4+1+HB.....	41
5.2. Magnetické vlastnosti připravených komplexů .....	43
5.3. Analýza hustoty náboje .....	44
5.4. Magnetická DC a AC měření .....	50
6. DISKUSE VÝSLEDKŮ .....	52
6.1. Diskuse strukturní charakteristiky komplexů a jejich stability .....	52
6.2. Diskuse teoreticky zjištěných magnetických vlastností komplexů a magneto- strukturních korelací .....	55
7. ZÁVĚR.....	58
POUŽITÁ LITERATURA.....	59
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	65
SEZNAM PŘÍLOH .....	67
PŘÍLOHY .....	68

# 1. ÚVOD

V současné době je v elektrotechnickém průmyslu patrná snaha o miniaturizaci. Velmi důležitou oblast představuje zápis a úschova dat, k němuž se v současnosti využívá magnetických materiálů na bázi  $\text{SmCo}_5$  a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .<sup>1</sup>

Zápis dat je založen na feromagnetických anebo ferimagnetických látkách s uspořádáním na dlouhou vzdálenost (z anglického long range ordering).<sup>2</sup> Tyto látky jsou založeny na tzv. magnetických doménách o velikosti až  $10^{15}$  atomů. Při snaze tyto domény zmenšovat dochází ke ztrátě klíčových magnetických vlastností, jako je například magnetická hysterese, a proto si mnoho vědních oborů klade za cíl nalezení nových magnetických materiálů vhodných pro vyšší míru miniaturizace současné technologie.<sup>3</sup>

Jako velmi zajímavou alternativou vůči běžně využívaným magnetickým látkám se ukázaly jedno-molekulové magnety, které fungují na podobném principu jako běžné magnetické anorganické materiály, avšak místo domény nese magnetické vlastnosti jediná molekula. Tyto molekuly jsou komplexní sloučeniny s jedním nebo více paramagnetickými centrálními atomy. Jako centrální atom mohou vystupovat různé přechodné a vnitřně přechodné kovy, např.  $\text{Co(II)}$ , který je využit i v této práci, a dále například  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Dy(III)}$ ,  $\text{Gd(III)}$  apod.<sup>4</sup>

Současně se nabízí uplatnění jedno-molekulových magnetů v oblasti kvantových počítačů, a to díky tomu, že některé SMMs vykazují kvantovou koherenci s relaxačními časy v řádu několika stovek  $\mu\text{s}$  i při vysokých teplotách.<sup>3,4</sup>

K dnešnímu dni bylo připraveno velké množství jedno-molekulových magnetů o různém složení.<sup>5</sup> V současné době výzkum SMMs cílí především na možnosti depozice těchto magneticky zajímavých molekul na různé 2D povrchy. Ukotvení molekul na povrch totiž umožní kontrolu orientace magnetického momentu molekuly v prostoru, a tedy i následné praktické uplatnění. Pro úspěšné depozice molekul na 2D povrchy je nutná vysoká stabilita připravených koordinačních sloučenin, zejména při využití sublimační anebo drop-cast metody, protože jinak může docházet k rozkladu deponovaných molekul.<sup>6</sup> V roce 2023 byla opublikována práce s úspěšnou depozicí dvou SMMs se složením  $[\text{Co}(\text{salapi})_2]$  a  $[\text{Co}(\text{me-salapi})_2]$  (Hsalapi = 2-methyl-6-(2'-oxybenzylideneamino)pyridin) a Hme-salapi = 2-methyl-6-(2'-oxy-4'-methyl-benzylidinenamino)pyridin). Tyto ligandy byly bidentátně vázané Schiffovy báze, v nichž se vyskytoval třetí donorový atom N, který vytvářel nevazebnou interakci s centrálním atomem, čímž byla molekula více stabilizována.<sup>7</sup> Tato práce si proto klade za cíl

systematickou studii vlivu ne vazebných interakcí na magnetické a strukturní vlastnosti strukturně podobných látek a také vliv na jejich stabilitu.

### **1.1. Cíle práce**

- 1) Vypracovat literární rešerši týkající se jedno-molekulového magnetismu u tetrakoordinovaných kobaltnatých komplexů.
- 2) Příprava kobaltnatých komplexů o složení  $[\text{Co}(\text{L})_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand.
- 3) Podílet se na charakterizaci připravených sloučenin dostupnými analytickými metodami, měření a analýza jejich magnetických vlastností ve spolupráci s vedoucím práce a dalšími zaměstnanci katedry anorganické chemie.
- 4) Podílet se na interpretaci získaných výsledků s ohledem na strukturu připravených látek.
- 5) Výsledky práce budou zpracovány formou bakalářské práce. Rozsah práce: 30-40 stran.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

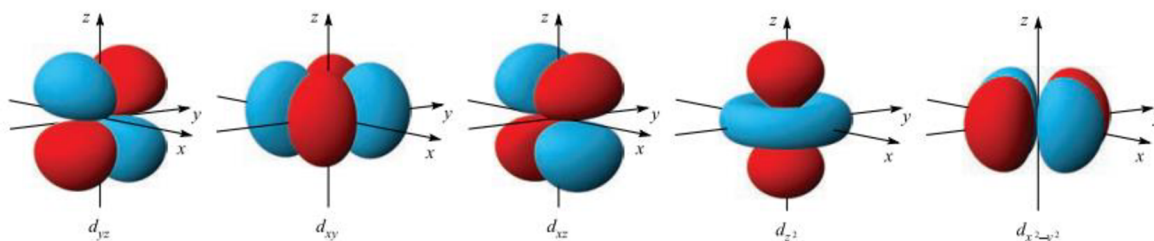
### 2.1. Koordinační sloučeniny

Koordinační sloučeniny, také známé jako komplexní sloučeniny, či dříve nadmolekulární sloučeniny, jsou známy již od počátku moderní chemie. S vývojem koordinační chemie je spjat Alfred Werner, který opustil tehdejší představu o úplném vysycení valenčních sil atomu vazbou a zavedl pojem tzv. vedlejší valence. Jeho teorie se později také ukázala jako nesprávná, avšak ve své době dovolila obrovský rozvoj koordinační chemie.<sup>8,9</sup>

Koordinační sloučeniny se skládají z centrálního atomu, nejčastěji kovu či kovového iontu, a negativně nabitých či neutrálních ligandů; dohromady tvoří koordinační sféru. Centrální atom (dále CA) vystupuje jako Lewisova kyselina, tedy poskytuje prázdný orbital, a ligand se chová jako Lewisova zásada, tedy poskytuje volný elektronový pár. Vazba mezi CA a ligandem se nazývá koordinačně-kovalentní vazba. Aby mohla být molekula nazývána komplexní sloučeninou, počet jejich kovalentních vazeb musí být vyšší než její oxidační stav.<sup>10</sup>

Geometrie koordinačních sloučenin je určena typem a nábojem centrálního atomu a ligandu. Méně obecná teorie krystalového pole (CFT – Crystal Field Theory) uvažuje vazbu mezi centrálním atomem a ligandem jako iontovou, a tedy uvažuje bodové záporné náboje na donorových atomech ligandu. Zobecněním této teorie se stala teorie ligandového pole (LFT – Ligand Field Theory), která uvažuje kovalentní charakter vazeb.

Interakce mezi elektrony ligandu a elektrony v d-orbitalech centrálního atomu způsobuje štěpení degenerovaných energetických hladin d-orbitalů. Rozdíl energie mezi sadami orbitalů se nazývá energie ligandového pole a označuje se  $\Delta$ . Celkem existuje 5 d-orbitalů, které dělíme na axiální (osové) -  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) a neaxiální (neosové) -  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ( $t_{2g}$ ).<sup>3</sup>



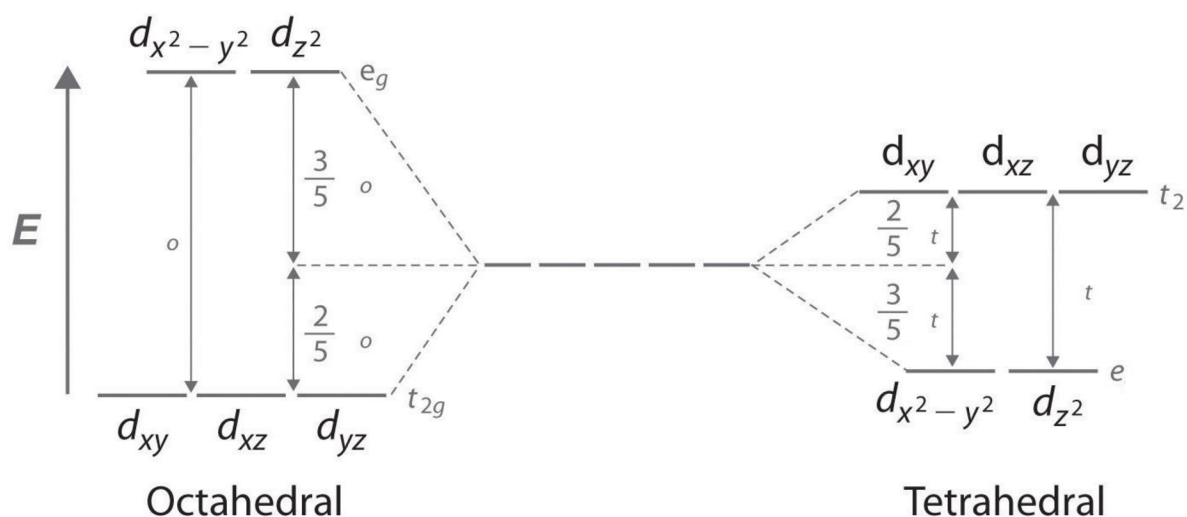
Obrázek 1: Znárodnění tvaru d-orbitalů na osách; obrázek převzatý z literatury<sup>3</sup>

Mezi elektrony donorových atomů ligandu a elektrony v d-orbitálu centrálního atomu dochází při koordinaci ke vzájemné interakci, při níž se elektrony vzájemně odpuzují. Čím blíže se elektrony v orbitalu CA nachází k elektronům ligandu, tím vyšší je jejich energie. Geometrie



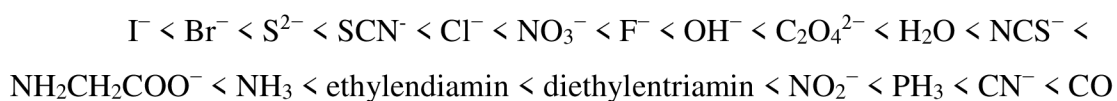
komplexu je hlavním faktorem při štěpení d-orbitalů, a to tak, že je dělí na orbitály s nižší energií a vyšší energií.

Jako příklad různého štěpení u rozdílných koordinačních čísel, a tedy i geometrií, lze uvést například oktaedrický komplex s koordinačním číslem 6 a tetraedrický komplex s koordinačním číslem 4. V oktaedrických komplexech mají axiální orbitály vyšší energii a neaxiální mají nižší energii, naproti tomu v tetraedrických komplexech mají axiální orbitály nižší energii a neaxiální mají vyšší energii.<sup>3</sup>

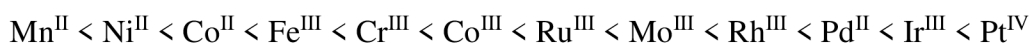


Obrázek 2: Porovnání štěpení d-orbitalů v oktaedrických a tetraedrických komplexech; obrázek převzatý z literatury<sup>11</sup>

Hodnota  $\Delta$  závisí hlavně na typu ligandu a povaze a oxidačním stavu centrálního atomu. Dle štěpení d-orbitalu se ligandy řadí do spektrochemické řady ligandů, v níž jsou ligandy seřazeny podle síly ligandového pole, tedy hodnoty  $\Delta$ .<sup>12</sup>

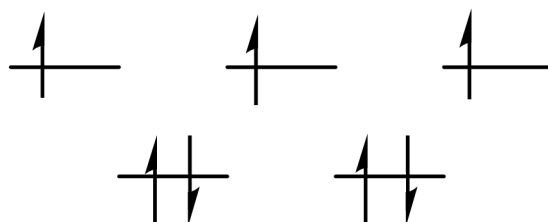


Pro centrální atomy také existuje spektrochemická řada, v níž se hodnota síly ligandového pole zvyšuje s nábojem centrálního atomu a polohou prvku v periodické tabulce, kdy prvky položené “níže” mají vyšší hodnotu síly ligandového pole (např.  $\Delta\text{Cr}^{\text{III}} < \Delta\text{Mo}^{\text{III}}$ ).



Vezmeme-li v úvahu jako centrální atom Co(II), bude se v jeho d-orbitalech vyskytovat sedm elektronů, což odpovídá konfiguraci  $d^7$ . Při tetraedrické geometrii komplexu budou mít axiální orbitály nižší energii a neaxiální budou mít vyšší energii. V této situaci budou kompletně zaplněny axiální orbitály a neaxiální orbitály vyplňují pouze tři elektrony. Toto uspořádání platí pro nízkospinové i vysokospinové komplexy z toho důvodu, že všechny orbitály s vyšší energií

obsahují po jednom elektronu a nebylo by energeticky výhodné, aby další elektron přeskočil do orbitalu s vyšší energií.



Obrázek 3: Štěpení d-orbitalů v tetraedrickém poli u  $d^7$  CA

Pro obě výše zmíněné spektrochemické řady platí, že čím více je ligand nebo centrální atom nalevo, tím ochotněji tvoří vysokospinové konfigurace a naopak. Rozhodujícími parametry jsou párovací energie  $E_p$ , která udává energii repulze mezi dvěma elektrony, a CFSE (Crystal Field Stabilization Energy), což určuje množství energie, kterou je nutné dodat, aby elektron přeskočil do orbitalu ve vyšší energetické hladině. Pokud nastane, že  $E_p > \text{CFSE}$ , pak vzniká vysokospinové uspořádání, pokud je ale  $\text{CFSE} > E_p$ , vzniká nízkospinové uspořádání.

Teorie ligandového pole objasňuje různou strukturu a různé elektronové a magnetické vlastnosti koordinačních sloučenin. Na základě postavení centrálních atomů a ligandů v příslušných spektrochemických řadách objasňuje podstatu a rozdíl vysokospinových a nízkospinových systémů.<sup>3</sup>

## 2.2. Magnetismus

Magnetismus je fyzikální jev, který vzniká pohybem elektrického náboje nebo změnou elektrického pole v čase a projevuje se magnetickým polem. Toto pole silově působí na okolní částice s nenulovým magnetickým momentem. Pohyb nenulového elektrického náboje může být popsán makroskopicky, například elektrický proud ve vodiči, anebo mikroskopicky, například pohybem elektronů v atomových orbitalech. V této práci jsme se zabývali mikroskopickým popisem.

Magnetické vlastnosti jsou popisovány pohybem nabitých částic, v tomto případě elektronů, přičemž součet příspěvků všech částic dává dohromady výsledný magnetický moment. Magnetický moment je nulový, má-li molekula pouze párové elektrony, jelikož se jejich příspěvky navzájem vyruší. Naproti tomu molekuly, které mají nepárové elektrony, například koordinační sloučeniny s centrálním atomem Co(II), jimiž jsme se zabývali v této práci, mají magnetický moment nenulový.<sup>13</sup>

### 2.2.1. Magnetický moment

Elektrony v orbitalech konají dva pohyby, již přispívají k výslednému magnetickému momentu. Jsou jimi orbitální moment hybnosti  $\vec{L}$  a spinový moment hybnosti  $\vec{S}$ . Jsou vyjádřeny vztahy

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (1)$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad (2)$$

kde  $l_i$  jsou dílčí momenty jednotlivých orbitalů a  $s_i$  dílčí momenty hybnosti spinů. Celkový moment hybnosti  $\vec{J}$  je dále definován součtem  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$ .

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3)$$

Dosazením této veličiny do Landého rovnice lze určit základní veličinu, jež popisuje základní magnetické vlastnosti (např. počet nepárových elektronů, oxidační stav apod.), a to efektivní magnetický moment  $\mu_{eff}$

$$\mu_{eff} = g_i \cdot \sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (4)$$

kde  $\mu_B$  je Bohrov magneton ( $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) a  $g_i$  je gyromagnetický faktor

$$g_i = \frac{3}{2} + \frac{\vec{S}(\vec{S}+1) - \vec{L}(\vec{L}+1)}{2\vec{J}(\vec{J}+1)} \quad (5)$$

Efektivní magnetický moment je tedy součtem příspěvků nepárových elektronů. Párové elektrony do něj nepřispívají, jelikož se jejich příspěvky navzájem vykompenzují.<sup>14</sup>

### 2.2.2. Další magnetické veličiny

Třemi základními veličinami, jimiž lze charakterizovat magnetické materiály ve vnějším magnetickém poli, jsou magnetizace  $M$ , magnetická susceptibilita  $\chi$  a magnetická permeabilita  $\mu$ . Tyto veličiny vychází ze struktur molekul.

Magnetizace je veličina získaná vztahením magnetického momentu na množstevní jednotku látky, tedy objem, hmotnost nebo látkové množství. Molová magnetizace je dána vztahem

$$M_{mol} = \frac{\mu}{n} = \frac{M\mu}{m} \quad (6)$$

kde  $\mu$  je celkový magnetický moment,  $n$  je látkové množství,  $m$  je hmotnost a  $M$  je molární hmotnost. Molovou magnetizaci lze také vyjádřit vztahem,

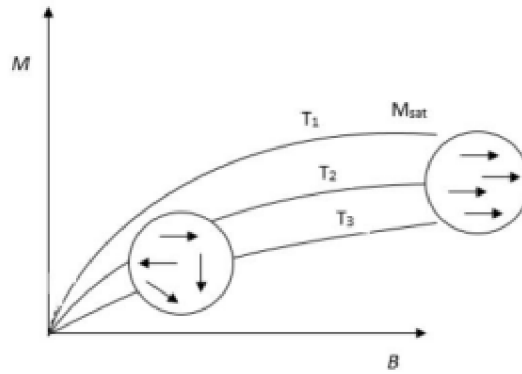
$$M_{mol} = N_a k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (7)$$

kde  $N_a$  je Avogadrova konstanta ( $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $k_B$  je Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),  $T$  [K] je teplota,  $B$  [T] je magnetická indukce a  $Z$  je termodynamická partiční funkce daná vztahem

$$Z = \sum_{i=1}^N e^{\frac{-\varepsilon_i(B)}{k_B T}} \quad (8)$$

a určena závislostí energetických hladin magnetoaktivní částice v magnetickém poli.<sup>15</sup>

Jsou-li částice vystaveny vnějšímu magnetickému poli, orientují se jejich magnetické momenty ve směru pole. Při dostatečně silném magnetickém poli dochází k úplnému zarovnání magnetického momentu částice s polem, což popisujeme pomocí saturační magnetizace  $M_{sat}$ . Proti uspořádání magnetických momentů působí tepelný pohyb, a proto je magnetizační křivka závislá na teplotě.<sup>14,15</sup>



Obrázek 4: magnetizační křivky při třech různých teplotách; převzato z literatury<sup>15</sup>

Magnetická susceptibilita  $\chi$  vyjadřuje závislost změny magnetizace na magnetickém poli

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (9)$$

kde  $\vec{H}$  [B] je změna magnetického pole. Magnetická susceptibilita vztažená na 1 mol je vyjádřena rovnicí

$$\chi_{mol} = \mu_0 N_a k_B T \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2} \quad (10)$$

kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JA}^{-2}\text{m}^{-1}$ ).

Třetí veličinou je permeabilita, která popisuje schopnost magnetického pole pronikat do materiálů. Je dána vztahem

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (11)$$

Relativní permeabilitu  $\mu_r$  lze vypočítat podílem permeability dané látky a permeability vakua

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (12)$$

a lze z ní určit chování látky vůči vnějšímu magnetickému poli. Je-li  $\mu_r < 1$ , látka bude diamagnetická, pokud je  $\mu_r > 1$ , bude látka paramagnetická.<sup>15,16</sup>

## 2.3. Magnetické materiály

Látky se dělí dle svého chování ve vnějším magnetickém poli na diamagnetické a paramagnetické.<sup>15</sup>

### 2.3.1. Diamagnetika

Diamagnetické vlastnosti mají látky, které ve valenční vrstvě obsahují pouze spárované elektrony. Výsledný  $\mu_{eff}$  těchto elektronů je nulový. Pokud látka obsahuje nepárové i párové elektrony, pak paramagnetické vlastnosti překryjí ty diamagnetické. Bude-li na čistě diamagnetické látce působeno vnějším magnetickým polem, vytvoří se v nich slabé magnetické dipólové momenty, jež jsou orientovány proti vnějšímu magnetickému poli. To vede k oslabení pole a tendenci diamagnetik pole opustit.

U diamagnetických látek dosahuje hodnota veličiny magnetické susceptibility  $\chi_{dia}$  záporných hodnot a je nezávislá na teplotě  $T$  a intenzitě magnetického pole  $H$ . Mezi čistě diamagnetické látky patří látky organické (s výjimkou radikálů), inertní plyny,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $Cu$ ,  $Pb$  a mnoho dalších.<sup>15</sup>

### 2.3.2. Paramagnetika

Paramagnetické látky obsahují oproti látkám diamagnetickým nepárové elektrony. Z důvodu přítomnosti nepárových elektronů je jejich  $\mu_{eff}$  nenulový. Vlivem tepelného pohybu jsou magnetické momenty náhodně orientovány, výsledný magnetický moment je tedy nulový. Vložením paramagnetik do vnějšího magnetického pole vznikají magnetické dipólové momenty orientované ve směru pole. Tím je pole zesilováno a paramagnetikum je vtahováno do oblasti, kde je magnetické pole silnější.

Magnetická susceptibilita paramagnetik je nezávislá na intenzitě magnetického pole. Oproti diamagnetickým látkám nabývá  $\chi_{para}$  kladných hodnot a je závislá na teplotě. Korelaci s teplotou popisuje Curieho zákon

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (13)$$

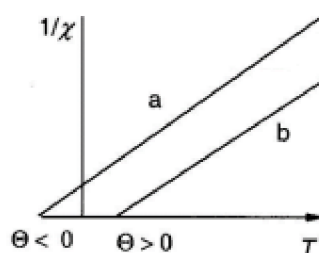
kde  $C$  je Curieho konstanta. Curieho konstanta pro  $X_{mol}$  jednojaderných koordinačních sloučenin se dá získat ze vztahu

$$C = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{3k} g^2 S(S + 1) \quad (14)$$

Curieho zákon ale nepopisuje reálné chování paramagnetik, proto byl upraven na Curie-Weissův zákon

$$\chi_{para} = \frac{c}{T-\theta} \quad (15)$$

kde  $\theta$  je Weissova konstanta. Tato konstanta může nabývat kladných i záporných hodnot. Ze znaménka lze určit typ magnetické interakce – kladná hodnota odpovídá feromagnetické interakci a záporná hodnota odpovídá antiferomagnetické interakci. Hodnota  $\theta$  se určuje z grafu lineární závislosti  $\chi^{-1}$  na  $T$  dosazením do rovnice<sup>15</sup>



Obrázek 5: Lineární znázornění Curie-Weissova zákona pro paramagnetické látky, a odpovídá záporné hodnotě  $\theta$ , b odpovídá kladné hodnotě  $\theta$ ; převzato z literatury<sup>15</sup>

Závislost molární magnetizace na magnetickém poli u ideálních paramagnetik popisuje Brillouinova funkce<sup>14</sup>

$$B_J = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (16)$$

přičemž

$$x = \frac{g\mu_B JB}{k_B T} \quad (17)$$

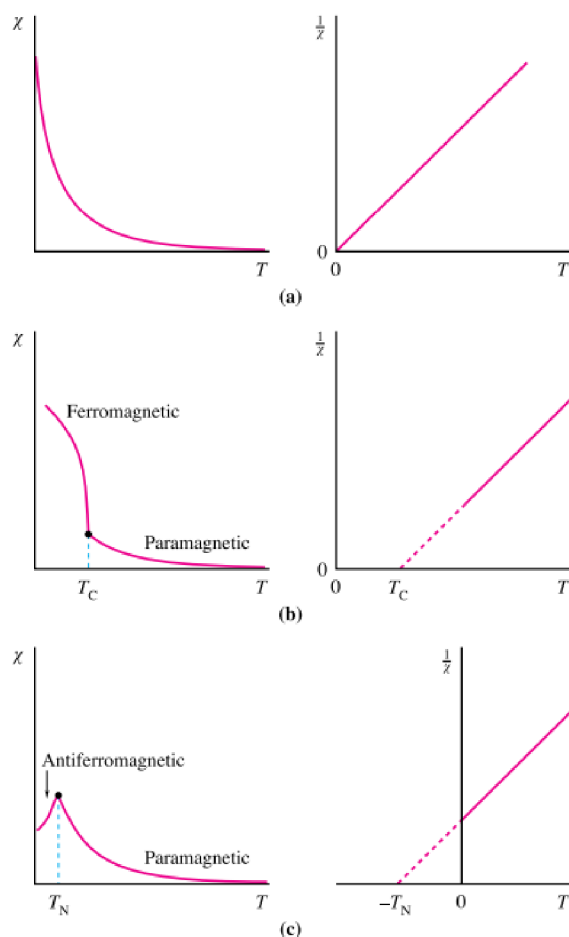
Mezi paramagnetické látky řadíme molekulové radikály, některé oxidy, prvky (např. Al, Na), koordinační sloučeniny přechodných a vnitřně přechodných prvků s nespárovanými elektrony v d-orbitalech, respektive f-orbitalech.<sup>15</sup>

### 2.3.3. Feromagnetika, antiferomagnetika, ferimagnetika, superparamagnetika

Feromagnetika, antiferomagnetika a ferimagnetika jsou podskupinami paramagnetických materiálů. Jejich vlastnosti pochází z interakcí mezi nepárovými elektrony a vnějším magnetickým polem. Sousedící magnetické dipóly mezi sebou interagují, což vede k magnetickému uspořádání na dlouhou vzdálenost. V těchto látkách se magnetické dipóly orientují i při vystavení slabému poli a po odstranění vnějšího magnetického pole jejich orientace zůstává nezměněna.<sup>3</sup>

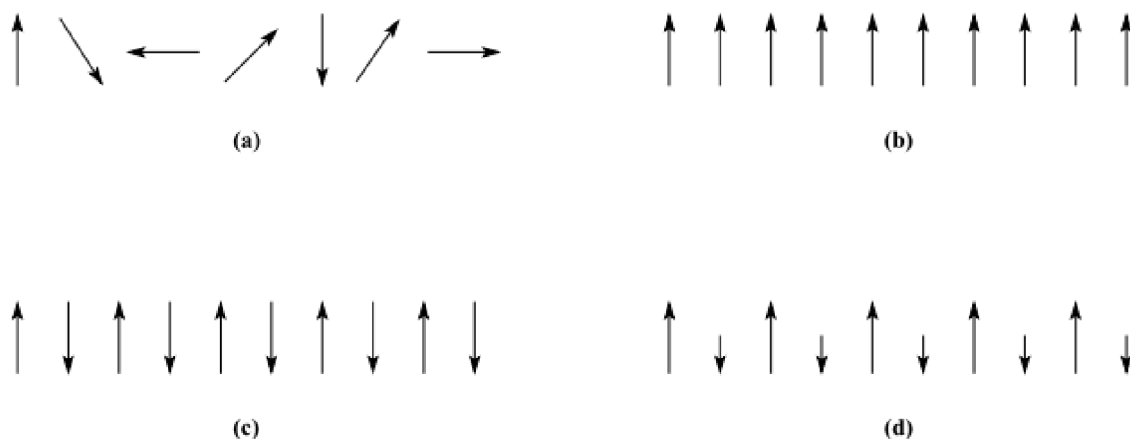
Ve feromagnetických látkách vznikají oblasti, v nichž jsou magnetické dipóly orientovány stejným směrem, tzv. magnetické domény. Ve feromagnetických látkách jsou mikroskopické magnetické domény uspořádány náhodně, a tedy jejich výsledný magnetický moment je nulový.<sup>47</sup> Pokud je na feromagnetika působeno vnějším magnetickým polem, uspořádají se domény ve směru pole a po jeho odstranění je zachována orientace jednotek. Pro každou látku existuje tzv. Curieho teplota  $T_C$ , která pokud je překročena, pak paralelní uspořádání magnetických domén mizí a z feromagnetik se opět stávají paramagnetika. Příklady feromagnetik/ $T_C$  [K] jsou například Fe/1043, Co/1388 nebo Ni/627.

Antiferomagnetické látky mají magnetické momenty v doménách uspořádány protichůdně a jejich výsledný moment je nulový. Je-li antiferomagnetická látka zahřata nad tzv. Neélovou teplotu, pak se chová jako paramagnetikum. Mezi antiferomagnetické látky/ $T_N$  [K] patří FeCl<sub>2</sub>/24, CrCl<sub>2</sub>/25 nebo NiCl<sub>2</sub>/50.<sup>17</sup>



Obrázek 6: Teplotní závislost magnetické susceptibility, respektive její převrácené hodnoty, na teplotě pro (a) paramagnetika, (b) feromagnetika a (c) antiferomagnetika; obrázek převzatý z literatury<sup>3</sup>

Ve ferimagnetických látkách jsou pod  $T_c$  magnetické momenty domén částečně vykompenzovány, což je způsobeno existencí dvou krystalových podmřížek. Celkový magnetický moment je tedy nenulový. Mezi tyto látky řadíme ferrity o vzorci  $MFe_2O_4$ , kde  $M/T_C$  [K] je roven Fe/858, Ni/858, Mn/573. Tyto látky našly využití jako paměťová média v počítačích.<sup>15</sup>



Obrázek 7: Schéma uspořádání magnetických momentů v a) paramagnetických, b) feromagnetických, c) antiferomagnetických a d) ferimagnetických látkách; obrázek převzatý z literatury<sup>3</sup>

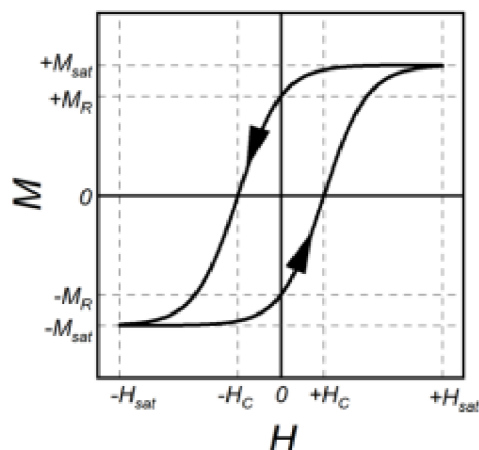
Nanočástice feromagnetů a ferimagnetů se nazývají superparamagnety. Jejich velikost se v závislosti na materiálu pohybuje v řádech jednotek až desítek nanometrů, jsou tedy menší než objem magnetické domény. Nad tzv. blokovací teplotou  $T_B$  se magnetický moment látky náhodně převrací a celkově je roven nule. Je-li na superparamagnetika působeno vnějším magnetickým polem, chovají se jako paramagnetika s vysokou susceptibilitou. Superparamagnetický stav také závisí na relaxačním čase  $\tau_{SPM}$ , který udává čas jednoho převrácení, a čase měření  $\tau_m$ . Platí-li  $\tau_m \ll \tau_{SPM}$ , pak jsou částice v zablockovaném stavu. Pokud platí, že  $\tau_m \gg \tau_{SPM}$ , pak dochází k náhodnému převrácení směru magnetického momentu. Z toho důvodu, že existuje minimální velikost magnetické domény, existuje limit maximální hustoty zápisu dat do média, tzv. superparamagnetický limit.<sup>9,46</sup>

### 2.3.4. Magnetická hystereze

Magnetická hystereze je jednou z nejvýznamnějších vlastností feromagnetických a ferimagnetických látek. Obecně lze hysterezi popsat jako závislost stavu systému na jeho předchozím stavu.<sup>10</sup> Pokud budeme na látku působit  $B$ , bude dosaženo tzv. prvotní magnetizace  $M_{sat}$ . Pokud po dosažení  $M_{sat}$  začneme snižovat intenzitu pole do nulové hodnoty, látka si zachová remanentní magnetizaci  $M_r$ . Pokud zapůsobíme na látku polem v opačném směru, dosáhneme  $-M_{sat}$  v opačném směru, poté pole vypneme a budeme opět působit polem



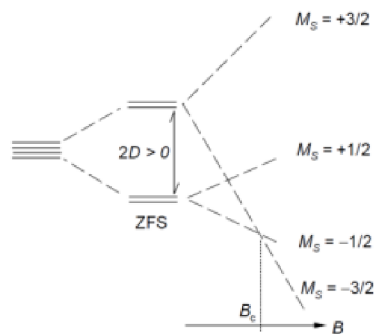
v původním směru. V tomto případě bude magnetizační křivka (hysterezní smyčka) směřovat jinou cestou. Na tomto principu je založeno ukládání dat v paměťových médiích.<sup>11</sup> Koercivita  $H_c$  udává sílu pole potřebnou k odstranění  $M_r$ .<sup>15</sup>



Obrázek 8: Graf magnetické hystereze ukazující závislosti magnetizace ( $M$ ) na vnějším magnetickém poli ( $H$ ); obrázek převzatý z literatury<sup>21</sup>

## 2.4. Jedno-molekulový magnetismus

SMMs jsou magneticky bistabilní komplexní sloučeniny, jež ve své struktuře obsahují paramagnetický CA a současně jsou schopny pomalé relaxace magnetizace čistě molekulárního původu. To v praxi znamená, že oproti klasickým magnetickým materiálům zde není potřeba domény o počtu atomů okolo  $10^{15}$ , ale jediná molekula dokáže zastat funkci celé domény. SMMs vykazují magnetickou hysterezi pod blokovací teplotou  $T_B$  [K], která je ovlivněna velikostí externího magnetického pole. Magnetické vlastnosti SMM nevycházejí z magnetického uspořádání na dlouhou vzdálenost, ale z vlastností samotné molekuly, a to konkrétně z jejich magnetické anizotropie. Magnetická anizotropie udává preferované zarovnání magnetického momentu systému podél určitého směru, který se nemusí shodovat se směrem aplikovaného vnějšího magnetického pole posíleným Zeemanovým jevem.<sup>22,23</sup>



Obrázek 9: Štěpení v nulovém poli (ZFS) a následné štěpení v magnetickém poli (Zeemanův jev); obrázek převzatý z literatury<sup>23</sup>

Magnetická anizotropie má původ v ZFS (štěpení v nulovém poli z anglického Zero-Field Splitting), které pozorujeme u koordinačních sloučenin s  $S \geq 1$ , kde vlivem spin-orbitální a spin-spinové interakce dochází k částečnému nebo celkovému odstranění degenerace spinových multiplletů při absenci externího magnetického pole. Spinový Hamiltonián pro štěpení v nulovém poli je vyjádřen rovnicí

$$\hat{H}_{ZFS} = \left[ D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) \right] \quad (18)$$

kde  $D$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je parametr axiálního ZFS,  $E$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je parametr rhombického ZFS,  $\hat{S}_a^2$  je operátor velikosti spinu ve směru dané osy (x, y, z) a  $\hat{S}^2$  je operátor velikosti spinu a je vyjádřen rovnicí

$$\hat{S}^2 = \vec{S}(\vec{S} + 1) \quad (19)$$

Parametr  $D$  popisuje částečné štěpení spinových mikrostavů za vzniku tzv. Kramersových dubletů (degenerace  $(2S+1) M_S$  lišící se znaménkem), zatímco parametr  $E$  popisuje úplné odstranění degenerace  $M_S$  – štěpí Kramersovy dublety v případě celočíselné hodnoty  $S$ .<sup>23</sup>

Výše zmíněná magnetická bistabilita spočívá v tom, že díky pomalé relaxaci magnetizace mají tyto molekuly energetickou bariéru  $U_{eff}$  [K], jež brání spinovému přechodu mezi stavy  $+M_S$  a  $-M_S$  a je vyjádřena rovnicemi

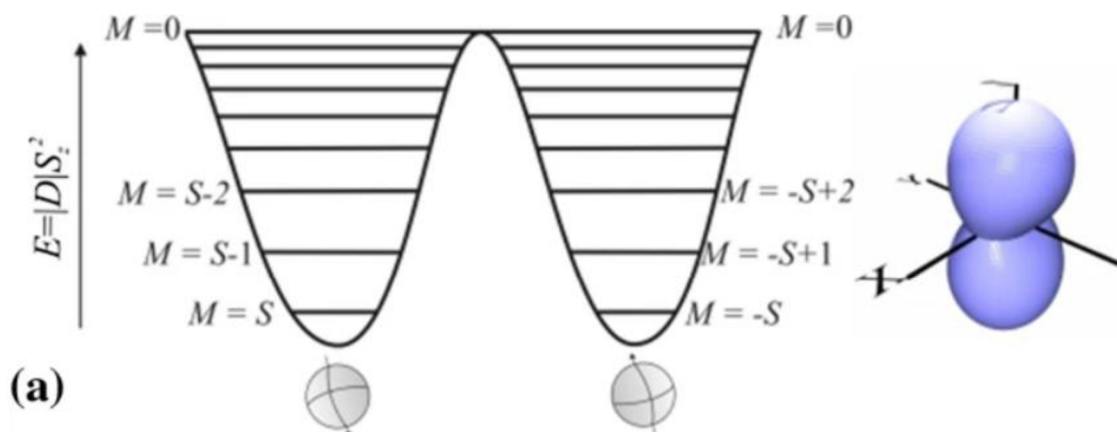
$$U_{eff} = |D|S^2 \quad (20)$$

$$U_{eff} = |D| \left( S - \frac{1}{4} \right) \quad (21)$$

kde  $S$  je spin základního stavu (rovnice **20** pro celočíselnou a rovnice **21** pro neceločíselnou hodnotu  $S$ ) a  $D$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je parametr axiálního ZFS.<sup>1</sup>

Celková hodnota  $U_{eff}$  není ovlivněna znaménkem u  $D$ , které je v rovnici uváděno v absolutní hodnotě, avšak toto znaménko významně ovlivňuje magnetické vlastnosti.

Ve většině případů platí, že pokud parametr  $D$  nabývá kladných hodnot, neexistuje energetická bariéra bránící spinovému přechodu.<sup>24</sup>

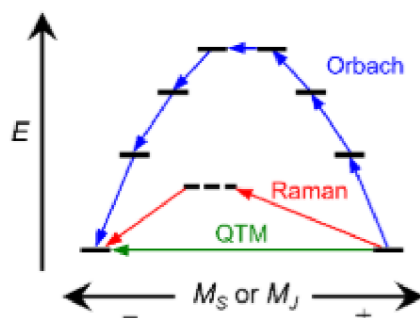


Obrázek 10: Znáornění energetické bariéry  $U_{eff}(E)$  pomocí tzv. „double-well energy diagramu“; obrázek převzatý z literatury<sup>25</sup>

Energetickou bariéru si lze představit jako tzv. „double-well energy diagram“ (Obrázek 10). Lze uvažovat, že populace spinových mikrostavů  $+Ms$  a  $-Ms$  při absenci externího magnetického pole je v rovnováze. Je-li na systém působeno externím magnetickým polem, pak dochází vlivem Zeemanova štěpení k odstranění degenerace a populace spinových mikrostavů je saturována do stavu s nejnižší energií. Takto se v molekule vytvoří dipólový moment, který lze přeměrovat přechodem přes bariéru  $U_{eff}$ . Pokud přestaneme působit vnějším magnetickým polem, systém se začne vracet do původního degenerovaného stavu, přičemž lze pozorovat magnetickou hysterezi.<sup>1,25,26</sup>

Návrat do původního stavu může probíhat různými způsoby, mezi něž patří Orbachův proces, kvantové tunelování a Ramanův relaxační proces (Obrázek 11). Při Orbachově procesu je změna spinového mikrostavu založena na absorpci nebo emisi jednoho vibračního kvanta (fononu). Většina spin-fononových excitací jsou okamžitě následovány deexcitacemi, což vede ke značnému pohybu spinu na obou stranách magnetické bariéry.<sup>27,28</sup> Kvantové tunelování (QTM) umožňuje přímý přechod skrze bariéru  $U_{eff}$  mezi energeticky shodnými mikrostavy lišícími se znaménky. V případě, že je u molekuly kvantové tunelování dominantním relaxačním procesem, je možno tento relaxační kanál rozpojit externím magnetickým polem a pozorovat pomalou relaxaci magnetizace v nenulovém statickém magnetickém poli.<sup>29</sup> V takovém případě hovoříme o tzv. polem indukovaných SMMs, jejichž aplikace v praxi má značně omezené využití.<sup>27</sup> Pokud k pozorování pomalé relaxace magnetizace není potřeba

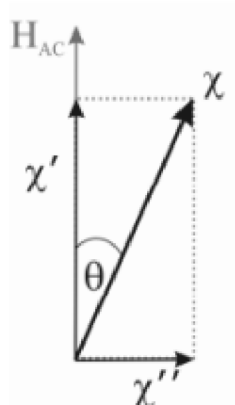
aplikace externího magnetického pole, pak hovoříme o tzv. zero-field SMMs. Tyto SMMs jsou z hlediska potenciální aplikovatelnosti preferované.<sup>30</sup>



Obrázek 11: Schéma znázorňující Orbachův relaxační mechanismus, Ramanův dvoufononový relaxační mechanismus přecházející přes virtuální stav a kvantové tunelování (QTM); obrázek převzatý z literatury<sup>27</sup>

Ramanův proces je dvoufononový proces, při němž excitace fononem vede do imaginárního stavu, ze kterého po emisi fononu systém relaxuje do opačného mikrostavu než před absorpcí fononu.<sup>1,27</sup>

Relaxační čas  $\tau$  [s] a velikost energetické bariéry  $U_{eff}$  je možné určit měřením ve střídavém (též AC – alternating current) magnetickém poli. Látky s magnetickým uspořádáním, tedy feromagnetika, ferimagnetika i SMMs, vykazují v přítomnosti AC magnetického pole štěpení magnetické susceptibility na dvě složky, a to reálnou složku  $\chi'_M$  směřující paralelně s magnetickým polem a imaginární složku  $\chi''_M$  kolmou na směr magnetického pole (obrázek 10). Imaginární složka je závislá na úhlové frekvenci  $\omega$  [rad s<sup>-1</sup>] oscilujícího magnetického pole.<sup>1,26</sup>



Obrázek 12: Znázornění štěpení magnetické susceptibility na imaginární a reálnou složku v oscilujícím magnetickém poli; obrázek převzatý z literatury<sup>31</sup>

V případě, že látka vykazuje pomalou relaxaci magnetizace, pak se magnetizace látky nestíhá přizpůsobovat změnám magnetického pole, což vede k poklesu hodnoty  $\chi'_M$  a hodnota

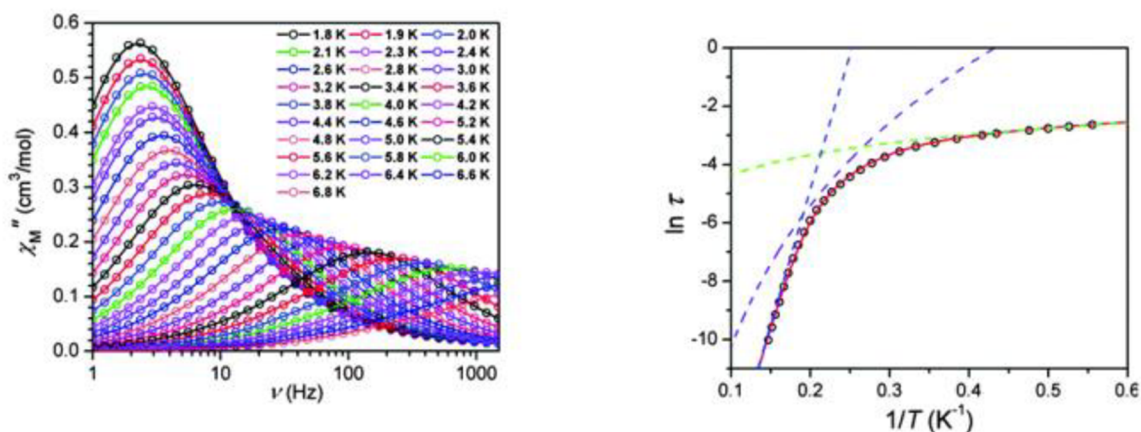
$\chi''_M$  se zvyšuje. V tomto případě je pro SMM hodnota imaginární složky nenulová a křivka teplotní závislosti vykazuje její frekvenční maximum. Se zvyšující se teplotou a frekvencí  $f$  [Hz] oscilujícího pole se snižují i hodnoty maxim  $\chi''_M$  (obrázek 13), ze kterých posléze lze vypočítat relaxační čas  $\tau$  ze vztahu

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (22)$$

a z takto získaných dat se následně vytvoří graf závislosti  $\ln \tau$  na  $\frac{1}{T}$ , kterým se proloží křivka daná Arrheniovým vztahem

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{U_{eff}}{k_B T} \quad (23)$$

z něž se získá hodnota  $U_{eff}$  a předexponenciálního faktoru  $\tau_0$ .<sup>1,26,31</sup>

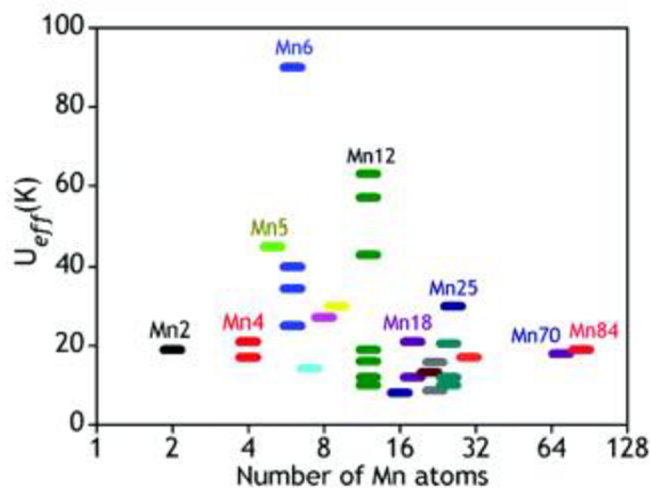


Obrázek 13: Závislost imaginární složky magnetické susceptibilitě na frekvenci při různých teplotách (vlevo), závislost  $\ln \tau$  na  $1/T$ , přerušované čáry značí fity relaxačních procesů – Orbach (modrá), Raman (fialová), přímý (zelená) a součet všech příspěvků (červená) (vpravo); obrázek převzatý z literatury<sup>32</sup>

### 2.4.1. Energetická bariéra $U_{eff}$

Poprvé bylo chování SMMs pozorováno v roce 1993. Konkrétně se jednalo o klastř  $Mn^{III}/Mn^{IV}$  se vzorcem  $[Mn_8^{III}Mn_4^{IV}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O_2)_4] \cdot MeCO_2H \cdot 4 H_2O$ , zkráceně také  $[Mn_{12}OAc]$ , který se podařilo připravit již v roce 1980.<sup>33</sup> Magnetickým měřením byla prokázána pomalá relaxace magnetizace a magnetická hystereze pod  $T_B = 3$  K, přičemž  $S = 10$ ,  $D = -0,51$   $cm^{-1}$  a  $U_{eff} = 73,4$  K.<sup>34</sup> Předpoklad, že zvyšováním hodnoty  $S$  podle rovnic **20** a **21** dosáhneme i vyšší hodnoty  $U_{eff}$ , a tím i lepších magnetických vlastností, vedl k syntéze komplexů s co nejvyšším počtem paramagnetických center. Tento předpoklad byl ovšem vyvrácen, když byly postupem času připravovány a magneticky charakterizovány nové komplexy s chováním SMMs s různým počtem jader, jako například  $Mn_{25}$  ( $S = 51/2$ ,  $U_{eff} \sim 14$   $cm^{-1}$ )<sup>35</sup>,  $Mn_{19}$  ( $S = 83/2$ ,  $U_{eff} \sim 0$   $cm^{-1}$ )<sup>36</sup>,  $Fe_{42}$  ( $S = 45$ ,  $U_{eff} \sim 0$   $cm^{-1}$ )<sup>37</sup> nebo

$\text{Ni}_{21}\text{Gd}_{20}$  ( $S = 91$ ,  $U_{eff} \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>38</sup>. Syntéza a studium nových komplexů se stále větším počtem feromagnetických center ovšem nevedlo k předpokládanému úspěchu, jelikož nebyla vypořádaná korelace mezi počtem koordinačních center a velikostí bariéry  $U_{eff}$ .<sup>29,39</sup>



Obrázek 14: Graf závislosti velikosti energetické bariéry na počtu CA Mn v komplexu; obrázek převzatý z literatury<sup>29</sup>

Osy magnetické anizotropie nejsou vždy paralelně orientovány, a tedy zvyšující se počet jader může velikost celkové anizotropie snižovat. K dosažení co nejvyšších hodnot  $U_{eff}$  je tedy nejvýhodnější zvyšování parametru axiálního ZFS, což lze uskutečnit přípravou tzv. SIMs (Jedno-iontových magnetů z anglického Single-Ion Magnets). Tyto celky lze případně spojovat do polymerních či polynukleárních SMMs, avšak musí být zachovány monomerní magnetické vlastnosti a anizotropie.<sup>24,40,41</sup>

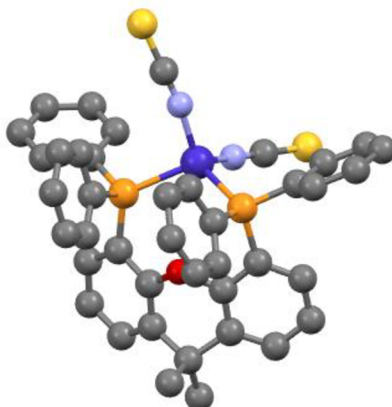
#### 2.4.2. Tetrakoordinované Co(II) jedno-iontové magnety

Tetrakoordinované Co(II) komplexy, jak již bylo dříve zmíněno, jsou magneticky velmi zajímavé zejména díky své relativně vysoké magnetické anizotropii. Magnetické vlastnosti jsou ovlivněny tvarem koordinačního polyedru, přičemž lze pozorovat korelace v magnetických vlastnostech a odchylce tvaru koordinačního polyedru od ideálního tetraedru. Doposud byla připravena široká škála Co(II) komplexů, které vykazovaly chování SIMs.<sup>5</sup>

V rámci této práce byly tetrakoordinované komplexy rozděleny do dvou skupin. První skupinou byly heteroleptické tetraedrické Co(II) komplexy se dvěma halogenovými/pseudohalogenovými monodentátními ligandy a jedním bidentátním ligandem anebo dvěma monodentátními ligandy. Druhou skupinou byly komplexy homoleptické komplexy se dvěma bidentátně vázanými ligandy.



Příkladem komplexu z první skupiny je  $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{NCS})_2]$ , kde jako ligand vystupovaly dva NCS anionty a 9,9-dimethyl-4,5-bis(difenylofosfino)xanthen, který je bidentátní ligand. Koordinační sféru komplexu tvoří chromofor  $\{\text{CoP}_2\text{N}_2\}$ , tento koordinační polyedr odpovídá tvaru deformovaného tetraedru. Jeho magnetické vlastnosti odpovídaly hodnotám  $D = -16,2 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E/D = 1,1$ ;  $g_{iso} = 2,27$  a  $U_{eff} = 20,9 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>42</sup>



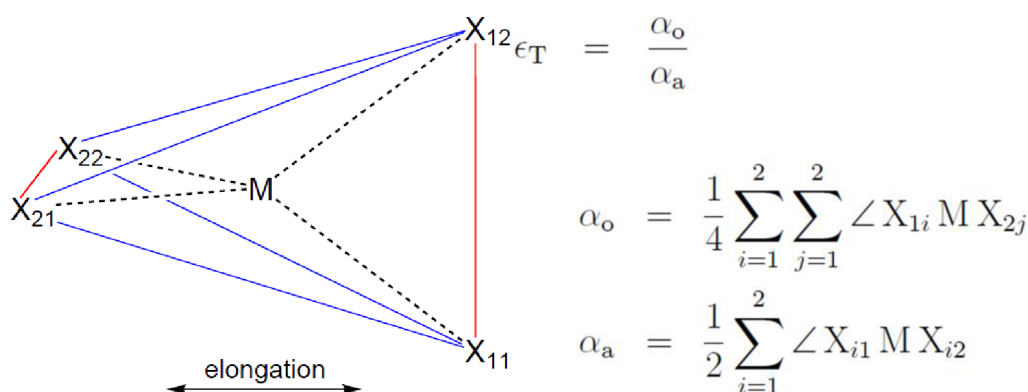
Obrázek 15: Struktura komplexu  $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{NCS})_2]$ , atomy vodíku byly pro přehlednost odstraněny, Co – tmavě modrá, C – šedá, N – světle modrá, O – červená, S – žlutá, P – oranžová; struktura převzata z literatury<sup>42</sup>

Tabulka 1: Vybrané tetrakoordinované Co(II) komplexy s hodnotami  $D$ ,  $E/D$  a  $U_{eff}$ .

Č.	Vzorec	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$	$U_{eff}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Tvar	Ref.
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{Cl})_2(\text{MeCN})]$	15,61	0,18	10,3	T-4	43
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{Br})_2(\text{MeCN})]$	11,16	0,24	8,2	T-4	43
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{Cl})_2(\text{MeCN})]$	-11,3	0,2	20,2	T-4	43
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{Br})_2(\text{MeCN})]$	-10,32	0,16	13,8	T-4	43
5	$[\text{Co}(\text{bcp})(\text{Cl})_2]$	-5,62	X	33,2	T-4	44
6	$[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2]$	-9,4	X	X	SS-4	45
7	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{-im})_2(\text{Cl})_2]$	-13,5	0,33	23,3	SS-4	46
8	$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{NCS})_2]$	-16,2	1,1	20,9	T-4	47
9	$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Cl})_2]$	-15,1	0,9	17,7	T-4	47
10	$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{Br})_2]$	-11,6	1,2	13	T-4	47
11	$[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{I})_2]$	-7,3	1,5	6,4	T-4	47
12	$[\text{CoCl}_2(\text{dppf})]$	-13,2	0,13	23,1	T-4	6
13	$[\text{CoBr}_2(\text{dppf})]$	-10,1	0,106	20	T-4	6

Ligandy v Tabulce 1:  $L^1$  = 2,3-difeny-1,2,3,4-tetrazolium-5-olát,  $L^2$  = 2,3-difeny-1,2,3,4-tetrazolium-5-thiolát; bcp = 4,7-difeny-2,9-dimethyl-1,10-fenanthrolin; PPh<sub>3</sub> = trifenyfosfin; CH<sub>3</sub>-im = N-methyl-imidazol;  $L^4$  = 9,9-dimethyl-4,5-bis(difenyfosfino)xanthen; dppf = 1,1'-ferrocenediyl-bis(difenyfosfin)

Jako jeden z faktorů ovlivňujících magnetické vlastnosti tetrakoordinovaných Co(II) komplexů se ukázala distorze pseudotetraedrického tvaru koordinační sféry. Tato distorze má dvě podoby, jednak axiální prodloužení tetraedru, které je popsáno parametrem  $\epsilon$ , jehož hodnota je rovna podílu aritmetických průměrů tupých a ostrých úhlů nacházejících se v koordinační sféře, a jednak otáčivou distorzi chelátových koordinačních rovin na Co(II) centru.<sup>47</sup>



Obrázek 16: Znázornění úhlů v koordinační sféře pseudotetraedrických Co(II) komplexů (vlevo) a výpočet parametru  $\epsilon$  pomocí úhlů v koordinační sféře (vpravo); obrázek převzatý z literatury<sup>47</sup>

Z porovnání s literaturou vyplynulo, že efekt axiálního prodloužení tetraedru (z anglického elongation effect) je z těchto dvou podob distorze dominantní silou. Pro tetraedrické Co(II) komplexy s bidentátními ligandy platí korelace mezi parametrem  $\epsilon$  a ZFS vlastnostmi látky. Konkrétně, že čím je vyšší hodnota axiálního prodloužení tetraedru, tím vyšší je hodnota  $D$ , a daná molekula má tedy ve většině případů lepší magnetické vlastnosti.<sup>47</sup>



Tabulka 2: Vybrané tetrakoordinované Co(II) SIMs s bidentátními ligandy s N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koordinační sférou a jejich strukturální a magnetické parametry (bite angle – úhel, který svírají donorové atomy též molekuly ligandu a CA, T-4 – distorze od ideálního tetraedru,  $\varepsilon$  – axiální prodloužení pseudotetraedrické koordinační sféry); strukturální parametry převzaty z literatury<sup>5</sup>

Č.	Název komplexu	Bite angles [°]	T-4	$\varepsilon$	$D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$U_{eff}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Ref.
1	[Co(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,86/94,28	2,700	1,25	-41	61,85	48
2	[Co(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub> ]	94,39	2,740	1,25	-35	/	48
3	[Co(L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> ]	94,4	1,820	1,24	-36,7	36	49
4	[Co(L <sup>8</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,5	2,740	1,26	-39,8	43	49
5	[Co(L <sup>9</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,42	3,840	1,26	-44	12,82	50
6	[Co(L <sup>10</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,37	2,370	1,26	-50	35,02	50
7	[Co(L <sup>11</sup> ) <sub>2</sub> ]	94,83	3,110	1,24	-25,1	48	51
8	[Co(L <sup>12</sup> ) <sub>2</sub> ]	93	4,800	1,28	-31,4	76	51
9	[Co(L <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,11	2,230	1,25	-42	/	52
10	[Co(L <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,56	2,060	1,25	-38	/	52
11	[Co(L <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> ]	96,93	1,460	1,19	-35	61,9	52
12	[Co(L <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> ]	96,35	1,600	1,19	-19,3	33,36	53
13	[Co(L <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> ]	97,17	1,330	1,19	-19,2	29,19	53
14	[Co(L <sup>18</sup> ) <sub>2</sub> ]	93,49	2,857	1,25	-15,3	27,8	7
15	[Co(L <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> ]	92,95	2,531	1,27	-17,5	25	7

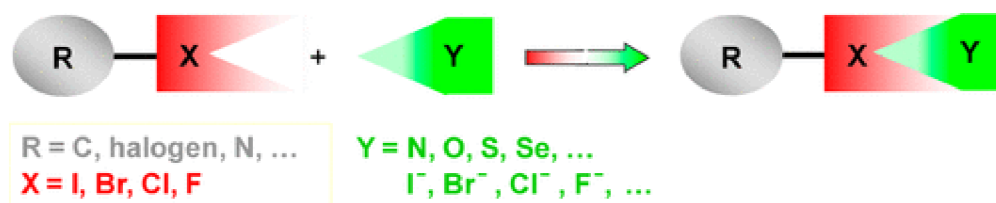
Ligandy v Tabulce 2; L<sup>5</sup>: 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)fenol; L<sup>6</sup>: 2-(4,5-difenyl-1H-imidazol-2-yl)-4-nitrofenol; L<sup>7</sup>: 1-[N-(4-Bromofenyl)karboximidoyl] naphthalen-2-ol; L<sup>8</sup>: 1-[N-(2-Fenylfenyl)karboximidoyl] naphthalen-2-ol; L<sup>9</sup>: 2-(2-hydroxy-5-bromo-fenyl)-4,5-bis(2,5-dimethyl(3-thienyl))-1H-imidazol; L<sup>10</sup>: 2-(2-hydroxy-5-diethylphosphono-fenyl)-4,5-bis(2,5-dimethyl(3-thienyl))-1H-imidazol; L<sup>11</sup>: (2-((1,1'-bifenyl]-2-ylimino)methyl)fenol); L<sup>12</sup>: (1-((1,1'-bifenyl]-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol); L<sup>13</sup>: 2-(2-imidazolyl)fenolát; L<sup>14</sup>: 2-(2-imidazoliny)fenolát; L<sup>15</sup>: 2-(1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)fenolát; L<sup>16</sup>: 2-(adamantan-1-ylimino)methyl-4-methylfenol; L<sup>17</sup>: 2-(adamantan-1-ylimino)methyl-4-bromofenol; L<sup>18</sup>: 2-methyl-6-(2'-oxybenzylidnamino)pyridin; L<sup>19</sup>: 2-methyl-6-(2'-oxy-4'-methyl-benzylidnamino)pyridin

## 2.4.4. Nevazebné interakce ve vztahu k molekulovým magnetům

Nevazebnými interakcemi se rozumí vztah mezi atomy, mezi nimiž nedochází ke tvorbě iontové, kovalentní nebo kovové vazby, ale k jinému typu atraktivní interakce, například elektrostatické síly, Van der Waalsovy síly nebo  $\pi$ -efekty.<sup>54</sup>

### 2.4.4.1. Halogenová vazba

Halogenová vazba je založena na interakci mezi atomem halogenu a jiným atomem s vysokou elektronegativitou (N, O, halogen...). V atomech halogenů není náboj rozložen rovnoměrně, záporný náboj se vyskytuje na okraji molekuly v jakémsi prstenci a uprostřed atomu vzniká tzv.  $\sigma$ -díra. V oblasti  $\sigma$ -díry se vyskytuje relativní kladný náboj, který vytváří elektrostatickou interakci s dalším elektronegativním prvkem.<sup>55,56</sup>



Obrázek 17: Znárodnění halogenové vazby; obrázek převzatý z literatury<sup>46</sup>

### 2.4.4.1. Semikoordinace

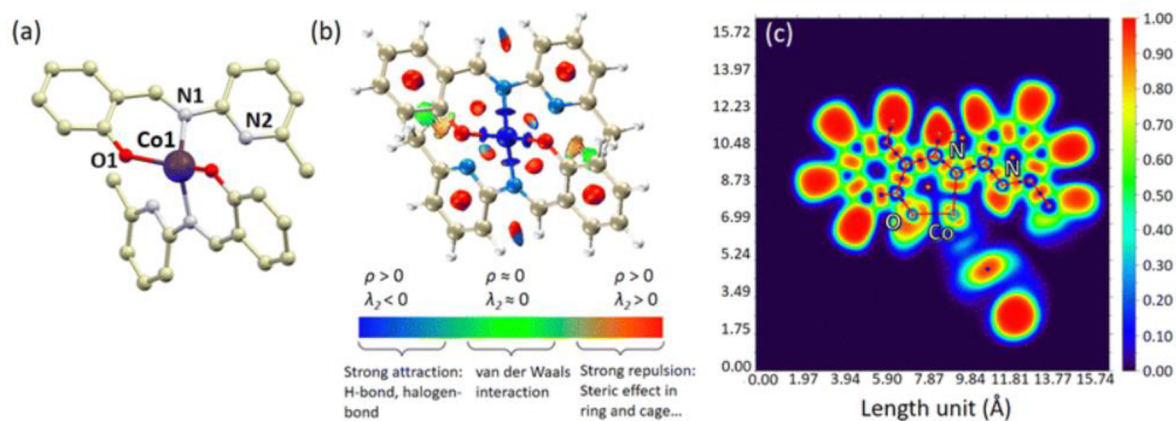
Semikoordinace byla poprvé diskutována u Cu(II) komplexů, kdy došlo k rozporu mezi v té době platnými pravidly pro určení vazby. Autoři, kteří přišli s termínem semikoordinace, vyzorovali, že v čtvercově planárních komplexech Cu(II) aniont v tetragonální poloze ovlivňoval polohu koordinovaných ligandů tak, že způsoboval distorzi tvaru koordinačního polyedru, avšak nebyl ovlivňující natolik, aby došlo ke změně koordinačního čísla. Vzdálenosti takto ovlivňujících ligandů od CA byly určeny na 2,7 Å a 3,0 Å. Tyto dva extrémy podle autorů udávaly dolní a horní hranici vzdáleností pro semikoordinované atomy a jakékoliv ligandy s koordinujícím atomem bližším než 2,7 Å se dle jejich definice dají považovat za koordinované.

Ačkoliv je semikoordinace stále málo prozkoumaným a těžko uchopitelným konceptem, obecně se jako definice semikoordinace považuje, že je to atraktivní nekovalentní interakce mezi elektrofilním regionem molekuly, nejčastěji kovem, a nukleofilním regionem těže nebo jiné molekuly. Tato interakce je založena stejně jako klasická koordinační vazba na základě elektrostatické přitažlivosti, avšak oproti koordinační vazbě je vzdálenost mezi interagujícími atomy daleko větší, a tedy její energie je nižší a nespĺňuje požadavky, aby mohla být považována za vazbu.<sup>55,57,58</sup>

### 3. MOTIVACE PRÁCE

Dalším krokem ve výzkumu SMMs pro jejich využití v běžném životě jsou depozice na 2D povrchy, abychom byli schopni kontrolovat orientaci magnetického momentu molekuly v prostoru. Nanesení molekul SMM na povrchy lze dosáhnout různými metodami, například sublimační metodou, při níž je komplex zahříván ve vakuu a dochází k jeho sublimaci, přičemž desublimuje na zamýšleném povrchu, anebo „drop-cast“ metodou, při níž je roztok komplexu nanesen na povrch a použité rozpouštědlo se následně nechá odpařit. Hlavní nevýhodou termální sublimace je náročnost na termální stabilitu deponovaných sloučenin, jelikož samotné sublimace probíhají za vysokých teplot. Problémem magneticky zajímavých koordinačních sloučenin (např. tetrakoordinované Co(II) komplexy viz kapitola 2.4.4.) je jejich relativně nízká stabilita.<sup>6</sup>

V dřívějších publikacích byly připraveny tetrakoordinované Co(II) komplexy, které se ovšem nepodařilo deponovat kvůli zmíněnému problému s nedostatečnou termální stabilitou.<sup>6,59</sup> Z tohoto důvodu byly v další publikaci připravené komplexy navrženy takovým způsobem, aby obsahovaly tridentátní ligand, který se ovšem ze sterických důvodů váže pouze bidentátně, ale mezi CA a třetím potenciálně donorovým atomem (v tomto případě atom N v pyridinovém cyklu; dále  $N_{py}$ ) vznikala atraktivní interakce. Konkrétně se jednalo o Schiffovy báze vystupující jako ligandy (Hsalapi = 2-methyl-6-(2'-oxybenzylideneamino)pyridin) a Hme-salapi = 2-methyl-6-(2'-oxy-4'-methyl-benzylidinenamino)pyridin) a od nich odvozené homoleptické komplexy se složením  $[Co(salapi)_2]$  a  $[Co(me-salapi)_2]$ . Na základě teoretických výpočtů bylo zjištěno, že se jedná o poměrně silnou nekovalentní interakci. Tyto komplexy byly následně úspěšně deponovány oběma zmíněnými metodami. Povaha nevazebných interakcí byla popsána teoretickými výpočty, konkrétně byla provedena NCI analýza (z anglického Non-Covalent Interaction) pro zjištění povahy vazeb v molekule a dále byla provedena ELF analýza (z anglického Electron Localization Function), z níž byla zjištěna atraktivní nekovalentní interakce mezi  $N_{py}$ , konkrétně jeho volným elektronovým párem, a CA. Tato interakce byla na základě teoretického popisu klasifikována jako semikoordinace.<sup>6,7,59,60</sup>



Obrázek 18: (a) struktura jednoho z připravených komplexů, atomy vodíku byly odstraněny pro jasnost, (b) NCI měření pro molekulu vlevo, (c) ELF měření pro molekulu vlevo indikující atraktivní interakci mezi elektronovým párem dusíku v pyridinovém kruhu a CA; obrázek převzatý z literatury<sup>7</sup>

Výše zmíněná studie mj. předpokládá, že ne vazebné interakce mezi donorovými atomy a CA dokáží zvýšit termální stabilitu komplexů, a tím je učinit vhodnějšími pro depozice. Tato bakalářská práce si proto klade za cíl připravit sérii derivátů těchto komplexů pro další systematickou studii struktury, magnetických vlastností a stability. Konkrétně se tedy jedná o přípravu tetrakoordinovaných komplexů Co(II) s obecným vzorcem  $[\text{Co}(\text{6-Rpy-5-Xsal})_2]$ , přičemž dále bude pro zjednodušení používán vzorec  $[\text{Co}(\text{L})_2]$ , kde jako L vystupují bidentátní Schiffovy báze (dále SB), jež byly syntetizovány z výchozího aminu a aldehydu. Výchozím aminem byl 2-amino-6-Rpyridin, kde R = H, Methyl, Ethyl. Výchozím aldehydem byl 5-XSalicylaldehyd, kde X = F, Cl, Br, I. Zároveň tento strukturní typ koordinačních sloučenin Co(II) je navržen tak, aby byl tvar koordinačního polyedru axiálně deformovaný tetraedr, který by měl nabývat vysokého parametru  $\epsilon$ , a proto by měl mít i vysokou hodnotu  $D$ . Na základě znalostí z literatury tedy lze předpokládat, že by tyto koordinační sloučeniny Co(II) mohly být magneticky zajímavými a termálně stabilními SIMs.<sup>7,47</sup>

## 4. PRAKTICKÁ ČÁST

### 4.1. Instrumentace

#### 4.1.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD (X-Ray Diffraction) je nedestruktivní metoda používaná k určení struktury krystalických látek. Tato metoda využívá interakci mezi zářením a monokrystalem, od něhož paprsky difraktují. K difrakci dochází, pokud jsou splněny difrakční podmínky, které mj. popisuje Braggova rovnice

$$2d \sin \alpha = n\lambda \quad (24)$$

kde  $d$  je vzdálenost mřížkových rovin v krystalu,  $\alpha$  je úhel dopadu rentgenového záření,  $\lambda$  je vlnová délka záření a  $n$  je celé kladné číslo. Během analýzy je krystalem otáčeno po několika osách pro splnění difrakčních podmínek, přičemž jsou detekovány úhly, při kterých dochází k difrakci, a intenzita difraktujícího paprsku. Z naměřených difrakčních dat je následně pomocí Fourierovy analýzy získána tzv. absolutní struktura, v níž jsou určeny polohy atomů, vazebné vzdálenosti, úhly a další krystalografické údaje.<sup>61</sup>

Pro ověření fázové čistoty látky se využívá XRPD (X-Ray Powder Diffraction), při níž se využívá vzorku ve formě prášku. Z toho důvodu, že je prášek tvořen mikrokristaly, není potřeba vzorkem otáček, jelikož by měl obsahovat všechny krystalové orientace.<sup>62</sup>

XRD měření byla prováděna na difraktometru XtaLAB Synergy-i (Rigaku) s RTG zdrojem PhotonJet-i (Cu) a plošným detektorem HyPix Bantam. XRPD měření byla prováděna na difraktometru MiniFlex600 (Rigaku).

#### 4.1.2. Elementární analýza (EA)

EA je metoda používaná k určení poměrného zastoupení prvků ve vzorku. Pyrolytický rozklad látek na jednoduché anorganické sloučeniny slouží k identifikaci a kvantifikaci prvků, nejčastěji C, H, N a S.<sup>63</sup> Měření pro tuto práci proběhla na přístroji Thermo Scientific Flash 2000 a bylo určováno zastoupení C, H, N a S.

#### 4.1.3. Infračervená spektroskopie (IR)

IR je nedestruktivní metoda založena na interakci analytu s infračervenou částí elektromagnetického záření. Sledovaná látka absorbuje záření, čímž dochází ke změnám energie vibračních stavů. Pro každý typ vazby je typická energie vibračních stavů, z čehož poté získáváme informace o funkčních skupinách v molekule. Identifikace funkčních skupin probíhá ve střední oblasti, tedy 4000–400 cm<sup>-1</sup>. Výsledkem měření je spektrum, v němž pozorujeme závislost absorbance na vlnočtu.<sup>64</sup>

Spektrometr použitý v této práci byl typu Jasco FT/IR-4700, interpretace proběhla pomocí ATR techniky s diamantovým krystalem.

#### 4.1.4. Termogravimetrie (TGA/DSC)

Termogravimetrie je destruktivní metoda termické analýzy, při níž se sleduje změna hmotnosti látky v závislosti na lineárně se zvyšující teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, z níž lze určit dílčí či celkové změny (úbytky) hmotnosti. Současně je při měření využito DSC (Differential Scanning Calorimetry) senzoru, který detekuje termické jevy, například teplota tání.<sup>65</sup>

Měření byla prováděna na přístroji Exstar TG/DTA 6200.

#### 4.1.5. SQUID magnetometrie

SQUID (z anglického Superconducting QUantum Interference Device) je přístroj využívaný na měření magnetických vlastností. Tento přístroj měří indukované napětí při průchodu vzorku cívkou. Tato měření probíhají v širokém intervalu teploty ( $T = 1,8\text{--}400\text{ K}$ ) a magnetického pole ( $B = -7\text{--}7\text{ T}$ ).

SQUID využívá dva základní módy detekce, a to DC (Direct Current – stejnosměrný proud) a AC (Alternating Current – střídavý proud). Pomocí DC měření se dá určit magnetický moment vzorku a ZFS parametry. Z AC měření se dá určit, zdali má látka frekvenčně a teplotně závislá maxima pro imaginární složku  $\chi$ , a tedy jestli látka vykazuje pomalou relaxaci magnetizace.<sup>15</sup>

#### 4.1.6. Nukleární magnetická rezonance (NMR)

NMR je nedestruktivní metoda založená na interakci radiofrekvenčního (dále RF) elektromagnetického záření s jádry atomů s nenulovým jaderným spinem  $I$ . Při ozáření dochází k rozštěpení degenerovaných jaderných energetických hladin (tzv. Zeemanův jev) na  $2I + 1$  energetických stavů (viz Obrázek 9). V závislosti na jejich chemickém okolí jádra konají precesní pohyb o tzv. Larmorově frekvenci  $f_L$ . Je-li na ně působeno RF o vhodné frekvenci  $f$ , dochází k absorpci záření dle vztahu

$$f_L = f = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (25)$$

kde  $\gamma$  je gyromagnetický poměr, což je konstanta charakteristická pro daný izotop, a  $B_0$  je magnetická indukce externího magnetického pole. Po excitaci jader je měřena jejich deexcitace a vzniká tzv. FID (Free Induction Decay). FID je následně převeden Fourierovou transformací na NMR spektrum.<sup>64</sup>

Měření byla prováděna na spektrometru firmy Varian při pracovní frekvenci 400 MHz.

## 4.2. Seznam chemikálií

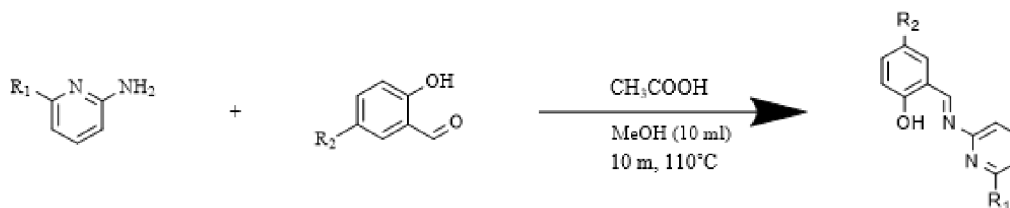
V této bakalářské práci byly použity tyto chemikálie (Tabulka 3).

Tabulka 3: Seznam chemikálií použitých pro bakalářskou práci

Č.	Název	CAS	Čistota	Výrobce/dodavatel
1.	2-aminopyridin	504-39-0	99 %	Sigma-Aldrich
2.	2-amino-6-methylpyridin	1824-81-3	98 %	Sigma-Aldrich
3.	2-amino-6-ethylpyridin	21717-29-3	95 %	Apollo Scientific
4.	5-fluorosalicylaldehyd	347-54-6	97 %	Sigma-Aldrich
5.	5-chlorosalicylaldehyd	635-93-8	97 %	Apollo Scientific
6.	5-bromosalicylaldehyd	1761-61-1	99 %	Acros Organics
7.	5-jodosalicylaldehyd	1761-62-2	97 %	Sigma-Aldrich
8.	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7791-13-1	99,0 %	Lachema
9.	Triethylamin	121-44-8	99,5 %	Fisher Scientific
10.	Methanol	67-56-1	100 %	VWR
11.	2-propanol	67-63-0	100 %	VWR
12.	Acetonitril	75-05-8	99,96 %	Lach-Ner
13.	Diethylether	60-29-7	99,8 %	VWR
14.	CH <sub>3</sub> COOH	64-19-7	99,8 %	Lach-Ner
15.	CDCl <sub>3</sub>	865-49-6	99,8 %	Sigma-Aldrich

## 4.3. Syntéza ligandů

K syntéze ligandů byl vždy použit derivát 2-aminopyridinu a derivát salicylaldehydu (2-hydroxybenzaldehydu). Celkem se jednalo o tři deriváty aminopyridinu, a to 2-aminopyridin (dále py; **1**), 2-amino-6-methylpyridin (dále Mepy; **2**) a 2-amino-6-ethylpyridin (dále Etpy; **3**). Deriváty salicylaldehydu byly použity čtyři, konkrétně 5-fluorosalicylaldehyd (dále Fsal; **a**), 5-chlorosalicylaldehyd (dále Clsal; **b**), 5-Bromosalicylaldehyd (dále Brsal; **c**) a 5-Iodosalicylaldehyd (dále Isal; **d**). Reakcí vždy jednoho aminu a jednoho aldehydu v ekvimolárním poměru bylo připraveno celkem 12 ligandů.



Obrázek 19: Schéma syntézy ligandů, kde R<sub>1</sub> = H, Methyl, Ethyl a R<sub>2</sub> = F, Cl, Br, I

Schiffovy báze byly připraveny podle obecného postupu: Do 10 ml methanolu (dále MeOH) byl přidán příslušný derivát aminopyridinu (100 mg) a směs byla přivedena k varu.

Do vroucí směsi bylo přidáno ekvimolární množství příslušného salicylaldehydu a pár kapek kyseliny octové. Roztok vzniklé Schiffovy báze byl následně zredukován na poloviční objem a ochlazen v chladničce na 3°C. Vysrážená SB byla izolována na skleněné fritě, promyta ledovým MeOH a vysušena proudem vzduchu.

Tabulka 4: Navážky a látková množství výchozích reaktantů a výtěžky vzniklých ligandů; SB = Schiffova báze s kódem (viz výše), Amin = příslušný 2-aminopyridin, Sal = příslušný salicylaldehyd, teor = teoretický výtěžek, real = reálný výtěžek.

Ligand	Amin	Amin [mmol]	Sal	Sal [mmol]	Teor [mg]	Real [mg]	Výtěžek
SB1a	py	1,06	Fsal	1,06	230	208	91 %
SB1b	py	1,06	Clisal	1,06	247	230	93 %
SB1c	py	1,06	Brsal	1,06	294	267	91 %
SB1d	py	1,06	Isal	1,06	344	291	84 %
SB2a	Mepy	0,92	Fsal	0,92	213	187	88 %
SB2b	Mepy	0,92	Clisal	0,92	228	206	90 %
SB2c	Mepy	0,92	Brsal	0,92	269	213	79 %
SB2d	Mepy	0,92	Isal	0,92	313	258	83 %
SB3a	Etpy	0,82	Fsal	0,82	200	156	78 %
SB3b	Etpy	0,82	Clisal	0,82	213	186	87 %
SB3c	Etpy	0,82	Brsal	0,82	250	202	81 %
SB3d	Etpy	0,82	Isal	0,82	288	210	73 %

Pro všechny nově připravené komplexy byly nasyntetizovány jejich příslušné ligandy **SB1a-d**, **SB2a-d**, **SB3a-d**, jejichž čistota byla ověřena <sup>1</sup>H NMR, IR, EA a bodotávkem. Vzhledem ke značnému počtu vodíků s velmi podobným chemickým posunem na aromatických jádrech, a tedy jejich nejednoznačnému přiřazení dle <sup>1</sup>H NMR experimentu, nebyly tyto vodíky přiřazovány. Rozlišitelné vodíky však byly přiřazeny dle následující legendy: HAr = vodík na aromatickém jádře, OH = vodík v alkoholové skupině, CHN = vodík v iminové skupině, CH<sub>2</sub> = vodík na vnitřním uhlíku v ethylové skupině, CH<sub>3</sub> = vodík na terminálním uhlíku v ethylové skupině nebo na uhlíku v methylové skupině.

**SB1a:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro py-Fsal: C = 66,66 % (66,21 %); H = 4,20 % (3,91 %); N = 12,96 % (12,94 %); *M<sub>w</sub>* = 216,22. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; δ [ppm]) 13,31 (s; 1H; OH); 9,37 (s; 1H; CHN); 7,65 (t; 1H; HAr); 7,19 (d; 1H; HAr); 7,12 (s; 1H; HAr); 7,11 (t; 1H; HAr); 7,11 (d; 1H; HAr); 7,08 (d; 1H; HAr); 6,96 (d; 1H; HAr). IR (ATR, ν, cm<sup>-1</sup>): 408m, 466m, 524m, 590m, 624m, 682m, 737s, 771s, 821s, 896s, 958m, 995m, 1047m, 1142s, 1207s, 1244s, 1271s, 1315s, 1343m, 1394s, 1425s, 1466s, 1495s, 1553s, 1609m, 3034m. *T<sub>f</sub>* = 102°C



**SB1b** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro py-Clisal: C = 61,95 % (61,85 %); H = 3,90 % (3,80 %); N = 12,04 % (12,23 %);  $M_w = 232,67$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,43 (s; 1H; OH); 9,35 (s; 1H; CHN); 8,49 (d; 1H; HAr); 7,76 (t; 1H; HAr); 7,42 (s; 1H; HAr); 7,31 (d; 1H; HAr); 7,30 (d; 1H; HAr); 7,21 (t; 1H; HAr); 6,95 (d; 1H; HAr). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 410m, 451w, 527m, 585m, 623m, 647m, 711m, 741m, 784m, 816m, 869m, 923m, 992m, 1045m, 1081m, 1104m, 1145m, 1187m, 1224w, 1278m, 1310w, 1342m, 1383m, 1434m, 1463m, 1555m, 1587m, 1610m, 1889w, 3085m.  $T_f = 139^\circ\text{C}$

**SB1c** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro py-Brsal: C = 52,01 % (51,89 %); H = 3,27 % (3,13 %); N = 10,11 % (10,14 %);  $M_w = 277,12$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,47 (s; 1H; OH); 9,36 (s; 1H; CHN); 8,50 (d; 1H; HAr); 7,77 (t; 1H; HAr); 7,58 (s; 1H; HAr); 7,45 (d; 1H; HAr); 7,31 (d; 1H; HAr); 7,23 (t; 1H; HAr); 6,91 (d; 1H; HAr). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 410m, 451m, 525m, 583m, 627m, 699m, 740m, 783s, 815s, 871m, 919m, 991m, 1074m, 1101m, 1144m, 1184s, 1277m, 1309m, 1343m, 1384m, 1429s, 1462s, 1553s, 1585s, 1609m, 1887w, 1991w, 2997m, 3053m, 3086m.  $T_f = 152^\circ\text{C}$

**SB1d** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro py-Isal: C = 44,47 % (44,41 %); H = 2,80 % (2,61 %); N = 8,64 % (8,72 %);  $M_w = 324,12$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,50 (s; 1H; OH); 9,35 (s; 1H; CHN); 8,49 (d; 1H; HAr); 7,76 (t; 1H; HAr); 7,76 (s; 1H; HAr); 7,61 (d; 1H; HAr); 7,30 (d; 1H; HAr); 7,23 (t; 1H; HAr); 6,80 (d; 1H; HAr). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 407m, 452w, 525m, 582m, 614m, 697m, 740s, 780s, 808s, 835m, 869m, 917m, 958m, 989m, 1041m, 1068m, 1094m, 1140m, 1186s, 1275s, 1308m, 1346s, 1383m, 1425s, 1458s, 1552s, 1586s, 1610s, 1897m, 2990m,  $T_f = 166^\circ\text{C}$

**SB2a** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Mepy-Fsal: C = 67,82 % (67,75 %); H = 4,82 % (4,54 %); N = 12,17 % (12,00 %);  $M_w = 230,24$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,29 (s; 1H; OH); 9,35 (s; 1H; CHN); 7,62 (t; 1H; HAr); 7,16 (d; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 7,08 (s; 1H; HAr); 7,07 (d; 1H; HAr); 6,95 (d; 1H; HAr); 2,55 (s; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 438m, 465m, 551m, 589m, 672m, 732s, 784s, 866s, 891m, 960m, 986m, 1020m, 1087m, 1137s, 1199s, 1242s, 1274m, 1316m, 1399s, 1456s, 1494s, 1551s, 1589s, 1616m, 2919m, 2988m, 3075m.  $T_f = 110^\circ\text{C}$

**SB2b** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Mepy-Clisal: C = 63,29 % (63,10 %); H = 4,49 % (4,41 %); N = 11,36 % (11,63 %);  $M_w = 246,69$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,52 (s; 1H; OH); 9,34 (s; 1H; CHN); 7,62 (t; 1H; HAr); 7,44 (s; 1H; HAr); 7,29 (d; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 7,07 (d; 1H; HAr); 6,94 (d; 1H; HAr); 2,55 (s; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 435m, 461m, 550m, 583m, 649s, 668m, 723m, 737s, 770s, 791s, 814s, 850m, 871s, 890m,

917m, 948m, 984s, 995m, 1018m, 1088s, 1129s, 1175s, 1236m, 1270s, 1308m, 1334m, 1373s, 1394s, 1451s, 1480s, 1552s, 1590s, 1612s, 1740w, 1790w, 1890m, 1977w, 2916m, 3069m, 3978m.  $T_f = 151^\circ\text{C}$

**SB2c** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Mepy-Brsal: C = 53,63 % (53,65 %); H = 3,81 % (3,73 %); N = 9,62 % (9,72 %);  $M_w = 291,15$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,42 (s; 1H; OH); 9,23 (s; 1H; CHN); 7,50 (t; 1H; HAr); 7,46 (s; 1H; HAr); 7,30 (d; 1H; HAr); 6,96 (d; 1H; HAr); 6,94 (d; 1H; HAr); 6,77 (d; 1H; HAr); 2,42 (s; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 435w, 460w, 518w, 549m, 581m, 628m, 678w, 737m, 766m, 789m, 813m, 847m, 870m, 891w, 910w, 946w, 984m, 1018m, 1088m, 1130m, 1175s, 1237m, 1270m, 1308w, 1333m, 1373m, 1390m, 1454s, 1480m, 1551s, 1590m, 1611s, 1738w, 1791w, 1889w, 1978w, 2916m, 3067m, 3970m.  $T_f = 154^\circ$

**SB2d** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Mepy-Isal: C = 46,18 % (46,34 %); H = 3,28 % (3,19 %); N = 8,28 % (8,46 %);  $M_w = 338,15$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,56 (s; 1H; OH); 9,32 (s; 1H; CHN); 7,77 (s; 1H; HAr); 7,63 (t; 1H; HAr); 7,59 (d; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 7,07 (d; 1H; HAr); 6,78 (d; 1H; HAr); 2,54 (s; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 431m, 463m, 518m, 544m, 579m, 617s, 675m, 722s, 739s, 791s, 812s, 849m, 878s, 897m, 947m, 989s, 1022s, 1089m, 1132s, 1153s, 1174s, 1187s, 1268s, 1338s, 1371s, 1450s, 1549s, 1586s, 1609s, 1749m, 1793m, 1878m, 1960m, 2918m, 2947m, 3052m.  $T_f = 173^\circ\text{C}$

**SB3a** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Etpy-Fsal: C = 68,84 % (68,96 %); H = 5,36 % (5,19 %); N = 11,47 % (11,76 %);  $M_w = 244,27$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,35 (s; 1H; OH); 9,40 (s; 1H; CHN); 7,67 (t; 1H; HAr); 7,20 (d; 1H; HAr); 7,12 (d; 1H; HAr); 7,11 (s; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 6,96 (d; 1H; HAr); 2,84 (q; 2H;  $\text{CH}_2$ ); 1,33 (t; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 440w, 464m, 542m, 570m, 591m, 671m, 729s, 785s, 803s, 836m, 860s, 892w, 938s, 961m, 993m, 1053m, 1094m, 1140s, 1200s, 1222m, 1242s, 1275s, 1316m, 1344m, 1418s, 1463s, 1494s, 1552s, 1584s, 1615m, 1720w, 1791w, 1874w, 1974w, 2879m, 2940m, 1973s, 3080m.  $T_f = 97^\circ\text{C}$

**SB3b** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Etpy-Clisal: C = 64,50 % (64,54 %); H = 5,03 % (4,90 %); N = 10,74 % (11,07 %);  $M_w = 260,72$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,58 (s; 1H; OH); 9,40 (s; 1H; CHN); 7,66 (t; 1H; HAr); 7,47 (s; 1H; HAr); 7,31 (d; 1H; HAr); 7,11 (d; 1H; HAr); 7,10 (d; 1H; HAr); 6,95 (d; 1H; HAr); 2,83 (q; 2H;  $\text{CH}_2$ ); 1,33 (t; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 441w, 463m, 518w, 549m, 585m, 650m, 685m, 737m, 764s, 809s, 873m, 892w, 916m, 942m, 990m, 1088m, 1129m, 1177s, 1210w, 1237m, 1272s, 1310m, 1335m, 1393m,

1420s, 1461m, 1480s, 1549s, 1591m, 1611m, 1774w, 1792w, 1898w, 1974w, 2875m, 2939m, 2973m, 3072m.  $T_f = 128^\circ\text{C}$

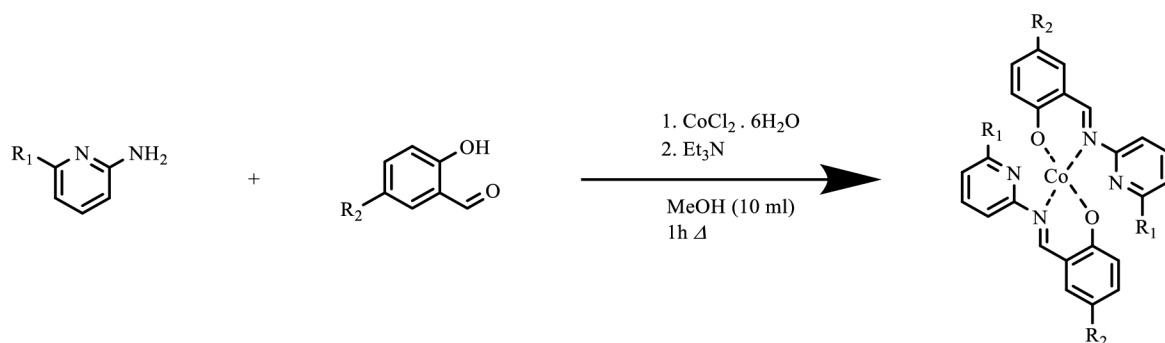
**SB3c** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Etpy-Brsal: C = 55,10 % (55,27 %); H = 4,29 % (4,22 %); N = 9,18 % (9,47 %);  $M_w = 305,18$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,62 (s; 1H; OH); 9,40 (s; 1H; CHN); 7,66 (t; 1H; HAr); 7,61 (s; 1H; HAr); 7,43 (d; 1H; HAr); 7,10 (d; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 6,80 (d; 1H; HAr); 2,80 (q; 2H;  $\text{CH}_2$ ); 1,32 (t; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 460m, 515m, 547m, 583m, 628m, 678m, 737s, 757s, 808s, 872m, 941s, 995m, 1075m, 1128m, 1175s, 1271s, 1333m, 1388s, 1419s, 1479s, 1547s, 1609s, 1743w, 1791w, 1898w, 1975w, 2873m, 2934s, 2969s, 3070m.  $T_f = 135^\circ\text{C}$

**SB3d** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro Etpy-Isal: C = 47,75 % (48,09 %); H = 3,72 % (3,57 %); N = 7,95 % (8,16 %);  $M_w = 352,18$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  [ppm]) 13,66 (s; 1H; OH); 9,39 (s; 1H; CHN); 7,79 (s; 1H; HAr); 7,66 (t; 1H; HAr); 7,60 (d; 1H; HAr); 7,11 (d; 1H; HAr); 7,09 (d; 1H; HAr); 6,90 (d; 1H; HAr); 2,82 (q; 2H;  $\text{CH}_2$ ); 1,32 (t; 3H;  $\text{CH}_3$ ). IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 440m, 465m, 515m, 544m, 581m, 617m, 677m, 737m, 810s, 873s, 940m, 986m, 1068m, 1089m, 1175s, 1335m, 1386s, 1420s, 1447s, 1547s, 1606s, 1742w, 1783w, 1897m, 1967m, 2869s, 2931s, 2965s, 3068m.  $T_f = 144^\circ\text{C}$

## 4.4. Syntéza komplexů

### 4.4.1. Syntéza *in situ*

První příprava byla vždy prováděna *in situ*, kdy byl do roztoku Schiffovy báze přidán  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a následně triethylamin (dále  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Směs byla ponechána vřít pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny, následně zchlazena a zfiltrována přes filtrační papír. Krystaly na XRD analýzu byly získány pomalou difuzí  $\text{Et}_2\text{O}$  do filtrátu za teploty  $3^\circ\text{C}$ . Pokud byl na filtračním papíře zachycen prášek, byl tento filtrační papír vysušen pod UV lampou a získaný prášek byl následně charakterizován pomocí XRPD, EA a IR. Tímto postupem se nám podařilo získat komplexy **1b**, **1c**, **1d**, **3a**, **3b**, **3c**.



Obrázek 20: Schéma *in situ* syntézy tetrakoordinovaných komplexů  $\text{Co}(\text{II})$

Tabulka 5: Látková množství použitých reaktantů při *in situ* syntézách, výtěžky komplexů; Amin = příslušný 2-aminopyridin, Sal = příslušný salicylaldehyd, Et<sub>3</sub>N = triethylamin.

Komplex	Amin	Amin [mmol]	Sal	Sal [mmol]	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [mmol]	Et <sub>3</sub> N [mmol]	Solvent	Výtěžek
<b>1b</b>	py	1,06	Clsal	1,06	0,53	1,06	MeOH	64 %
<b>1c</b>	py	1,06	Brsal	1,06	0,53	1,06	MeOH	63 %
<b>1d</b>	py	1,06	Isal	1,06	0,53	1,06	MeOH	70 %
<b>3a</b>	Etpy	0,82	Fsal	0,82	0,41	0,82	MeOH	76 %
<b>3b</b>	Etpy	0,82	Clsal	0,82	0,41	0,82	MeOH	58 %
<b>3c</b>	Etpy	0,82	Brsal	0,82	0,41	0,82	MeOH	69 %

#### 4.4.2. Dvoukroková syntéza

Pokud se nám nepodařilo získat produkt *in situ* syntézou, byla provedena dvoukroková syntéza. V tomto postupu byla nejprve připravena Schiffova báze, která byla izolována, vysušena proudem vzduchu a její čistota byla ověřena nejprve pomocí <sup>1</sup>H NMR a následně i EA a IR. Pokud byla SB dostatečně čistá, byla použita na přípravu koordinační sloučeniny. Schiffova báze byla rozpuštěna v methanolu a směs byla po přidání CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a Et<sub>3</sub>N ponechána vřít pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny a následně zfiltrována přes filtrační papír. Krystaly byly stejně jako u *in situ* postupu získány difúzí Et<sub>2</sub>O za teploty 3 °C. Pokud se podařilo zachytit prášek na filtračním papíře, pak byl vysušen pod UV lampou a charakterizován XRPD, EA a IR. Touto metodou byly získány komplexy **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.

Některé komplexy se nepodařilo získat ani jedním výše zmíněným způsobem. Jelikož se nám podařilo připravit čisté výchozí ligandy, pokusili jsme se další syntetický krok provést za jiných reakčních podmínek, konkrétně obměnou rozpouštědel. Vyzkoušeny byly rozpouštědla 2-propanol (dále IPA), acetonitril (dále ACN) a směs methanolu a acetonitrilu v objemovém poměru 7:3 (MeOH:ACN (7:3)). Krystaly i prášek komplexu **1a** byly získány při použití ACN jako solventu. Krystaly komplexu **3d** byly získány za použití IPA a prášek byl získán při použití ACN.

Tabulka 6: Látková množství použitých reaktantů při dvoukrokových syntézách, výtěžky komplexů.

Komplex	SB	SB [mg]	SB [mmol]	Co [mmol]	Et <sub>3</sub> N [mmol]	Solvent	Výtěžek
<b>1a</b>	<b>SB1a</b>	200,00	0,92	0,46	0,92	ACN	61 %
<b>2a</b>	<b>SB2a</b>	200,00	0,87	0,43	0,87	MeOH	76 %
<b>2b</b>	<b>SB2b</b>	200,00	0,81	0,41	0,81	MeOH	80 %
<b>2c</b>	<b>SB2c</b>	200,00	0,69	0,34	0,69	MeOH	73 %
<b>2d</b>	<b>SB2d</b>	200,00	0,59	0,30	0,59	MeOH	69 %
<b>3d</b>	<b>SB3d</b>	200,00	0,57	0,28	0,57	IPA/ACN	61 %

**1a:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(py-5Fsal)<sub>2</sub>]: C = 58,91 % (58,48 %); H = 3,30 % (3,06 %); N = 11,45 % (11,14 %);  $M_w = 489,35$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 451m, 480m, 514m, 572m, 635m, 678m, 763s, 809s, 858m, 897m, 951m, 989m, 1056m, 1127s, 1194s, 1234s, 1292s, 1322s, 1389s, 1452s, 1527s, 1607s, 1641s, 3046m.  $T_f = 268^\circ\text{C}$

**1b:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(py-5Clisal)<sub>2</sub>]: C = 55,20 % (55,09 %); H = 3,09 % (2,92 %); N = 10,73 % (10,61 %);  $M_w = 522,25$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 404m, 460m, 498m, 528m, 566m, 594m, 659s, 709s, 744s, 780s, 817s, 884s, 932m, 988s, 1093s, 1149s, 1191m, 1221s, 1292s, 1324s, 1384s, 1413s, 1437s, 1469s, 1511s, 1562s, 1582s, 1603s, 3043s.  $T_f = 275^\circ\text{C}$

**1c:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(py-5Brsal)<sub>2</sub>]: C = 47,17 % (46,94 %); H = 2,64 % (2,45 %); N = 9,17 % (9,07 %);  $M_w = 611,16$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 409w, 460w, 503w, 529w, 556w, 645m, 698w, 740w, 781m, 825m, 876w, 935w, 988m, 1081m, 1153s, 1191w, 1246m, 1291m, 1317m, 1376s, 1432s, 1509s, 1558m, 1582s, 3004m, 3047m.  $T_f = 289^\circ\text{C}$

**1d:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(py-5Isal)<sub>2</sub>]: C = 40,88 % (41,06 %); H = 2,29 % (2,07 %); N = 7,95 % (7,89 %);  $M_w = 705,16$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 409w, 458w, 501m, 528m, 556m, 637m, 691m, 740m, 779s, 824s, 876m, 931m, 985m, 1152s, 1191m, 1225m, 1248m, 1291s, 1317s, 1374s, 1431s, 1465m, 1504s, 1556s, 1582s, 1903m, 3001m, 3043m.  $T_f = 292^\circ\text{C}$

**2a:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Mepy-5Fsal)<sub>2</sub>]: C = 60,36 % (60,05 %); H = 3,90 % (3,62 %); N = 10,83 % (10,63 %);  $M_w = 517,40$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 410w, 478w, 511w, 546w, 574w, 606w, 572w, 728w, 788w, 823w, 862w, 893w, 964w, 1018w, 1136w, 1180w, 1224w, 1313w, 1355w, 1383w, 1446w, 1524w, 1567w, 1589w, 1608w, 1885w, 1972w, 2023w, 2160w, 2925w, 3054w.  $T_f = 330^\circ\text{C}$

**2b:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Mepy-5Clisal)<sub>2</sub>]: C = 56,75 % (56,21 %); H = 3,66 % (3,65 %); N = 10,18 % (9,92 %);  $M_w = 550,31$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 464w, 507w, 539w, 569w, 655w, 688w, 743w, 789w, 823w, 876w, 971w, 1097w, 1152m, 1195w, 1227wm, 1318m, 1381, 1440m, 1510m, 1566m, 1589m, 1609m, 1890w, 2921w, 3048w.  $T_f = 334^\circ\text{C}$

**2c:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Mepy-5Brsal)<sub>2</sub>]: C = 48,85 % (48,78 %); H = 3,15 % (3,02 %); N = 8,77 % (8,74 %);  $M_w = 639,21$ . IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 460w, 505w, 534w, 564w, 640m, 677m, 742m, 767m, 787m, 821m, 873w, 944w, 971m, 1016m, 1085m, 1152s, 1227m, 1317m, 1382s, 1439s, 1509s, 1566m, 1589m, 1608m, 2919m, 3044m.  $T_f = 308^\circ\text{C}$

**2d:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Mepy-5Isal)<sub>2</sub>]: C = 42,59 % (37,99 %); H = 2,75 % (2,53 %); N = 7,64 % (7,07 %);  $M_w = 733,21$ . IR (ATR, v, cm<sup>-1</sup>): 459m, 503m, 562m, 632m, 673m, 742m, 764m, 787s, 820s, 876m, 943m, 980m, 993m, 1016m, 1080m, 1096m, 1153s, 1228s, 1318s, 1382s, 1401s, 1437s, 1505s, 1565s, 1589s, 1606s, 3040m, 3076m, 3548s.  $T_f = 316^\circ\text{C}$

**3a:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Etpy-5Fsal)<sub>2</sub>]: C = 61,66 % (61,60 %); H = 4,44 % (4,17 %); N = 10,27 % (10,12 %);  $M_w = 545,46$ . IR (ATR, v, cm<sup>-1</sup>): 428w, 467w, 520m, 562w, 589w, 634w, 675m, 725m, 804s, 860m, 935m, 967m, 991m, 1056m, 1133s, 1193s, 1222m, 1309s, 1376s, 1407s, 1438s, 1451s, 1527s, 1563m, 1590m, 2874m, 2933m, 2964m, 3055m, 3548m.  $T_f = 258^\circ\text{C}$

**3b:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Etpy-5Clisal)<sub>2</sub>]: C = 58,15 % (58,16 %); H = 4,18 % (4,10 %); N = 9,69 % (9,61 %);  $M_w = 578,36$ . IR (ATR, v, cm<sup>-1</sup>): 465w, 503m, 540m, 570m, 654m, 688m, 740m, 769m, 804m, 823m, 874m, 927m, 936m, 981m, 1098m, 1152s, 1172s, 1206m, 1231m, 1319s, 1384s, 1435s, 1464s, 1510s, 1560s, 1589s, 1605s, 1894w, 2872m, 2931m, 2974m, 3049m, 3067m,  $T_f = 292^\circ\text{C}$

**3c:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Etpy-5Brsal)<sub>2</sub>]: C = 50,40 % (50,46 %); H = 3,63 % (3,48 %); N = 8,40 % (8,33 %);  $M_w = 667,27$ . IR (ATR, v, cm<sup>-1</sup>): 506m, 534m, 558m, 645m, 676m, 738m, 762m, 802m, 871m, 945m, 970m, 989m, 1054m, 1151s, 1239m, 1311m, 1371s, 1424s, 1510s, 1556s, 1591s, 1901w, 1985w, 2867m, 2929s, 2967s, 3041m, 3066m.  $T_f = 289^\circ\text{C}$

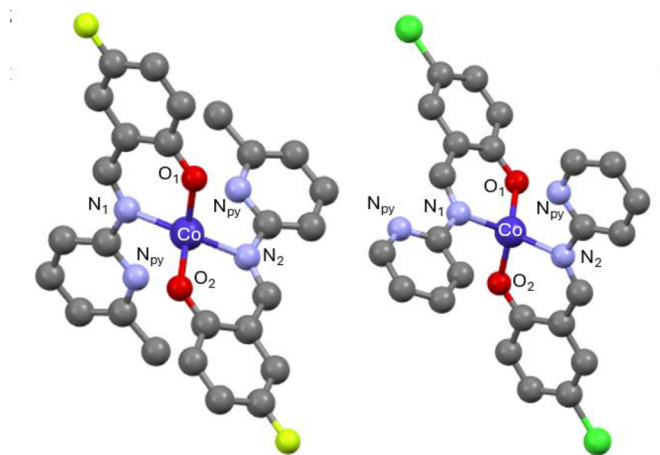
**3d:** EA: Vypočítané (naměřené) zastoupení prvků pro [Co(Etpy-5Isal)<sub>2</sub>]: C = 44,18 % (44,26 %); H = 3,18 % (3,06 %); N = 7,36 % (7,22 %);  $M_w = 761,27$ . IR (ATR, v, cm<sup>-1</sup>): 461m, 503m, 533m, 558m, 632m, 674m, 740m, 758m, 801s, 875m, 911m, 934m, 982m, 1054m, 1152s, 1171s, 1233m, 1314s, 1373s, 1431s, 1503s, 1557s, 1588s, 1603m, 2869s, 2927s, 2964s, 3036s, 3063s.  $T_f = 284^\circ\text{C}$

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1. Strukturní charakteristika připravených komplexů

U všech nově připravených komplexů **1a-d**, **2a-d** a **3a-d** byla určena krystalová struktura rentgenovou difrakční analýzou na monokrystalu se složením  $[\text{Co}(\text{Rpy-Xsal})_2]$  (Obrázek 22-24). Pouze v případě komplexu **1a** do krystalové struktury vstupovala molekula solventu, konkrétně acetonitrilu (viz Obrázek 22 vlevo nahoře), a vzorec měl tvar  $[\text{Co}(\text{6Rpy-5Xsal})_2] \cdot \text{ACN}$ . Všechny připravené komplexy byly homoleptické, přičemž se na centrální atom Co bidentátně koordinovaly Schiffovy báze, jejichž donorovými atomy byly N a O; chromofor těchto koordinačních sloučenin je tedy  $\{\text{CoN}_2\text{O}_2\}$ . Při analýze úhlů byl používán anglický výraz „bite angle“ označující úhel, který svírá CA se dvěma donorovými atomy téhož ligandu.

Na základě výsledků XRD analýzy jsme se rozhodli připravené komplexy rozdělit do tří skupin podle natočení pyridinové části ligandu. První skupinu tvořily komplexy, v nichž oba  $\text{N}_{\text{py}}$  směřovaly k CA. Jejich koordinační číslo bylo 4, přičemž disponovaly dvěma potenciálními donorovými atomy  $\text{N}_{\text{py}}$ , a proto byly v rámci této práce označovány jako KČ 4+2. Do druhé skupiny jsme zařadili komplexy, v nichž pouze jeden  $\text{N}_{\text{py}}$  směřoval k CA, a proto jsme je označovali jako KČ 4+1. Komplexy třetí skupiny měly také jen jeden  $\text{N}_{\text{py}}$  směřující k CA, avšak druhý  $\text{N}_{\text{py}}$  tvořil intermolekulární halogenovou vazbu s halogenem na aldehydické části jiné molekuly, proto jsme tyto komplexy označovali jako KČ 4+1+HB (HB = halogen bond).



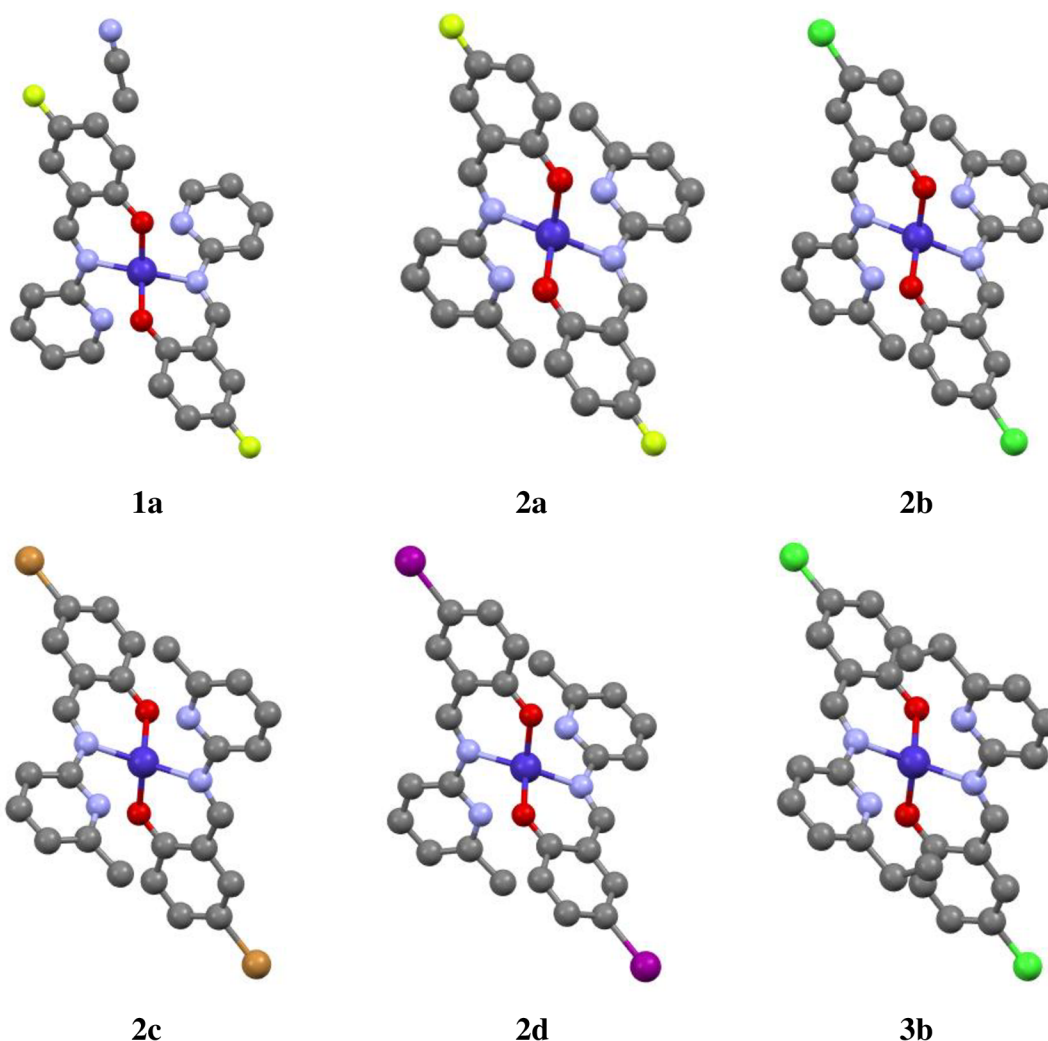
Obrázek 21: Popisy atomů užívané v tabulkách pro komplexy se dvěma  $\text{Co} \cdots \text{N}_{\text{py}}$  interakcemi (KČ 4+2) a s jednou  $\text{Co} \cdots \text{N}_{\text{py}}$  interakcí (KČ 4+1 a 4+1+HB)

Pomocí programu Mercury<sup>66</sup> byly pro všechny komplexy z každé skupiny připravených komplexů zjištěny vazebné délky a úhly v koordinačním polyedru a vzdálenosti atomů, mezi nimiž docházelo k nevazebným interakcím. S pomocí těchto dat byl vypočítán parametr  $\epsilon$ .

Současně byly za využití programu SHAPE<sup>67</sup> vypočítány odchylky tvaru koordinačního polyedru od ideálních tvarů typických pro komplexy s KČ 4, tj. čtvercová pyramida (SP-4), tetraedr (T-4), houpáčka (SS-4) a vakantní trigonální pyramida (vTBPY-4), přičemž vyšší hodnota znamená větší odchylku od daného tvaru.

### 5.1.1. Komplexy s KČ 4+2

Jak již bylo zmíněno výše, první skupinou látek byly komplexy s KČ 4+2, kam byly zařazeny komplexy **1a**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3b**. Těchto 6 komplexů s KČ 4+2 mělo oba atomy N<sub>py</sub> natočené směrem k CA.



Obrázek 22: Struktura Co(II) komplexů s KČ 4+2, atomy vodíku byly pro přehlednost odstraněny, Co – tmavě modrá, C – šedá, N – světle modrá, O – červená, F – žlutá, Cl – žlutá, Br – hnědá, I – fialová

Vzdálenosti mezi CA a donorovými atomy se pohybovaly v rozmezí 1,984(13)-2,008(5) Å pro vazby  $d(\text{Co-N})$  a 1,995(11)-1,967(5) Å pro vazbu  $d(\text{Co-O})$ . Vzdálenost  $\text{Co} \cdots \text{N}_{\text{py}}$  se pohybovala v rozmezí 2,614-2,800 Å.



Tabulka 7: Meziatomové vzdálenosti v koordinační sféře a vzdálenosti CA od  $N_{py}$  u komplexů s KČ 4+2; všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

	$d(\text{Co-N}_1)$	$d(\text{Co-N}_2)$	$d(\text{Co-O}_1)$	$d(\text{Co-O}_2)$	$d(\text{Co}\cdots\text{N}_{py})$	
1a	1,984(13)	1,984(13)	1,950(11)	1,950(11)	2,800	2,800
2a	2,003(2)	2,003(2)	1,966(2)	1,966(2)	2,659	2,659
2b	1,995(18)	1,994(18)	1,966(17)	1,966(17)	2,614	2,614
2c	2,008(5)	2,008(5)	1,967(5)	1,967(5)	2,664	2,664
2d	1,998(4)	1,998(4)	1,962(4)	1,962(4)	2,648	2,648
3b	2,002(3)	2,002(3)	1,956(3)	1,956(3)	2,671	2,671

Vazebné úhly se pohybovaly v rozmezí 111,31(5)-113,49(10)° pro úhly  $N_x\text{-Co-O}_x$ , 133,5(8)-138,2(2)° pro úhly  $N_1\text{-Co-N}_2$ , 107,38(11)-111,02(7)° pro úhly  $O_1\text{-Co-O}_2$  a 91,52(8)-94,8(5)° pro bite angles. Hodnota parametru  $\varepsilon$  se pohybovala v rozmezí 1,23-1,29.

Tabulka 8: Úhly v koordinačním polyedru a vypočítaný parametr  $\varepsilon$  pro komplexy s KČ 4+2; všechny úhly jsou uvedeny ve stupních.

KČ 4+1	$N_x\text{-Co-O}_x$	$N_1\text{-Co-N}_2$	Bite angle	$\varepsilon$
		$O_1\text{-Co-O}_2$		
<b>1a</b>	111,31(5)	133,50(8)	94,8(5)	1,23
	111,31(5)	111,02(7)	94,8(5)	
<b>2a</b>	113,02(8)	138,01(13)	91,52(8)	1,29
	113,02(8)	108,72(13)	91,52(8)	
<b>2b</b>	113,36(7)	136,84(11)	92,24(7)	1,28
	113,36(7)	107,38(11)	92,24(7)	
<b>2c</b>	112,53(19)	137,6(3)	92,14(19)	1,28
	112,52(19)	109,0(3)	92,14(19)	
<b>2d</b>	112,33(15)	138,2(2)	92,25(14)	1,28
	112,33(15)	108,0(2)	92,25(14)	
<b>3b</b>	113,49(10)	137,47(17)	91,6(10)	1,29
	113,49(10)	107,95(17)	91,6(10)	

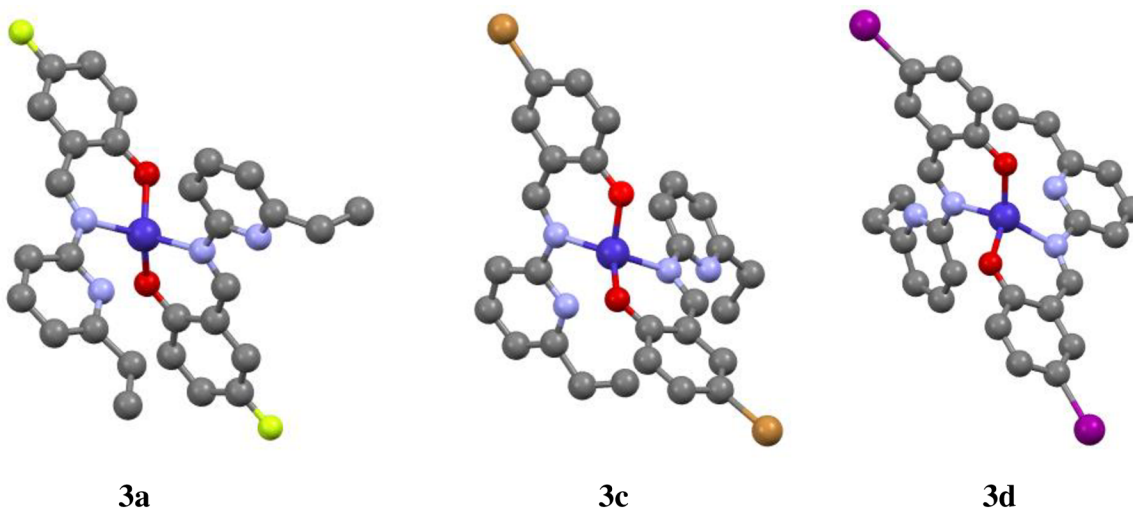
Analýzou v programu SHAPE bylo zjištěno, že koordinační sféra všech komplexů se nejvíce blíží tetraedrické geometrii a komplexy mají tedy tvar deformovaného tetraedru. Odchyly od ideálního tetraedru se pohybovaly v rozmezí 2,294-3,225.

Tabulka 9: Hodnoty odchylek koordinačních polyedrů komplexů s KČ 4+2 od ideálních tvarů typických pro KČ 4.

KČ 4+2	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4
1a	24,244	2,294	4,520	4,345
2a	24,062	3,225	4,213	4,846
2b	24,985	2,939	4,417	4,574
2c	24,010	3,080	4,156	4,731
2d	24,144	3,090	4,055	4,663
3b	24,616	3,178	4,327	4,753

### 5.1.2. Komplexy s KČ 4+1

Do druhé skupiny, jež byla nazvána KČ 4+1, byly zařazeny 3 komplexy, a to **3a**, **3b**, **3c**. Tyto 3 komplexy s KČ 4+1 obsahovaly jeden atom  $N_{py}$ , který byl natočen směrem k CA, druhý byl od CA odvrácený.



Obrázek 23: Struktura Co(II) komplexů s KČ 4+1, atomy vodíku byly pro přehlednost odstraněny, Co – tmavě modrá, C – šedá, N – světle modrá, O – červená, F – žlutá, Br – hnědá, I – fialová

Meziatomové vzdálenosti se pohybovaly v rozmezí 1,988(7)-2,005(2) Å pro  $d(\text{Co-N})$ , 1,919(19)-1,940(6) Å pro  $d(\text{Co-O})$  a 2,666-2,789 Å pro  $d(\text{Co}\cdots N_{py})$ .

Tabulka 10: Meziatomové vzdálenosti v koordinační sféře a vzdálenosti CA od  $N_{py}$  u komplexů s KČ 4+1; všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

	$d(\text{Co-N}_1)$	$d(\text{Co-N}_2)$	$d(\text{Co-O}_1)$	$d(\text{Co-O}_2)$	$d(\text{Co}\cdots N_{py})$
3a	2,005(2)	2,000(2)	1,931(2)	1,919(19)	2,701(2)
3c	1,997(8)	1,993(8)	1,938(6)	1,932(7)	2,666(1)
3d	1,995(7)	1,988(7)	1,940(6)	1,929(6)	2,789(7)

Velikosti vazebných úhlů v koordinačním polyedru se pohybovaly v rozmezí 108,6(3)-124,9(3)° pro N<sub>x</sub>-Co-O<sub>x</sub>, 122,45(9)-123,2(3)° pro N<sub>1</sub>-Co-N<sub>2</sub>, 110,1(3)-111,61(9)° pro O<sub>1</sub>-Co-O<sub>2</sub> a 93,1(3)-97,18(9)° pro bite angle. Hodnota parametru  $\varepsilon$  byla totožná pro všechny komplexy, a to 1,23.

Tabulka 11: Úhly v koordinačním polyedru a vypočítaný parametr  $\varepsilon$  pro komplexy s KČ 4+1; všechny úhly jsou uvedeny ve stupních.

KČ 4+1	N <sub>x</sub> -Co-O <sub>x</sub>	N <sub>1</sub> -Co-N <sub>2</sub>	Bite angle	$\varepsilon$
		O <sub>1</sub> -Co-O <sub>2</sub>		
<b>3a</b>	120,53(8)	122,45(9)	97,18(9)	1,23
	112,58(9)	111,61(9)	93,17(9)	
<b>3c</b>	124,9(3)	122,8(3)	96,2(3)	1,23
	109,3(3)	110,1(3)	93,1(3)	
<b>3d</b>	124,2(3)	123,2(3)	96,6(3)	1,23
	108,6(3)	110,1(3)	93,5(3)	

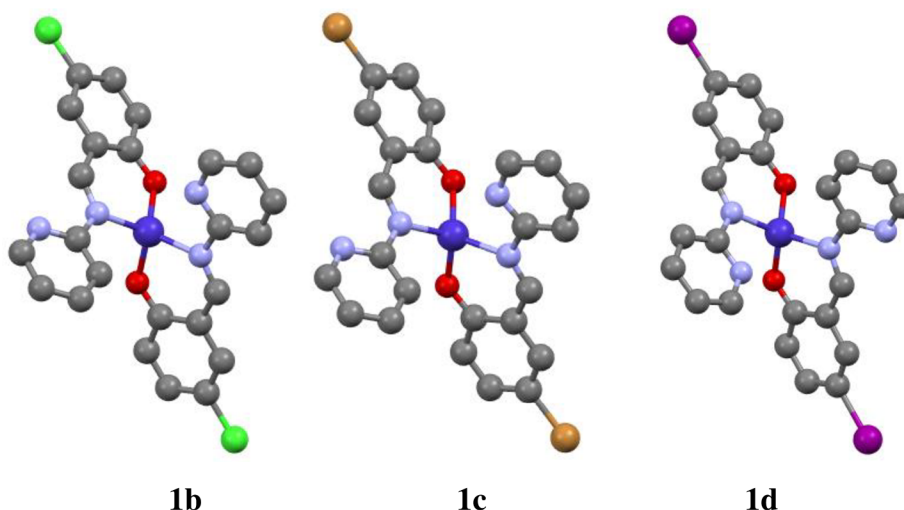
Analýzou v programu SHAPE bylo zjištěno, že koordinační sféra všech komplexů se nejvíce blíží tetraedrické geometrii a komplexy mají tedy tvar deformovaného tetraedru. Odchytky od ideálního tetraedru se pohybovaly v rozmezí 1,778-1,997.

Tabulka 12: Hodnoty odchylek koordinačních polyedrů komplexů s KČ 4+1 od ideálních tvarů typických pro KČ 4.

KČ 4+1	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4
3a	28,380	1,778	7,059	3,615
3c	28,425	1,997	7,024	3,322
3d	28,494	1,920	6,994	3,226

### 5.1.3. Komplexy s KČ 4+1+HB

Do třetí skupiny, jež byla nazvána KČ 4+1+HB, byly zařazeny 3 komplexy, a to **1b**, **1c**, **1d**. Tyto 3 komplexy s KČ 4+1+HB obsahovaly jeden N<sub>py</sub>, který byl natočen směrem k CA, druhý byl od CA odvrácený, avšak směřoval k halogenu na aldehydické části SB jiné molekuly a dle softwaru Mercury vytvářel nevazebnou interakci.

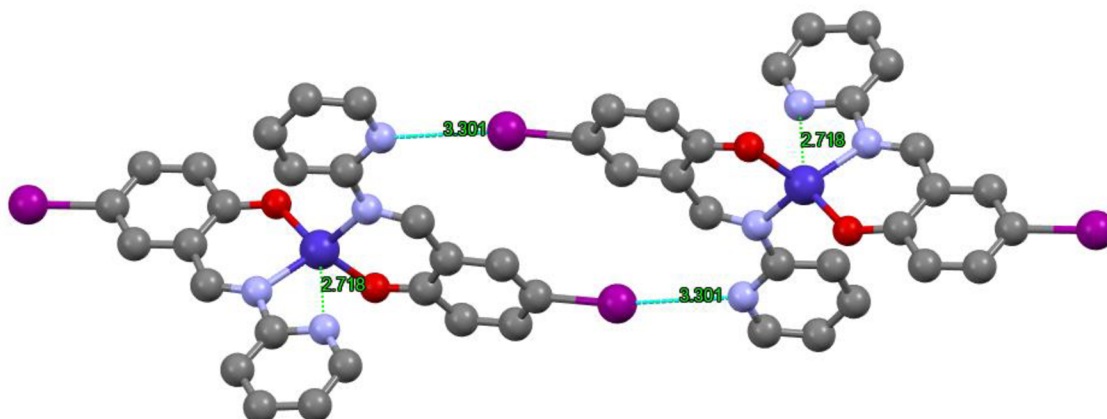


Obrázek 24: Struktura Co(II) komplexů s KČ 4+1+HB, atomy vodíku byly pro přehlednost odstraněny, Co – tmavě modrá, C – šedá, N – světle modrá, O – červená, Cl – zelená, Br – hnědá, I – fialová

Meziatomové vzdálenosti se pohybovaly v rozmezí 1,989(3)-1,999(3) Å pro  $d(\text{Co-N})$ , 1,918(3)-1,940(3) Å pro  $d(\text{Co-O})$ , 2,705-2,737 Å pro  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ . Pro interakci mezi  $\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X}$  byly vzdálenosti v rozmezí 3,228-3,301 Å.

Tabulka 13: Meziatomové vzdálenosti v koordinační sféře a vzdálenosti CA od  $\text{N}_{\text{py}}$  u komplexů s KČ 4+1; všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

	$d(\text{Co-N}_1)$	$d(\text{Co-N}_2)$	$d(\text{Co-O}_1)$	$d(\text{Co-O}_2)$	$d(\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}})$	$d(\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X})$
1b	1,999(3)	1,992(2)	1,922(2)	1,922(2)	2,737(3)	3,228(3)
1c	1,996(3)	1,996(3)	1,934(3)	1,922(3)	2,705(4)	3,282(4)
1d	1,991(3)	1,989(3)	1,940(3)	1,918(3)	2,718(3)	3,301(3)



Obrázek 25: Ukázka komplexu (1d) s oběma typy nevazebných interakcí

Velikosti vazebných úhlů v koordinačním polyedru se pohybovaly v rozmezí 110,78(10)-117,99(12)° pro  $\text{N}_x\text{-Co-O}_x$ , 121,16(13)-124,95(10)° pro  $\text{N}_1\text{-Co-N}_2$ , 113,51(9)-

113,63(12)° pro O<sub>1</sub>-Co-O<sub>2</sub> a 93,17(12)-97,598(12)° pro bite angle. Hodnota parametru  $\epsilon$  byla pro tyto komplexy 1,22 nebo 1,23.

Tabulka 14 Úhly v koordinačním polyedru a vypočítaný parametr  $\epsilon$  pro komplexy s KČ 4+1+HB; všechny úhly jsou uvedeny ve stupních.

KČ 4+1	N <sub>x</sub> -Co-O <sub>x</sub>	N <sub>1</sub> -Co-N <sub>2</sub>	Bite angle	$\epsilon$
		O <sub>1</sub> -Co-O <sub>2</sub>		
<b>3a</b>	120,53(8)	122,45(9)	97,18(9)	1,23
	112,58(9)	111,61(9)	93,17(9)	
<b>3c</b>	124,9(3)	122,8(3)	96,2(3)	1,23
	109,3(3)	110,1(3)	93,1(3)	
<b>3d</b>	124,2(3)	123,2(3)	96,6(3)	1,23
	108,6(3)	110,1(3)	93,5(3)	

Analýzou v programu SHAPE bylo zjištěno, že koordinační sféra všech komplexů se nejvíce blíží tetraedrické geometrii a komplexy mají tedy tvar deformovaného tetraedru. Odchyłky od ideálního tetraedru se pohybovaly v rozmezí 1,564-1,789.

Tabulka 15: Hodnoty odchyłek koordinačních polyedrů komplexů s KČ 4+1+HB od ideálních tvarů typických pro KČ 4.

KČ 4+1+HB	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4
1b	26,433	1,789	6,243	3,689
1c	27,070	1,747	6,660	3,849
1d	27,987	1,564	7,247	3,944

## 5.2. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

Pro předpověď a předběžné vyhodnocení magnetických vlastností připravených koordinačních sloučenin byly využity teoretické výpočty, kterými byly určovány základní parametry štěpení v nulovém poli, tedy  $D$ ,  $E/D$  a  $g_{iso}$ . Teoretické výpočty byly provedeny za využití výpočetního balíčku ORCA (verze 5.0.4)<sup>68,69</sup> za užití CASSCF<sup>69</sup>/ NEVPT2<sup>70,71</sup> metody. I přes to, že všechny hodnoty  $D$  byly záporné, bylo v této práci používáno slovního spojení „vyšší hodnota  $D$ “ v případě, že se hodnoty  $D$  dostávaly více do mínusu, a to vzhledem k její absolutní hodnotě ve vztahu pro velikost  $U_{eff}$  (Rovnice 20 a 21).

Výpočty magnetických vlastností komplexů s KČ 4+2 ukázal, že hodnoty  $D$  se pohybovaly v rozmezí (-25,89)-(-32,19)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E/D$  v rozmezí 0,09-0,11 a  $g_{iso}$  v rozmezí 2,26-2,29.

Tabulka 16: Výsledky kvantových výpočtů pro komplexy KČ 4+2

KČ 4+2	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g_{iso}$
1a	-25,89	0,09	2,26
2a	-31,10	0,10	2,29
2b	-27,91	0,10	2,27
2c	-29,94	0,11	2,28
2d	-30,39	0,11	2,28
3b	-32,19	0,09	2,29

Pro komplexy s KČ 4+1 byly zjištěny hodnoty pro  $D$  v rozmezí (-24,25)-(-27,61)  $\text{cm}^{-1}$ , pro  $E/D$  v rozmezí 0,03-0,04 a pro  $g_{iso}$  v rozmezí 2,24-2,26.

Tabulka 17: Výsledky kvantových výpočtů pro komplexy KČ 4+1

KČ 4+1	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g_{iso}$
3a	-24,25	0,03	2,24
3c	-27,01	0,04	2,25
3d	-27,61	0,03	2,26

Pro komplexy s KČ 4+1+HB byly hodnoty pro  $D$  v rozmezí (-22,23)-(-25,01)  $\text{cm}^{-1}$ , pro  $E/D$  v rozmezí 0,02-0,03 a pro  $g_{iso}$  v rozmezí 2,24-2,25.

Tabulka 18: Výsledky kvantových výpočtů pro komplexy KČ 4+1+HB

KČ 4+1+HB	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g_{iso}$
1b	-25,01	0,03	2,25
1c	-23,86	0,03	2,24
1d	-22,23	0,02	2,24

### 5.3. Analýza hustoty náboje

Pro všechny komplexy byla provedena analýza hustoty náboje, a to bodovými DFT výpočty (B3LYP, def2-TZVP, Orca5)<sup>69,72-74</sup> a následně topologická analýza pomocí QT-AIM (Multiwfn).<sup>75</sup>

Nejprve bylo zjišťováno, zdali se mezi CA a  $N_{py}$  vyskytují kritické body (3,-1), jejichž přítomnost by mohla značit interakci vazebného charakteru. Semikoordinace by byla přítomna,

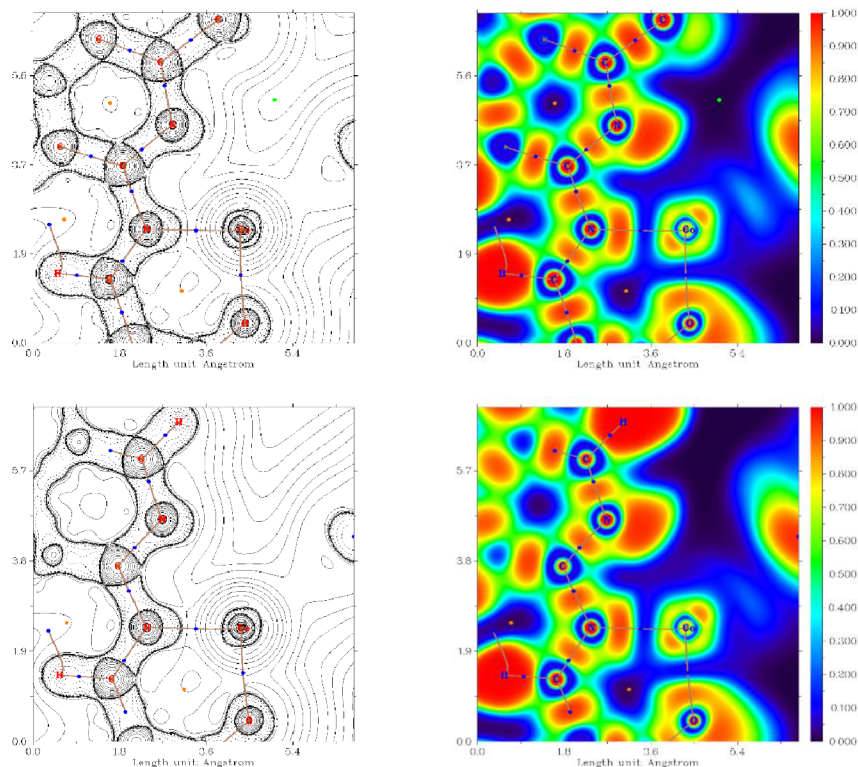
pokud by platilo, že poměr hustoty potenciální energie  $V(r)$  a hustoty kinetické energie  $G(r)$  byl menší nebo roven jedné dle vztahu  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) \leq 1$ .

Kritické body se na spojnicích mezi CA a atomy  $N_{py}$  nevyskytovaly v žádném komplexu. Z toho důvodu byla pomocí ELF vytvořena grafická zobrazení elektronové hustoty (Přílohy 49-60), která prokázala výskyt atraktivní interakce, konkrétně zvýšení elektronové hustoty volného elektronového páru  $N_{py}$  směřujícího k CA. Atraktivní interakce byla dokázána u všech komplexů.

Současně byly pro všechny komplexy vypsány parametry vazeb mezi CA a atomy v koordinační sféře (Příloha 62) pro případné porovnání se silou nevazebné interakce v kritickém bodu. Délka vazeb v chromoforu se pohybovala v rozmezí 1,984(13)-2,008(5) Å pro Co-N a 1,922(2)-1,966(17) Å pro Co-O. Z topologické analýzy byly zjištěny hodnoty energie vazby ( $E_{int}$ ), které se pohybovaly v rozmezí 42,60-46,58 kcal/mol pro Co-N, přičemž nejnižší hodnotu  $E_{int}$  měl komplex **2c** a nejvyšší měl komplex **3c**, a 45,10-52,64 kcal/mol pro Co-O, kdy nejnižší hodnotu  $E_{int}$  měl komplex **2c** a nejvyšší **1b**.

Kritické body se na místech semikoordinace nevyskytovaly pravděpodobně z důvodu, že vzdálenost mezi CA a atomy  $N_{py}$  je příliš vysoká. Zatímco vazby Co-N a Co-O měly délky v rozmezí 1,922(2)-2,008(5) Å, nevazebné interakce mezi  $Co \cdots N_{py}$  měly vzdálenosti v rozmezí 2,614-2,800 Å.





Obrázek 26: Topologická analýza pro komplex s nejkratší (**2b**; vlevo nahoře) a nejdelší (**1a**; vlevo dole) vzdáleností  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  a grafické znázornění elektronové hustoty pomocí ELF pro komplex s nejkratší (**2b**; vpravo nahoře) a nejdelší (**1a**; vpravo dole) vzdáleností  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ .

Stejné analýzy byly provedeny pro znázornění elektronové hustoty u halogenových vazeb. Výpočty prokázaly výskyt sigma děr na atomech halogenu a zvýšenou elektronovou hustotu u  $\text{N}_{\text{py}}$  směřující směrem k halogenu. U těchto interakcí se na spojnici interagujících atomů vyskytovaly kritické body, tudíž bylo možné provést výpočet energie halogenové vazby (Tabulka 19).

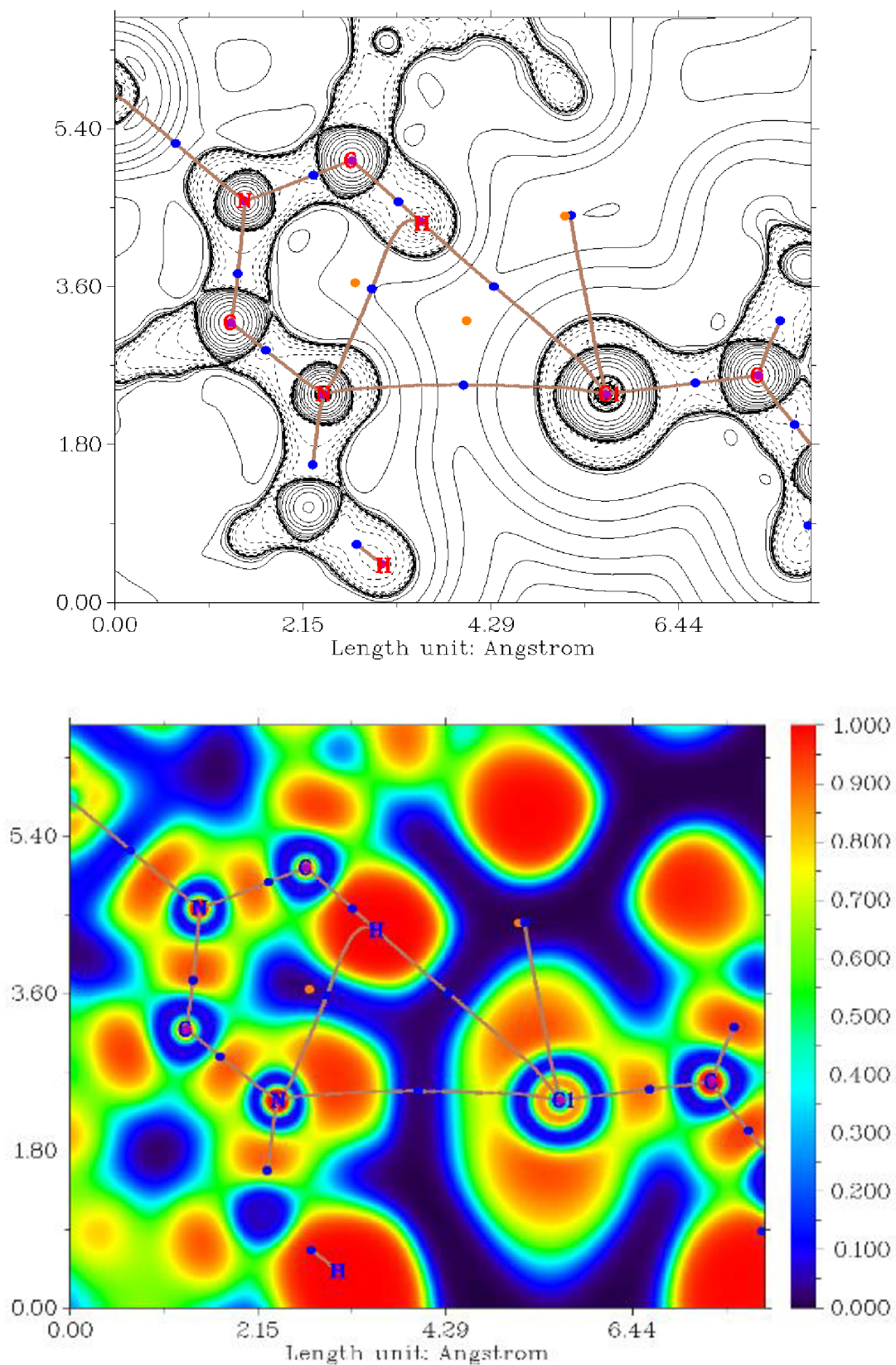
Tabulka 19: Topologické a energetické vlastnosti vazeb vypočítané na (3,-1) kritických bodech interakce  $\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X}$ ;  $\nabla^2\rho(r)$  = Laplacián elektronové hustoty,  $h_e(r)$  = hustota celkové energie,  $V(r)$  = hustota potenciální energie,  $G(r)$  = hustota kinetické energie,  $E_{\text{int}}$  = energie vazby.

Interakce	Délka vazby [ $\text{\AA}$ ]	$\nabla^2\rho(r)$	$h_e(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{\text{int}}$ [kcal/mol]	$ V(r) /G(r)$
$\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{Cl}$	3,228(3)	0,02895	0,00152	-0,00420	0,00572	1,31250	0,73427
$\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{Br}$	3,282(4)	0,02864	0,00131	-0,00454	0,00585	1,41875	0,77607
$\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{I}$	3,301(3)	0,03151	0,00111	-0,00565	0,00676	1,76563	0,83580

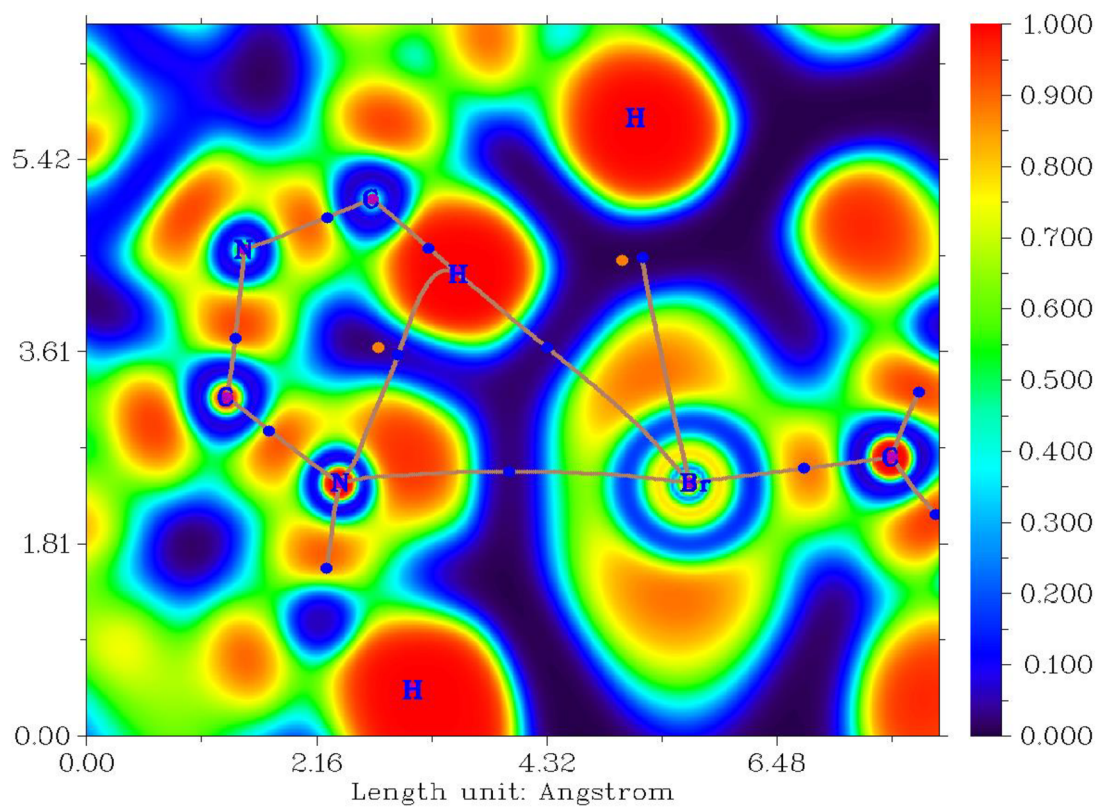
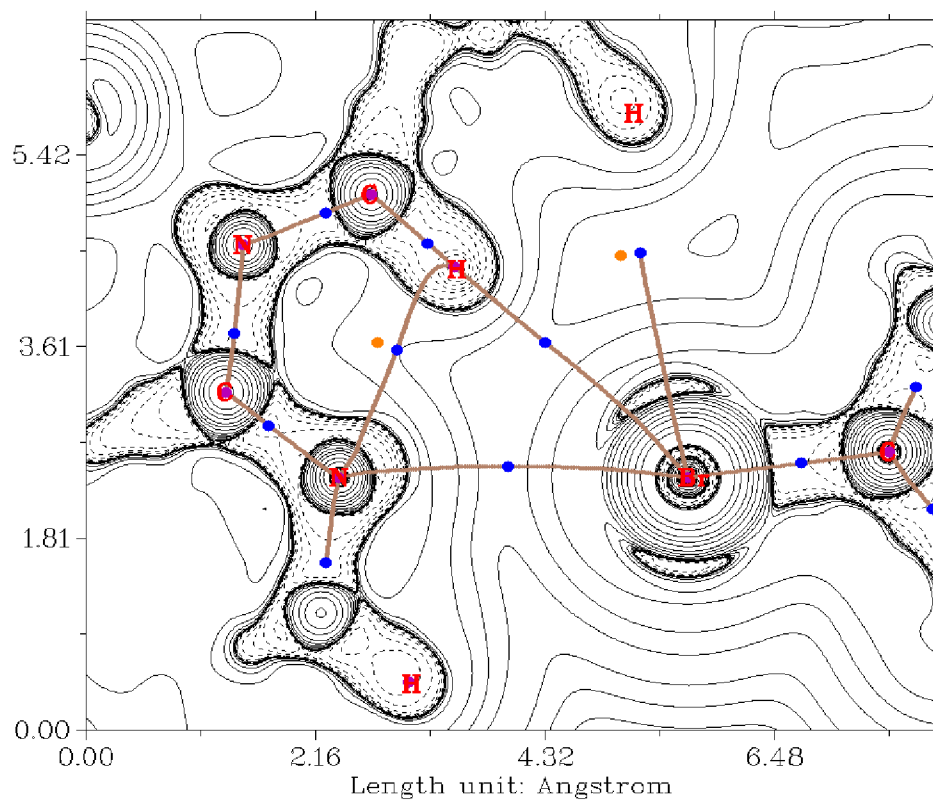
U všech těchto interakcí byla zjištěna přítomnost  $\sigma$ -díry na halogenu a také, že volný elektronový pár na  $\text{N}_{\text{py}}$  směřoval k atomu halogenu.  $E_{\text{int}}$  hodnoty byly pro tyto interakce v rozmezí 1,31-1,76 kcal/mol, což je oproti  $E_{\text{int}}$  vazeb v koordinační sféře komplexu, kdy



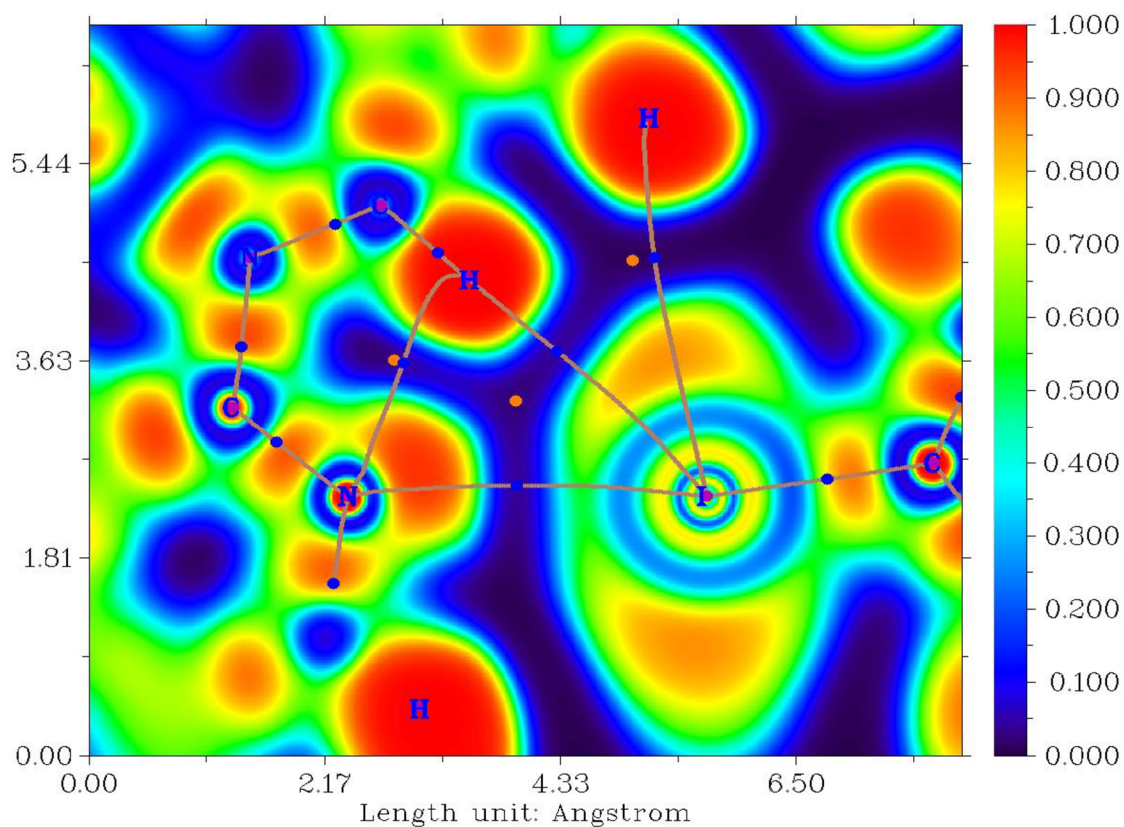
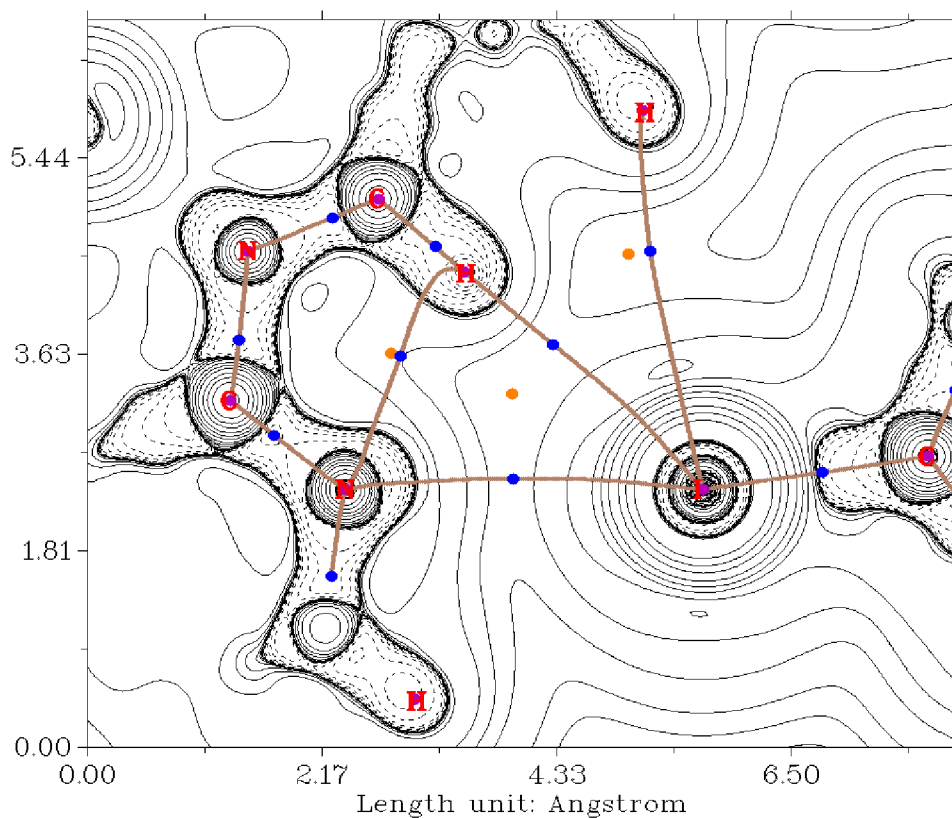
se hodnoty pohybovaly v rozmezí 42,60-46,58 kcal/mol pro vazby Co-N a 45,10-52,64 kcal/mol pro vazby Co-O, velmi nízká hodnota.



Obrázek 27: Topologická analýza (nahore) a ELF (dole) pro halogenovou nevazebnou interakci pro komplex **1b**



Obrázek 28: Topologická analýza (nahore) a ELF (dole) pro halogenovou nevazebnou interakci pro komplex 1c

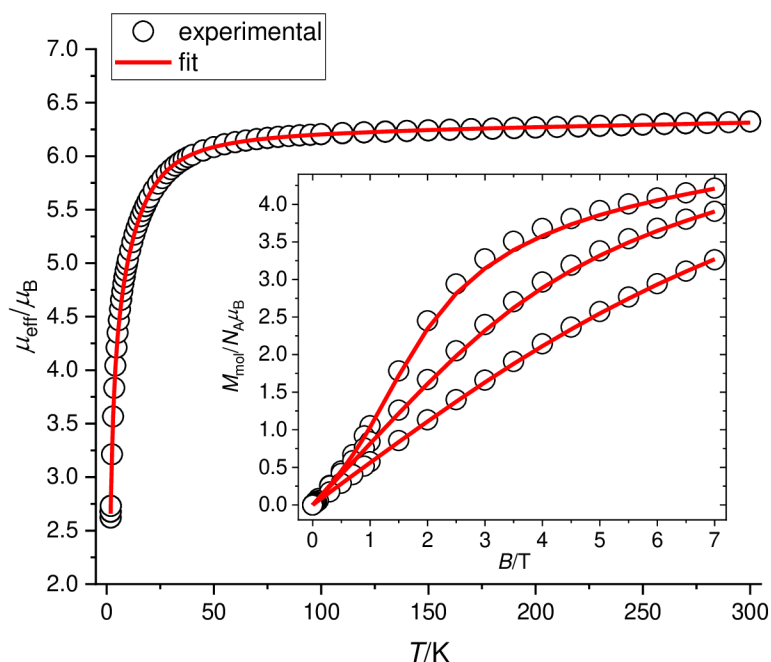


Obrázek 29: Topologická analýza (nahore) a ELF (dole) pro halogenovou nevazebnou interakci pro komplex **1d**



## 5.4. Magnetická DC a AC měření

Komplex **3c** byl podroben magnetickým měřením v DC a AC magnetickém poli. Měření ve stejnosměrném magnetickém poli byla zjišťována závislost magnetického momentu na teplotě, jejíž prudký pokles značí buď štěpení v nulovém poli anebo antiferomagnetickou interakci. Tyto jevy se dají rozlišit proložením závislosti molární magnetizace na magnetickém poli při konstantní teplotě Brillouinovou funkcí (Rovnice 16).



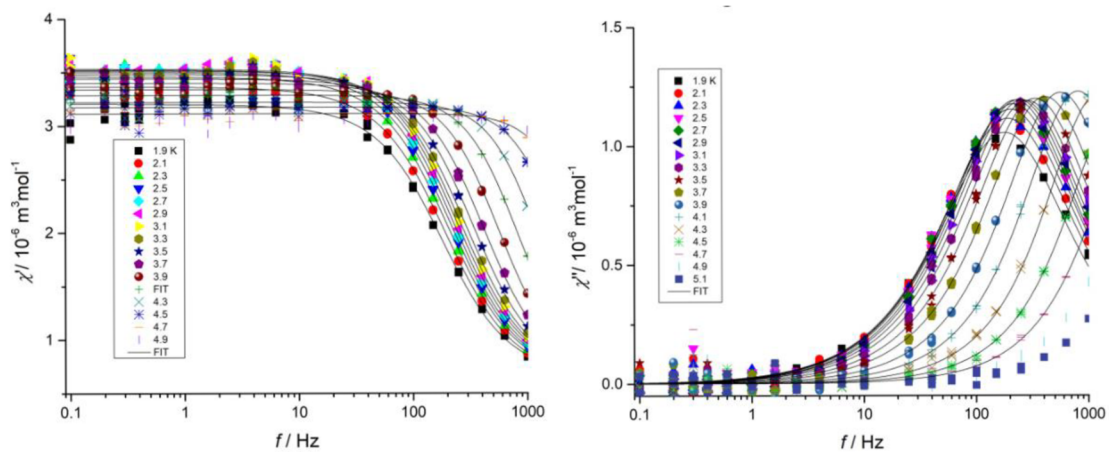
Obrázek 30: Graf závislosti  $\mu_{eff}$  na  $T$  a  $M_{mol}$  na magnetickém poli  $B$  pro komplex **3c**; kroužky – experimentální data, červená čára – fit magnetických dat

V grafu popisujícím teplotní závislost  $\mu_{eff}/\mu_B$  na teplotě je pozorován prudký pokles  $\mu_{eff}/\mu_B$  zhruba při 50 K. Získaná data byla v programu MATLAB (easy spin modul) dále fitována na spinový hamiltonián (odkaz), na který se nepodařilo získat dostatečný fit. Proto byl následně použit spinový hamiltonián, který zohledňuje výměnnou interakci:

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \times \hat{S}_2) + D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}_a \quad (24)$$

Fitováním do tohoto spinového hamiltoniánu byly získány hodnoty magnetických veličin (v závorce jsou uvedeny hodnoty zjištěny z kvantově chemických výpočtů);  $D = -17,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $-27,01 \text{ cm}^{-1}$ );  $E/D = 0,044$  ( $0,04$ );  $g_{iso} = 2,2708$  ( $2,25$ );  $J = -0,571$ . Ve změřené a vypočítané hodnotě  $D$  byl značný rozdíl, což bylo způsobeno výměnnou antiferomagnetickou interakcí (popsanou parametrem  $J$ ) mezi molekulami komplexu, které se v praxi chovají jako dimery, avšak výpočty byly prováděny pro izolované molekuly, tedy monomery.

Měření ve střídavém magnetickém poli (AC měření) prokázalo, že komplex **3c** má frekvenčně závislá maxima pro imaginární složku magnetické susceptibility  $\chi$  při aplikaci externího pole  $B = 0,3$  T a vykazuje pomalou relaxaci magnetizace, a je tedy polem-indukovaným jedno-iontovým magnetem.



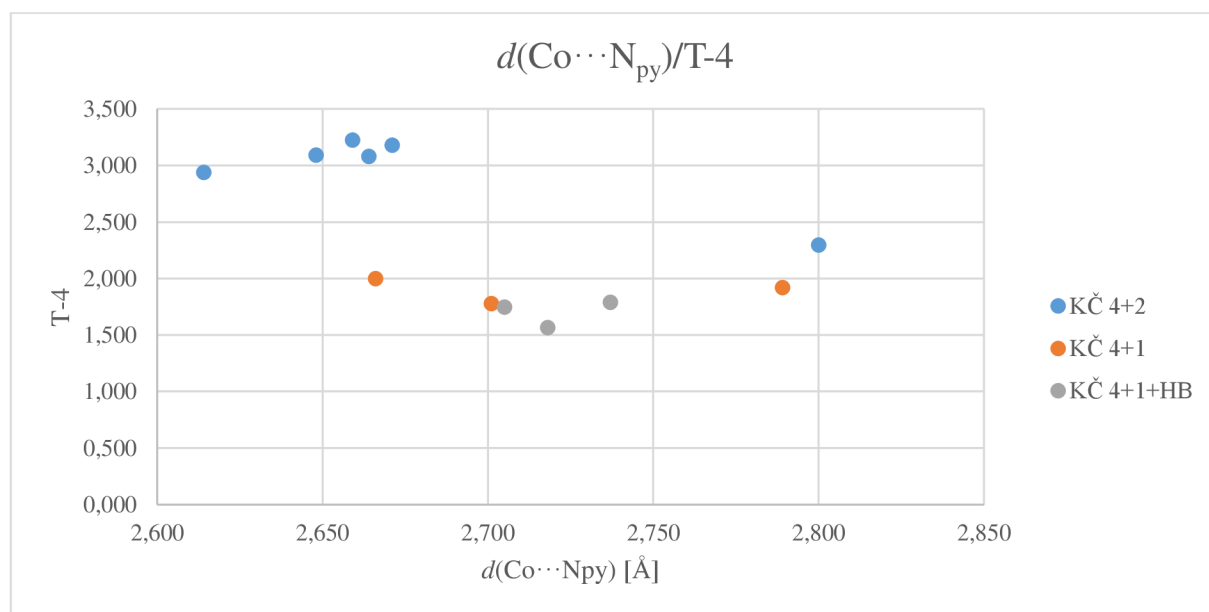
Obrázek 31: Výsledek AC měření; teplotní a frekvenční závislost reálné (vlevo) a imaginární (vpravo) složky magnetické susceptibility pro komplex **3c**.

## 6. DISKUSE VÝSLEDKŮ

### 6.1. Diskuse strukturní charakteristiky komplexů a jejich stability

Z výpočtů provedených v programu SHAPE lze vyčíst, že koordinační polyedry všech komplexů měly tvar deformovaného tetraedru. Ačkoliv odchylky od ideální tetraedrické geometrie fluktovaly ve velkém rozmezí, kdy nejnižší hodnota (látka nejvíce se blíží tvarem koordinačního polyedru ideálnímu tetraedru) byla 1,564 (komplex **1d**) a nejvyšší hodnota byla 3,225 (komplex **2a**), pro skupinu komplexů s KČ 4+2 byly hodnoty odchylek od tetraedrické geometrie obecně nejvyšší ze všech tří skupin komplexů, a to tak, že se tyto hodnoty blížily hodnotám vypočítaným i pro jiné tvary koordinačního polyedru (např. pro komplex **2a**: T-4 = 3,225; SS-4 = 4,213; vTBPY-4 = 4,846) (viz Tabulka 9, 12, 15).

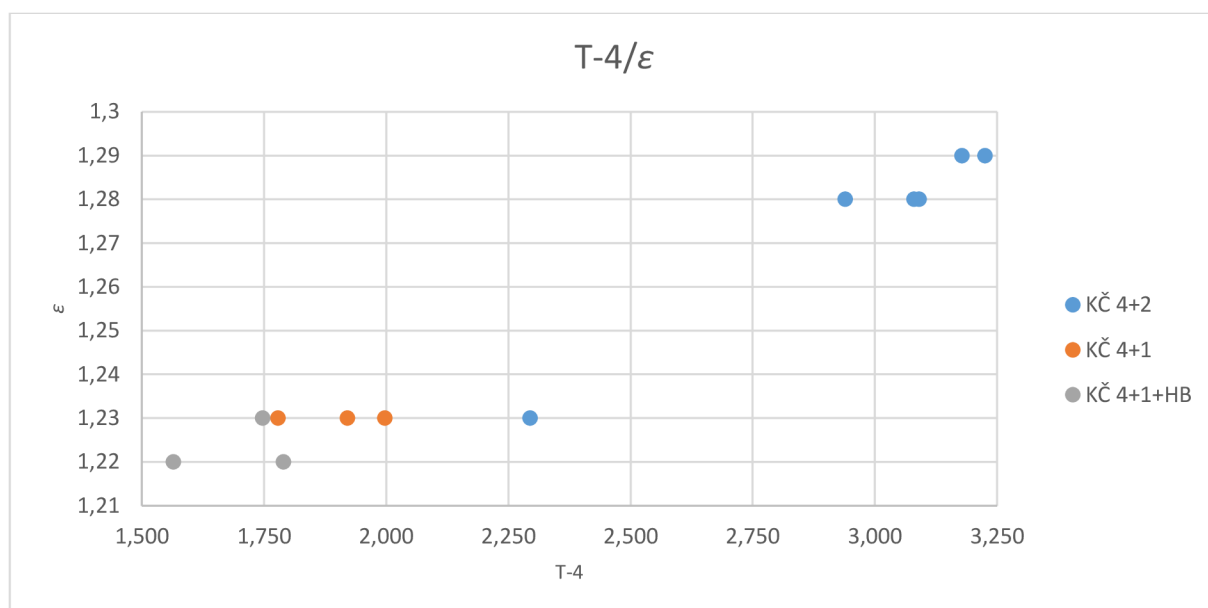
Trend, který lze vypořadovat u všech komplexů, je vliv vzdáleností mezi atomy  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  a KČ na tvar koordinačního polyedru. Čím kratší je vzdálenost mezi atomy  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ , tím více se tvar polyedru odchyluje od tetraedru.



Obrázek 32: Graf závislosti vzdáleností mezi CA a  $\text{N}_{\text{py}}$  na odchylce od ideálního tetraedru.

Dále byl pro všechny komplexy vypočítán parametr  $\varepsilon$ . Jeho hodnota byla následně porovnávána s tvarem molekuly a KČ komplexu. Byla nalezena korelace v obou případech, kdy hodnoty parametru  $\varepsilon$  rostly se zvyšující se odchylkou od ideálního tetraedru. Korelace s KČ komplexu měla takový trend, že molekuly s KČ 4+2 měly hodnotu  $\varepsilon$  nejvyšší (1,23-1,29) a komplexy s KČ 4+1 nebo 4+1+HB měly hodnotu  $\varepsilon$  menší (1,22-1,23). Nízké minimum pro hodnoty  $\varepsilon$  u KČ 4+2 je způsobeno komplexem **1a**, jehož  $\varepsilon = 1,23$ , přičemž ostatní komplexy měly hodnotu  $\varepsilon$  v rozmezí 1,28-1,29, což je s největší pravděpodobností způsobeno relativně

vysokou vzdáleností mezi atomy  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  (2,800 Å). To může být způsobeno přítomností molekuly rozpouštědla (konkrétně acetonitrilu) v krystalové mřížce, což mohlo ovlivňovat hodnoty některých strukturních parametrů.

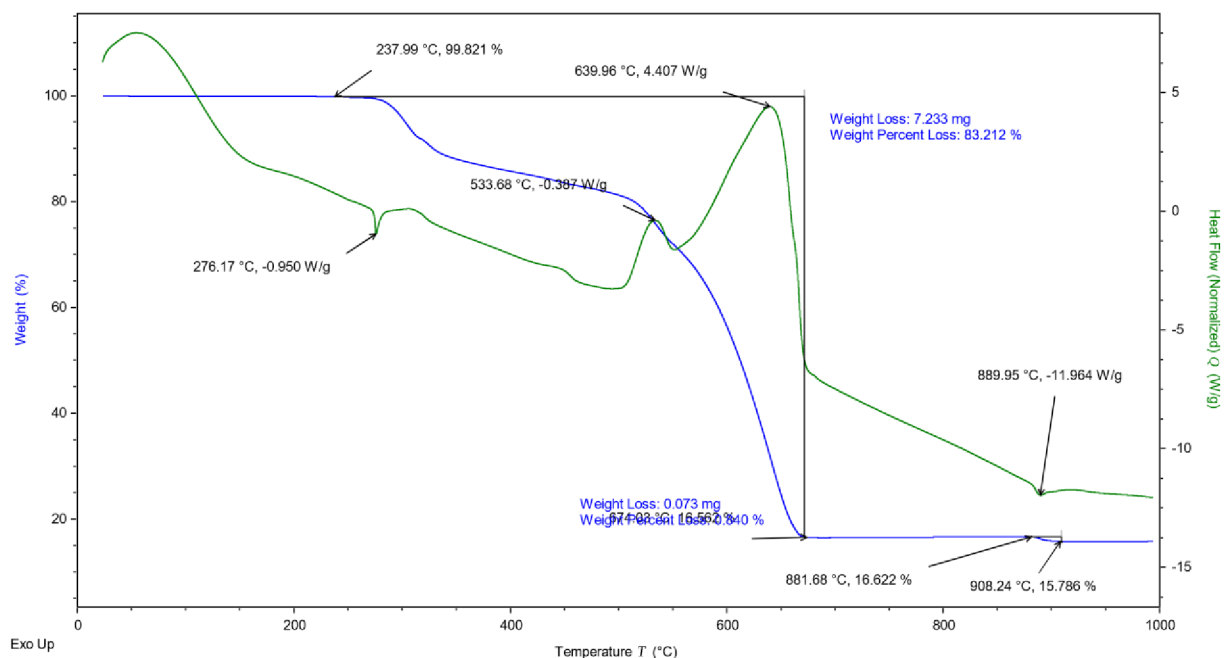


Obrázek 33: Graf závislosti odchylky tvaru koordinačního polyedru od ideálního tetraedru na parametru  $\epsilon$ .

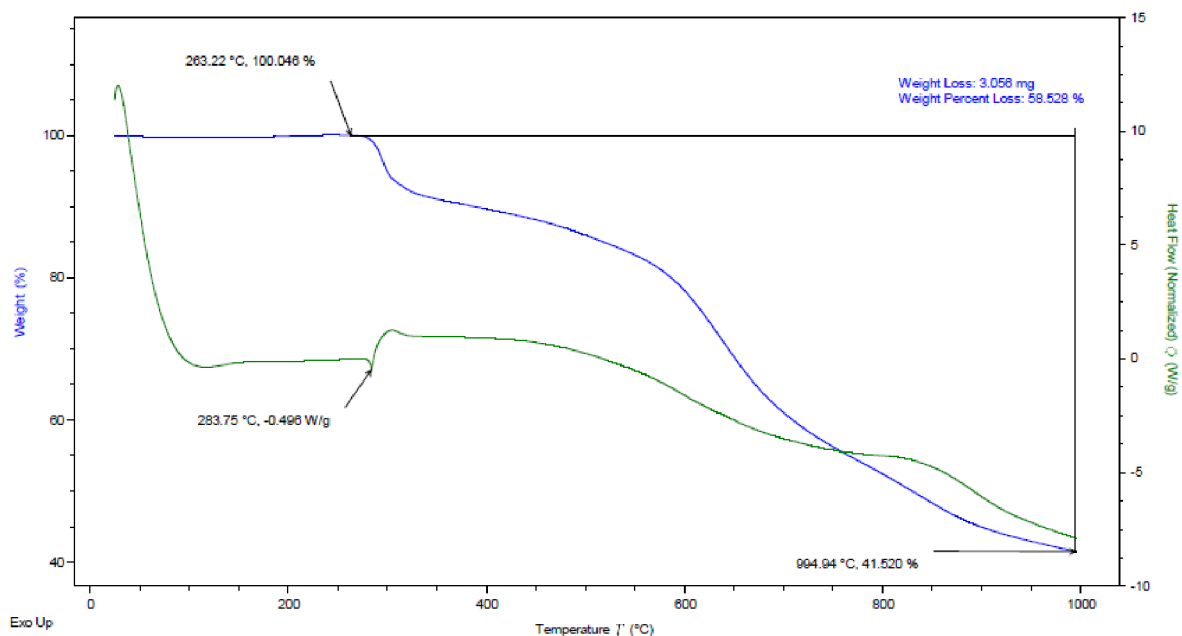
Komplexy byly také charakterizovány pomocí topologické a ELF analýzy. Topologická analýza neprokázala přítomnost kritických bodů (3,-1) mezi atomy  $\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}}$ , avšak prokázala je na spojnici  $\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X}$ . Zároveň byla použita funkce ELF pro znázornění elektronové hustoty pro oba typy interakce. Touto metodou byla prokázána atraktivní interakce mezi centrálním atomem Co a atomem  $\text{N}_{\text{py}}$ , konkrétně volný elektronový pár atomu  $\text{N}_{\text{py}}$  směřoval k více elektropozitivnímu centrálnímu atomu Co ve všech případech, a atraktivní interakci  $\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X}$ , kdy se na halogenu potvrdil výskyt  $\sigma$ -děr a elektronová hustota volného elektronového páru  $\text{N}_{\text{py}}$  směřovala k atomu halogenu.

Pro některé komplexy byla provedena termogravimetrická měření, abychom zjistili jejich termální stabilitu. Termogravimetrická měření ukázala, že pro komplex **1b** (Obrázek 34) je termální stabilita nejspíše 276,17°C, vzhledem k tomu, že při této teplotě začalo docházet k úbytku hmotnosti a zároveň byl pozorován endotermický efekt, který svědčí buď o rozkladu anebo o tání komplexu. Jeho stanovená teplota tání zjištěná pomocí bodotávku byla 275°C, a proto lze konstatovat, že tato látka nejprve taje a následně dochází k jejímu rozkladu. U komplexu **1c** (Obrázek 35) začalo docházet k úbytku hmotnosti při 283,75°C, přičemž byl pozorován endotermický efekt. Teplota tání byla změřena na 289°C, a je tedy pravděpodobné, že tání látky je doprovázeno jejím rozkladem. Naměřené hodnoty termálních stabilit jsou velmi podobné hodnotám zjištěným v publikaci, na kterou navazuje tato práce, kde byly studovány

dva komplexy, jejichž hodnoty termální stability byly 290 °C a 310 °C, přičemž teplota tání byla 263-265 °C, respektive 301 °C.<sup>36</sup> Vzhledem k tomu, že naše komplexy měly podobné hodnoty termální stability, a ve zmíněné publikaci se podařilo připravené komplexy úspěšně deponovat drop-cast a sublimační metodou, dá se předpokládat, že i naše komplexy budou vhodné na depozice těmiž metodami.



Obrázek 34: Termogravimetrická křivka pro komplex **1b**



Obrázek 35: Termogravimetrická křivka pro komplex **1c**

Nakonec je třeba v této kapitole okomentovat některé výsledky analýz, které mohly souviset se strukturními parametry látek. V případě komplexu **1a** odpovídaly výsledky EA



procentuálním zastoupením atomů pro komplex bez přítomnosti molekuly acetonitrilu. Současně fázová čistota téhož komplexu nedopovídala předpokládanému difrakčnímu záznamu (Příloha 13). Na základě těchto analýz lze předpokládat, že po vyjmutí látky z matečného roztoku dochází k samovolnému uvolnění molekuly rozpouštědla z krystalové struktury, což následně ovlivňuje krystalografické parametry, a proto je na XRPD záznamu přítomna jiná fáze.

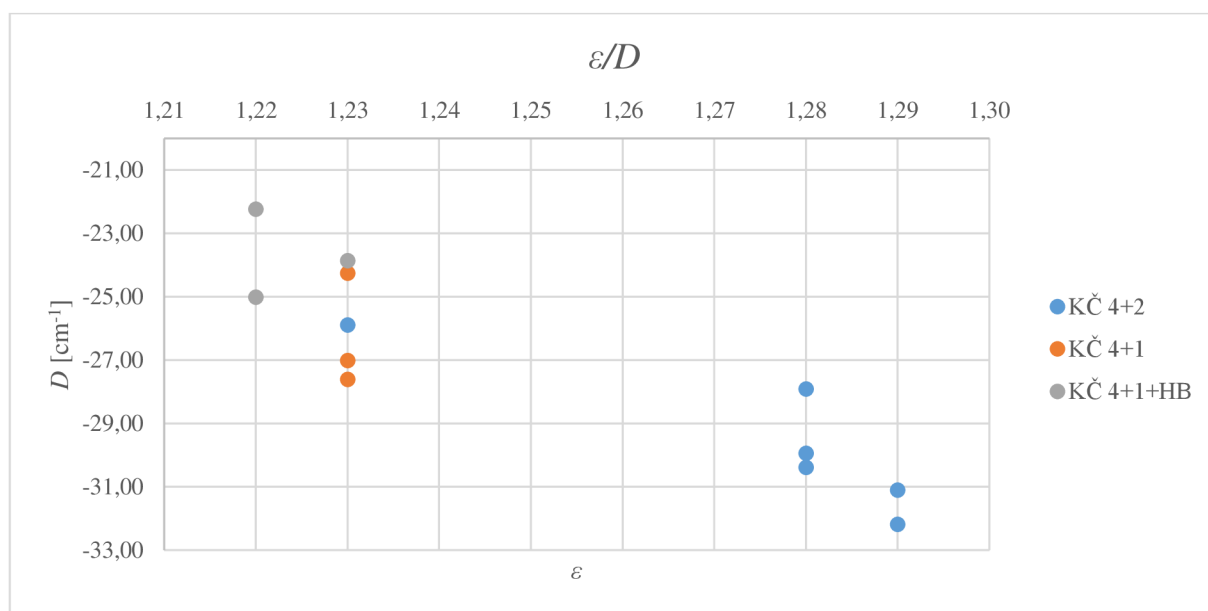
U komplexu **1b** (Příloha 14) a **3d** (Příloha 24) se také nepodařilo získat zcela čistý difrakční záznam, kde přebytečné píky oproti simulaci svědčí o přítomnosti menšího množství další fáze, pravděpodobně látky s obdobnou strukturou a jinými krystalografickými parametry. EA však potvrdila relativně vysokou čistotu vzorku, kde se experimentální prvkové zastoupení téměř nelišilo od teoretického; vypočítané (naměřené) zastoupení prvků v **1b** čítalo pro C = 55,20 % (55,09 %); H = 3,09 % (2,92 %); N = 10,73 % (10,61 %) a v **3d** čítalo pro C = 44,18 % (44,26 %); H = 3,18 % (3,06 %); N = 7,36 % (7,22 %). I přes snahu komplexy rekrystalizovat a přecistit promytím ledovým MeOH a ledovou H<sub>2</sub>O se nepodařilo získat difrakční záznamy bez přítomnosti další fáze.

Pouze v případě komplexu **2d** se nepodařilo látku připravit v dostatečné čistotě, kdy se pro tento komplex nepodařilo získat dostatečně přesné hodnoty EA. Nesoulad mezi vypočítaným a změřeným prvkovým zastoupením mohl být způsoben znečištěním jinou fází, například nezreagovanou SB, nebo nedokonalým odstraněním rozpouštědla (v tomto případě MeOH). Naměřený XRPD záznam tohoto komplexu odpovídal předpokládanému záznamu.

## **6.2. Diskuse teoreticky zjištěných magnetických vlastností komplexů a magneto-strukturních korelací**

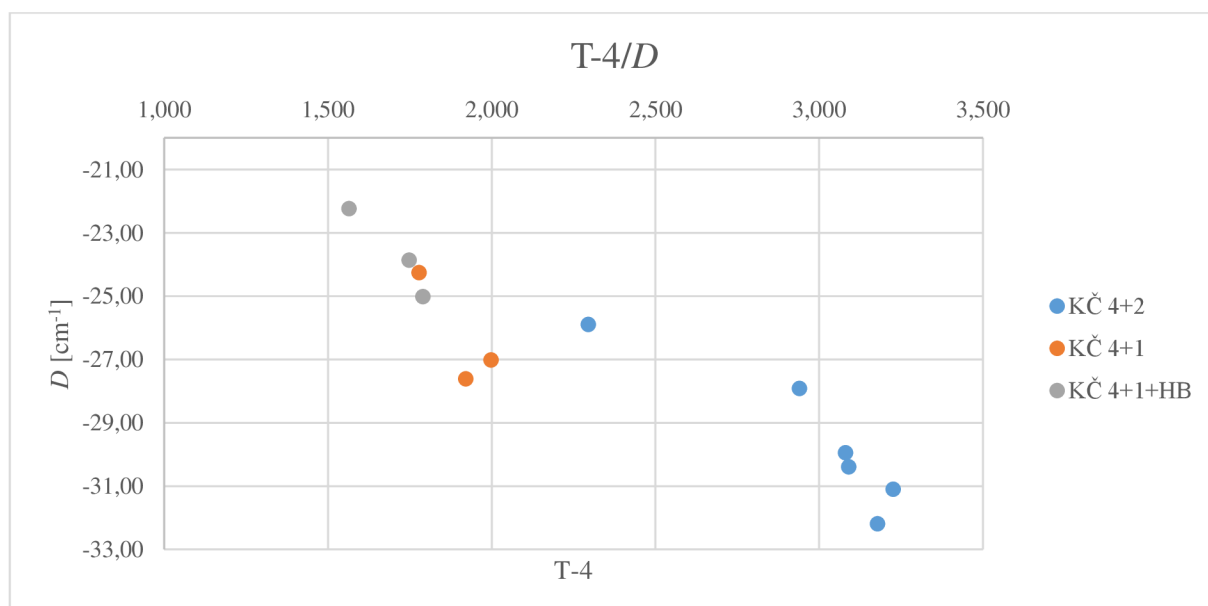
Pro predikované hodnoty parametrů ZFS zjištěných pomocí teoretických výpočtů a strukturní parametry byly hledány korelace. Konkrétně byly studovány korelace mezi *D* a třemi strukturními parametry, tj. parametr  $\epsilon$ , odchylka od ideálního tetraedru (T-4) a vzdálenost Co...N<sub>py</sub>, přičemž bylo zohledněno KČ komplexu.

Ze strukturní charakteristiky komplexů a jejich vypočítaných magnetických vlastností byly hledány magneto-strukturní vztahy. Nejprve byla zjišťována korelace parametru  $\epsilon$  na *D*, který již byla sice dříve popsána v literatuře jako faktická, avšak pro úplnost výsledků a ověření platnosti korelace i pro naše látky jsme ji zde také uvedli.<sup>68</sup> I v našich výsledcích se potvrdilo pravidlo, že zvýšení  $\epsilon$  zvyšuje hodnotu *D*.



Obrázek 36: Graf závislosti hodnot parametru  $\epsilon$  na  $D$ .

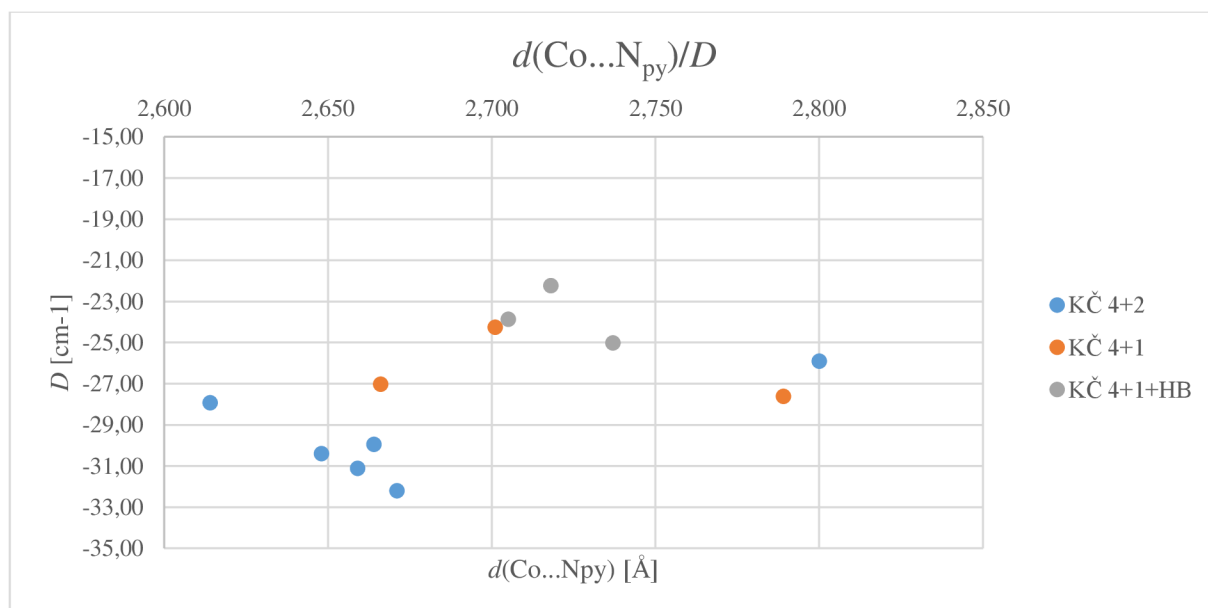
Další strukturálním parametrem byla odchylka tvaru koordinačního polyedru od tetraedru (T-4) na  $D$ , kdy byla opět zjištěna téměř lineární závislost, a to taková, že čím více se geometrie koordinační sféry odchyluje od ideálního tetraedru, tím vyšší hodnotu  $D$  molekula má. Tento trend lze odvodit z již dřívějších výsledků, tedy konkrétně ze závislosti T-4 na  $\epsilon$  (viz Obrázek 33), kdy tyto strukturální parametry spolu korelovaly, a ze závislosti  $\epsilon$  na  $D$  (viz Obrázek 36), které spolu také korelovaly.



Obrázek 37: Graf závislosti odchylky koordinačního polyedru od tetraedru (T-4) na  $D$ .

Posledním vztahem, kterým jsme se zabývali, je vliv délky semikoordinace  $\text{Co} \cdots \text{N}_{\text{py}}$  na hodnotu  $D$ . Zde již nebyla korelace nijak patrná, nejspíše z toho důvodu, že daleko větší vliv

na hodnotu  $D$  měl  $\varepsilon$  a tedy rozdíly mezi délkami ne vazebných interakcí u různých komplexů nebyly rozhodujícím faktorem pro predikované magnetické vlastnosti.



Obrázek 38: Závislost vzdálenosti CA od  $N_{\text{py}}$ .

Zjištěné vypočítané hodnoty ukazují, že KČ komplexu má jednoznačný vliv na magnetické vlastnosti, jelikož hodnoty  $D$  u KČ 4+2 ((-25,89)-(-32,19)) jsou vyšší než pro KČ 4+1 ((-24,25)-(-27,61)) nebo 4+1+HB ((-22,23)-(-25,01)). Z tohoto důvodu lze usoudit, že přítomnost ne vazebných interakcí vede k vyšší míře axiálního prodloužení tetraedru, a tedy k vyšším hodnotám  $D$ . Jediný komplex, který nám neseseděl do trendu je **1a**, u nějž byly strukturální parametry ovlivněny přítomností rozpouštědla v krystalové struktuře.

Nakonec je třeba připomenout, že tyto hodnoty magnetických veličin jsou pouze teoretické, a proto nemusí odpovídat reálnému magnetickému chování připravených koordinačních sloučenin. Tomuto nasvědčuje i jediné experimentální magneto-chemické měření komplexu **3c**, kde byla prokázána výměnná antiferomagnetická interakce mezi dvěma molekulami, jejíž přítomnost vedla ke snížení  $D$ . Pozorované trendy založené na těchto výpočtech však stále mohou poskytnout cenné informace o magnetickém chování jednotlivých látek v rámci připravených sérií.

## 7. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zpracovat teoretickou část obsahující literární rešerši na téma jedno-iontových magnetů u tetrakoordinovaných Co(II) komplexů. Dalším cílem bylo připravit Co(II) komplexy o složení  $[\text{Co}(\text{L})_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand. Následně bylo cílem připravené komplexy charakterizovat dostupnými analytickými metodami, provést jejich strukturní analýzu a vyhodnotit vliv nevazebných interakcí v komplexech na jejich strukturu a magnetické vlastnosti.

Podarilo se nám připravit 12 ligandů a od nich odvozených 12 komplexů. Pro všechny ligandy byla provedena NMR, EA, IR a určena teplota tání. U všech komplexů byla zjištěna struktura pomocí XRD a následně byly provedeny měření metodami XRPD, EA, IR, zkouška teploty tání pomocí bodotávku a kvantově chemické výpočty pro predikci magnetických vlastností komplexů. Pro dva komplexy byla měřena termální stabilita pomocí TGA/DSC, která zjistila teplotu termální stability  $276,17^\circ\text{C}$  pro **1b** a  $283,75^\circ\text{C}$  **1c**, což bylo srovnatelné s hodnotami látek popisovaných v dřívějších publikacích<sup>36</sup>, a proto jsme usoudili, že jsou námi připravené látky vhodné na depozice. Pro komplex **3c** bylo využito SQUID magnetometrie v DC a AC poli, kdy dle AC dat vzorek vykazoval frekvenčně závislá maxima imaginární složky  $\chi$ , a tím se prokázalo chování SIM. V této látce ovšem docházelo k výměnné interakci, která ovlivnila skutečné hodnoty magnetických vlastností; změřené (teoretické) hodnoty magnetických vlastností komplexu **3d**:  $D = -17,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $-27,01 \text{ cm}^{-1}$ );  $E/D = 0,044$  (0,04);  $g_{iso} = 2,2708$  (2,25);  $J = -0,571$ .

Topologická analýza v kombinaci s ELF analýzou odhalily přítomnost atraktivních nevazebných interakcí mezi  $\text{CA}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  a  $\text{N}_{\text{py}}\cdots\text{X}$  atomy. Z důvodu prokazaného výskytu atraktivních interakcí v molekule usuzujeme, že se tyto interakce mohou podílet na zvýšení stability připravených komplexů.

Nakonec byly pozorovány korelace ve strukturních a magneto-strukturních vztazích, přičemž byly zjištěny lineární závislosti mezi strukturními parametry T-4,  $\epsilon$  a  $d(\text{Co}\cdots\text{N}_{\text{py}})$  a v rámci magneto-strukturních korelací byly zjištěny lineární závislosti  $D$  na strukturních parametrech T-4 a  $\epsilon$ .

S ohledem na úspěšné výsledky dosavadních experimentů chceme v budoucnu všechny látky, které byly doposud získány v dostatečné čistotě, plně charakterizovat, a to zejména magnetickými měřeními a měřeními termální stability, a posléze bychom s nimi chtěli provést depozice. Současně látky, které se nepodařilo získat v dostatečné čistotě, bychom chtěli získat v dostatečné čistotě za užití jiných syntetických podmínek.

## POUŽITÁ LITERATURA

1. Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? *Chem. Sci.* 2016, 7 (4), 2470–2491.
2. Buschow, K. H. J., Cahn, R., Flemings, M. C., Mahajan, S., Ilschner, B., & Kramer, E. J. (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Pergamon.
3. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Anorganická chemie*. VŠCHT Praha: Praha, 2012.
4. Piquer, L. R.; Sanudo, E. C., Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets. *Dalton T* 2015, 44 (19), 8771-8780.
5. Wang, M., Xu, H., Sun, T., Cui, H., Zhang, Y., Chen, L., & Tang, Y. (2021b). Optimal N–Co–N bite angle for enhancing the magnetic anisotropy of zero-field Co(II) single-ion magnets in tetrahedral [N4] coordination environment. *Journal of Solid State Chemistry*, 229, 122209.
6. Hrubý, J., Dvorak, D., Squillantini, L., Mannini, M., Van Slageren, J., Herchel, R., Němec, I., & Neugebauer, P. (2020). Co(ii)-Based single-ion magnets with 1,1'-ferrocenediyl-bis(difenyolphosphine) metalloligands. *Dalton Transactions*, 49(33), 11697–11707.
7. Ivan Nemeč, Petr Neugebauer et al. Tetracoordinate Co(II) complexes with semi-coordination as stable single-ion magnets for deposition on graphene. *PCCP*, 2023, 25, 29516
8. Boča, R. *Chémia koordinačných a organokovových zlúčenín*, 1. vyd.; Nakladateľstvo STU: Bratislava, 2011.
9. Klikorka, J.; Hájek, B.; Vojtinský, J., *Obecná a anorganická chemie*. Státní nakladatelství technické literatury Alfa: Praha, 1985.
10. Kameníček, J.; Šindelář, Z.; Pastorek, R.; Kašpárek, F., *Anorganická chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc, 1997.
11. Libretexts. (2021, August 23). *9.1: Crystal field theory*. Chemistry LibreTexts. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/East\\_Tennessee\\_State\\_University/CHEM\\_3110%3A\\_Descriptive\\_Inorganic\\_Chemistry/09%3A\\_Coordination\\_Chemistry-\\_Bonding/9.01%3A\\_Crystal\\_Field\\_Theory](https://chem.libretexts.org/Courses/East_Tennessee_State_University/CHEM_3110%3A_Descriptive_Inorganic_Chemistry/09%3A_Coordination_Chemistry-_Bonding/9.01%3A_Crystal_Field_Theory)
12. Jursík, F., *Anorganická chemie kovů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2002.
13. *FUNDAMENTALS OF PHYSICS ELECTRICITY AND MAGNETISM*; Wiley India Pvt. Limited, 2011.

14. Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH, 1993
15. Boča, R. *Magnetické a elektrické vlastnosti látok*, 1. vyd.; Nakladateľstvo STU: Bratislava, 2010.
16. Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer Berlin Heidelberg, 2012.
17. Kittel, Charles (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). New York: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-41526-8.
18. Benz, M. *Superparamagnetism: Theory and Applications-Discussion of Two Papers on Magnetic Nanoparticles*; 2012.
19. Kryder, M. H. (2000). *Magnetic recording beyond the superparamagnetic limit. Magnetics Conference, 2000. INTERMAG 2000 Digest of Technical Papers. 2000 IEEE International*. p. 575. ISBN 0-7803-5943-7.
20. Mayergoyz, I. D. (2003). *Mathematical models of hysteresis and their applications*. Amsterdam: Elsevier. p. xiv. ISBN 978-0-12-480873-7. OCLC 162129543.
21. J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press & Peking University Press, 2014.
22. Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.* 2015, 379–392.
23. Boča, R. Zero-field splitting in metal complexes. *Coord. Chem. Rev. Elsevier* 2004, 757–815.
24. Neese, F.; Pantazis, D. A. What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discuss.* 2011, 148 (0), 229–238.
25. Juráková, J., & Šalitroš, I. (2022). Co(II) single-ion magnets: synthesis, structure, and magnetic properties. *Monatshefte Für Chemie*, 153(11), 1001–1036.
26. Craig, G. A.; Murrie, M. 3d single-ion magnets. *Chem. Soc. Rev. Royal Society of 98 Chemistry* 2015, 2135–2147.
27. Giansiracusa, M. J., Gransbury, G. K., Chilton, N. F., & Mills, D. P. (2012). *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. In *Wiley eBooks*.
28. D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
29. Goswami, S.; Mondal, A. K.; Konar, S. Nanoscopic molecular magnets. *Inorg. Chem. Front.* 2015, 2 (8), 687–712.
30. Winpenny, R. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena; Structure and Bonding*; Springer Berlin Heidelberg, 2006.

31. Radovan, H.; Jiří, T.; Trávníček, Z. *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice*; PřF UP: Olomouc, 2009.
32. Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; et al. Slow magnetic relaxation in a family of trigonal pyramidal iron(II) pyrrolide complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (51), 18115–18126.
33. Lis, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1980, 36 (9), 2042–2046.
34. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic bistability in a metalion cluster. *Nature* 1993, 365 (6442), 141–143.
35. Murugesu, M., Habrych, M., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A., & Christou, G. (2004). Single-molecule magnets: a  $Mn_{25}$  complex with a record  $s = 51/2$  spin for a molecular species. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15), 4766–4767.
36. Ako, A. M., Hewitt, I. J., Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., & Powell, A. K. (2006). A Ferromagnetically Coupled  $Mn_{19}$  Aggregate with a Record  $S=83/2$  Ground Spin State. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(30), 4926–4929.
37. Kang, S., Zheng, H., Liu, T. *et al.* A ferromagnetically coupled  $Fe_{42}$  cyanide-bridged nanocage. *Nat Commun* 6, 5955 (2015).
38. Chen, WP., Singleton, J., Qin, L. *et al.* Quantum Monte Carlo simulations of a giant  $\{Ni_{21}Gd_{20}\}$  cage with a  $S=91$  spin ground state. *Nat Commun* 9, 2107 (2018).
39. Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (10), 2754–2755.
40. Waldmann, O. A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets. *Inorg. Chem.* 2007, 46 (24), 10035–10037.
41. Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist? *Chem. Commun.* 2008, (1), 52–54. <https://doi.org/10.1039/b714715e>.
42. Mondal, A. K., Sundararajan, M., & Konar, S. (2018). A new series of tetrahedral Co(II) complexes  $[CoLX_2]$  ( $X = NCS, Cl, Br, I$ ) manifesting single-ion magnet features. *Dalton Transactions (2003. Print)*, 47(11), 3745–3754.
43. Vaidya, S., Upadhyay, A., Singh, S. K., Gupta, T., Tewary, S., Langley, S. K., Walsh, J. P. S., Murray, K. S., Rajaraman, G., & Shanmugam, M. (2015). A synthetic strategy for

- switching the single ion anisotropy in tetrahedral Co(ii) complexes. *Chemical Communications*, 51(18), 3739–3742.
44. Smolko, L., Černák, J., Dušek, M., Titiš, J., & Boča, R. (2016). Tetracoordinate Co(ii) complexes containing bathocuproine and single molecule magnetism. *New Journal of Chemistry (1987)*, 40(8), 6593–6598.
  45. Rajnák, C., Packová, A., Titiš, J., Miklovič, J., Moncól, J., & Boča, R. (2016). A tetracoordinate Co(II) single molecule magnet based on trifenylphosphine and isothiocyanato group. *Polyhedron (Oxford)*, 110, 85–92.
  46. Němec, I., Herchel, R., Kern, M., Neugebauer, P., Van Slageren, J., & Trávniček, Z. (2017). Magnetic anisotropy and field-induced slow relaxation of magnetization in tetracoordinate CoII compound [Co(CH<sub>3</sub>-im)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. *Materials (Basel)*, 10(3), 249.
  47. Ziegenbalg, S., Hornig, D., Görls, H., & Plass, W. (2016). Cobalt(II)-Based Single-Ion Magnets with Distorted Pseudotetrahedral [N2O2] Coordination: Experimental and Theoretical Investigations. *Inorganic Chemistry*, 55(8), 4047–4058.
  48. Buchholz, A.; Eseola, A. O.; Plass, W. *C. R. Chimie*. 2012, 15, 929-936.
  49. Ziegenbalg, S.; Hornig, D.; Görls, H.; Plass, W. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 4047-4058.
  50. Cao, D.-K.; Wei, R.-H.; Li, X.-X.; Gu, Y.-W. *Dalton Trans.* 2015, 44, 5755-5762.
  51. Böhme, M., Ziegenbalg, S., Aliabadi, A., Schnegg, A., Görls, H., & Plass, W. (2018). Magnetic relaxation in cobalt(ii)-based single-ion magnets influenced by distortion of the pseudotetrahedral [N2O2] coordination environment. *Dalton Transactions*, 47(32), 10861–10873.
  52. Mitsuhashi, R.; Hosoya, S.; Suzuki, T.; Sunatsuki, Y.; Sakiyama, H.; Mikuriya, M. *Dalton Trans.* 2019, 48, 395-399.
  53. Peng, G.; Chen, Y.; Li, B.; Zhang, Y.-Q.; Ren, X.-M. *Dalton Trans.* 2020, 49, 5798-5802.
  54. Müller-Dethlefs, K., & Hobza, P. (1999). Noncovalent Interactions: a challenge for experiment and theory. *Chemical Reviews*, 100(1), 143–168.
  55. Bikbaeva, Z. M.; Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. Electrophilic-Nucleophilic Dualism of Nickel(II) toward Ni center dot center dot center dot I Noncovalent Interactions: Semicoordination of Iodine Centers via Electron Belt and Halogen Bonding via sigma-Hole. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13562– 13578.
  56. Politzer, P., Lane, P., Concha, M. C., Ma, Y., & Murray, J. S. (2006). An overview of halogen bonding. *Journal of Molecular Modeling*, 13(2), 305–311.



57. Brown, D. S., Lee, J. D., Melsom, B. G. A., Hathaway, B. J., Procter, I. M., & Tomlinson, A. a. G. (1967). The structure of  $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$  and an infrared spectral criterion for “semi-co-ordinated” polyanions. *Chemical Communications*, 0(8), 369–371.
58. Efimenko, Z. M., Novikov, A. S., Ivanov, D. M., Piskunov, A. V., Vereshchagin, A. A., Levin, O. V., Bokach, N. A., & Kukushkin, V. Y. (2020). The (Dioximate)NIII/I2 system: ligand oxidation and binding modes of triiodide species. *Inorganic Chemistry*, 59(4), 2316–2327.
59. Hrubý, J., Vavrečková, Š., Masaryk, L., Sojka, A., Navarro-Giraldo, J., Bartoš, M., Herchel, R., Moncól, J., Němec, I., & Neugebauer, P. (2020). Deposition of Tetracoordinate Co(II) Complex with Chalcone Ligands on Graphene. *Molecules (Basel. Online)*, 25(21), 5021.
60. I. V. Ananyev, N. A. Bokach and V. Y. Kukushkin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2020, **76**, 436–449.
61. Vacík, J., *Obecná chemie*. Státní pedagogické nakladatelství: 1986.
62. Dorset, D. L., *X-ray Diffraction: A Practical Approach. Microscopy and Microanalysis* 2005, 4 (5), 513-515.
63. Ma, T. (2003). Elemental analysis, organic compounds. In *Elsevier eBooks* (pp. 393–405).
64. Radka, N.; Tomáš, Š.; Zdeněk, T. *Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci SPEKTRÁLNÍ METODY STUDIA CHEMICKÝCH LÁTEK*; Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
65. Michael E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (2<sup>nd</sup> edition). Kluwer Academic Publisher, Dodrecht, Netherlands (2001).
66. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235, 2020.
67. Alvarez, S.; Avnir, D.; Llunell, M.; Pinsky, M., Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds. *New Journal of Chemistry* **2002**, 26 (8), 996-1009.
68. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
69. Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2022**, 12, e1606.
70. Malmqvist, P.Å.; Roos, B.O. The CASSCF state interaction method. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 189–194.

71. Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.P. Introduction of n-Electron Valence States for Multireference Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
72. A. D. Becke *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098 —3100.
73. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785 —789.
74. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** , 11623 —11627.
75. Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comput. Chem.* **33**, 580-592 (2012).

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

SMMs – Single-Molecule Magnets (jedno-molekulové magnety)

CA – centrální atom

CFT – Crystal Field Theory (teorie krystalového pole)

LFT – Ligand Field Theory (teorie ligandového pole)

CFSE – Crystal Field Stabilization Energy (stabilizační energie krystalového pole)

$\vec{L}$  – Orbitální moment hybnosti

$\vec{S}$  – Spinový moment hybnosti

$\vec{J}$  – Celkový moment hybnosti

$\mu_{eff}$  – Efektivní magnetický moment

$\mu_B$  – Bohrov magneton

$g_i$  – Gyromagnetický faktor

$M$  – Magnetizace

$\chi$  – Magnetická susceptibilita

$\mu$  – Magnetická permeabilita

$N_a$  – Avogadrova konstanta

$k_B$  – Boltzmannova konstanta

$B$  – Magnetická indukce

$T$  – Termodynamická teplota

$Z$  – Termodynamická partiční funkce

$\vec{H}$  – Změna magnetického pole

$\mu_0$  – Permitivita vakua

$\mu_r$  – Relativní permeabilita

$C$  – Curieho konstanta

$\theta$  – Weisssova konstanta

$B_J$  – Brillouinova funkce

$T_C$  – Curieho teplota

$T_N$  – Nééleho teplota

$T_B$  – Blokovací teplota

$M_s$  – Prvotní magnetizace

$M_r$  – Remanentní magnetizace

$U_{eff}$  – Energetická bariéra

ZFS – Zero-Field Splitting (štěpení v nulovém poli)

SIMs – Single-Ion Magnets (jedno-iontové magnety)  
XRD – X-Ray Diffraction (rentgenová difrakce)  
XRPD – X-Ray Powder Diffraction (rentgenová prášková difrakce)  
EA – Elementární analýza  
IR – Infračervení spektroskopie  
TGA – Termogravimetrie  
NMR – Nukleární magnetická rezonance  
NCI – Non-Covalent Interaction (nekovalentní interakce)  
ELF – Electron Localization Function (Lokalizační funkce elektronů)  
SB – Schiffova báze  
S – Spin základního stavu  
D – Parametr axiálního ZFS  
F – Frekvence  
 $\tau$  – Relaxační čas  
E – Parametr rhombického ZFS  
 $\hat{H}_{ZFS}$  – Spinový Hamiltonián štěpení v nulovém poli  
 $\hat{S}$  – Operátor velikosti spinu  
 $N_{py}$  – Atom dusíku v pyridinovém cyklu

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Přílohy 1-12: NMR spektra připravených ligandů.

Přílohy 13-24: Porovnání experimentálních a vypočítaných dat XRPD pro komplexy.

Přílohy 25-36: IR spektra připravených ligandů.

Přílohy 37-48: IR spektra připravených komplexů.

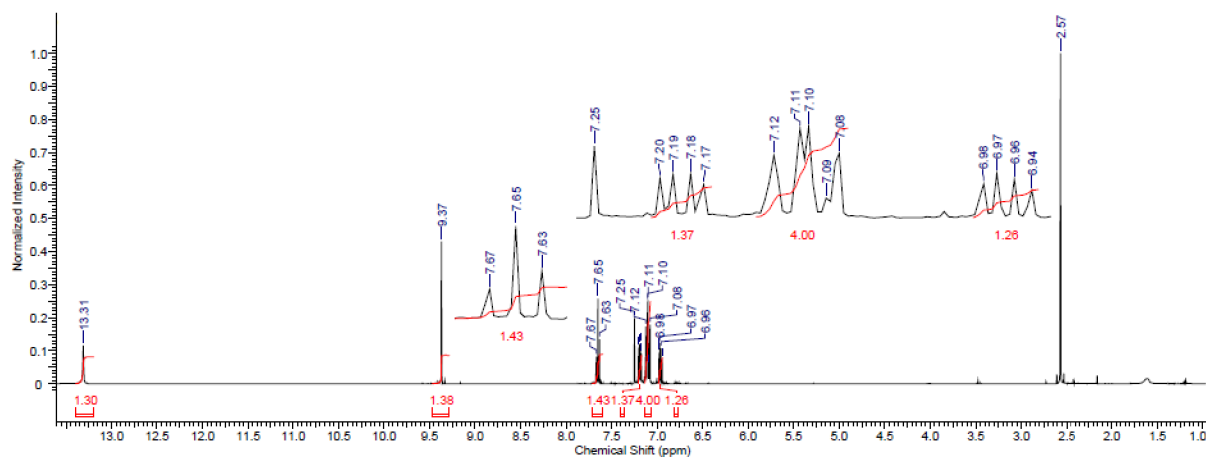
Přílohy 49-60: Topologické analýzy a ELF připravených komplexů.

Příloha 61: Tabulka krystalografických parametrů pro všechny komplexy.

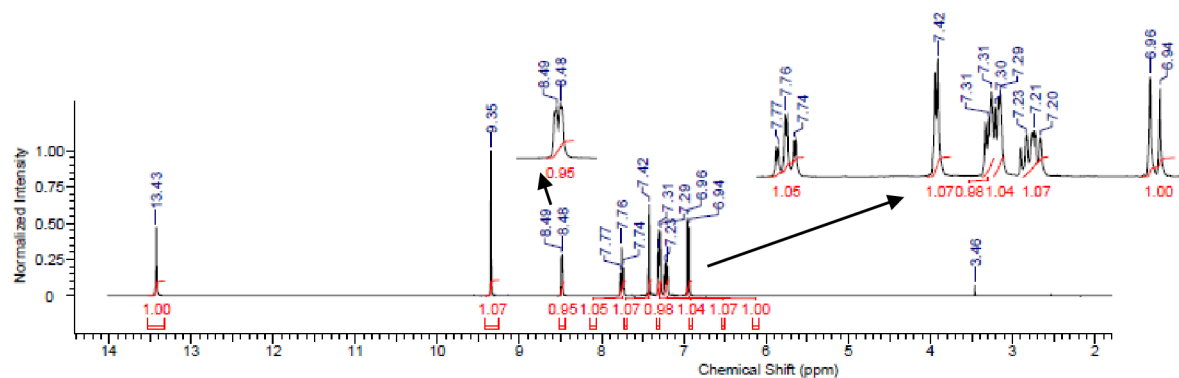
Příloha 62: Topologické a energetické vlastnosti vazeb vypočítané na (3,-1) kritických bodech ve vazbách v koordinačních sférách všech komplexů.

# PŘÍLOHY

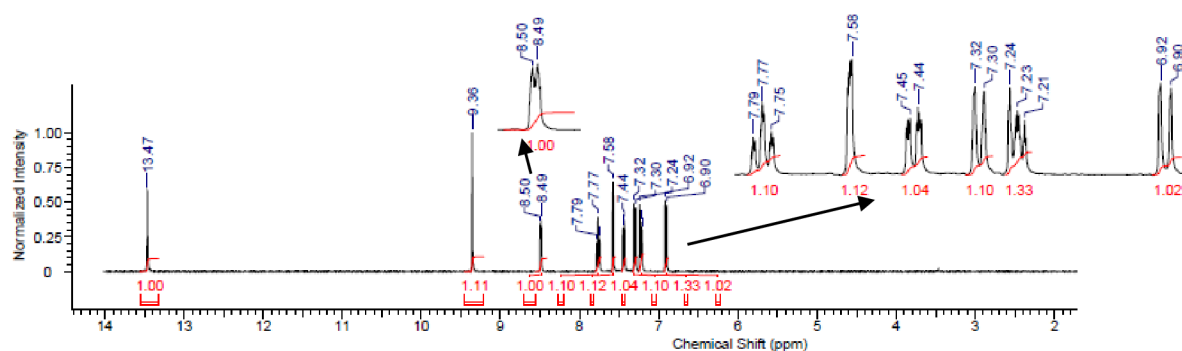
Příloha 1: NMR spektrum pro ligand **SB1a**; residuální píky: 7,25 (CDCl<sub>3</sub>), 2,57 (neznámá nečistota).



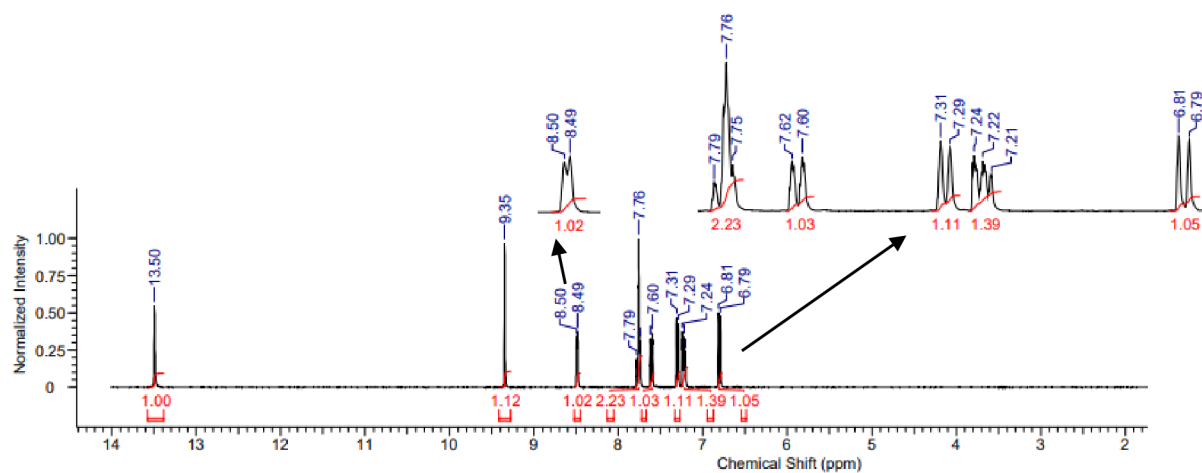
Příloha 2: NMR spektrum pro ligand **SB1b**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 3,46 (CH<sub>3</sub>OH).



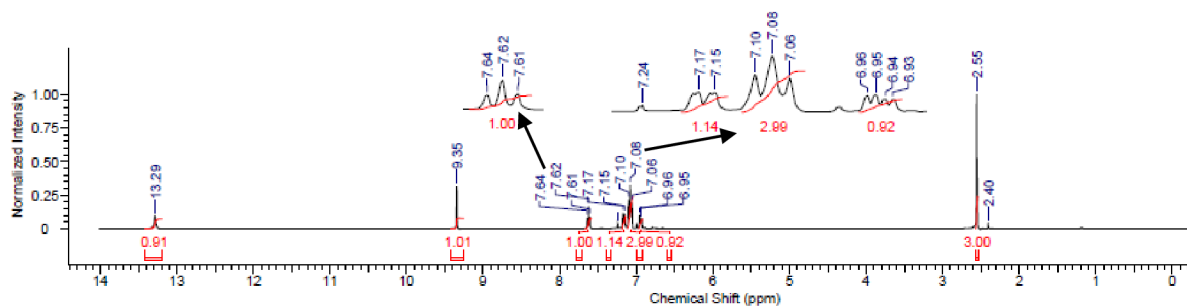
Příloha 3: NMR spektrum pro ligand **SB1c**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>).



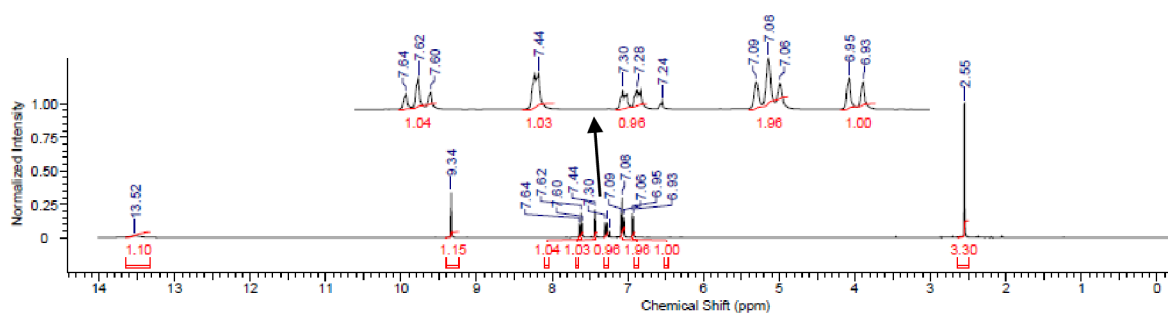
Příloha 4: NMR spektrum pro ligand **SB1d**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>).



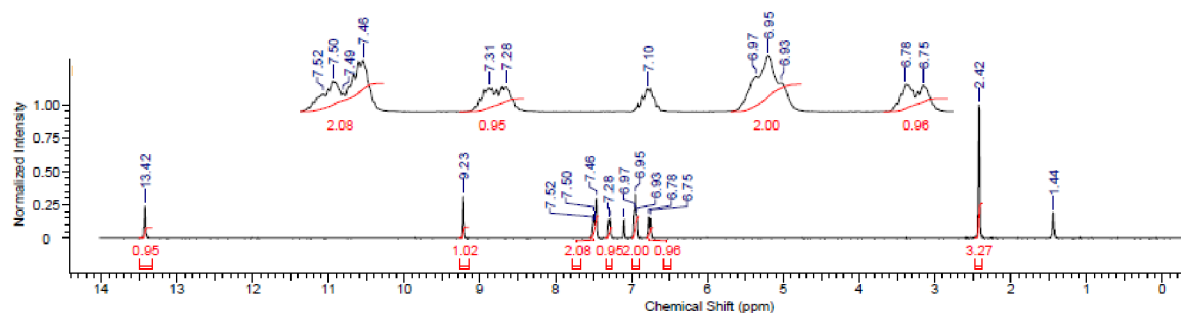
Příloha 5: NMR spektrum pro ligand **SB2a**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 2,40 (neznámá nečistota).



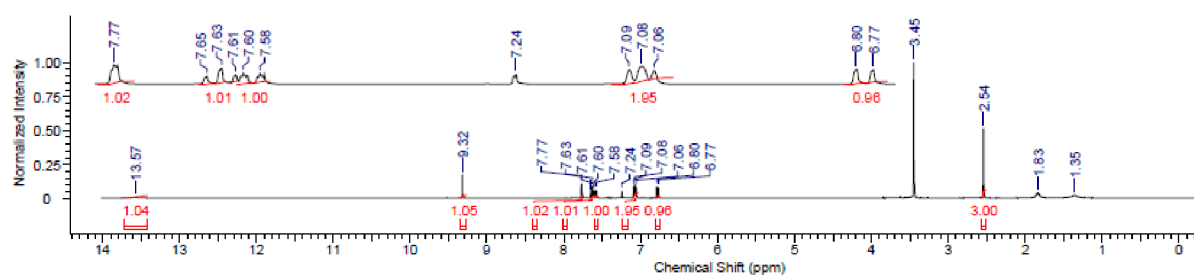
Příloha 6: NMR spektrum pro ligand **SB2b**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>).



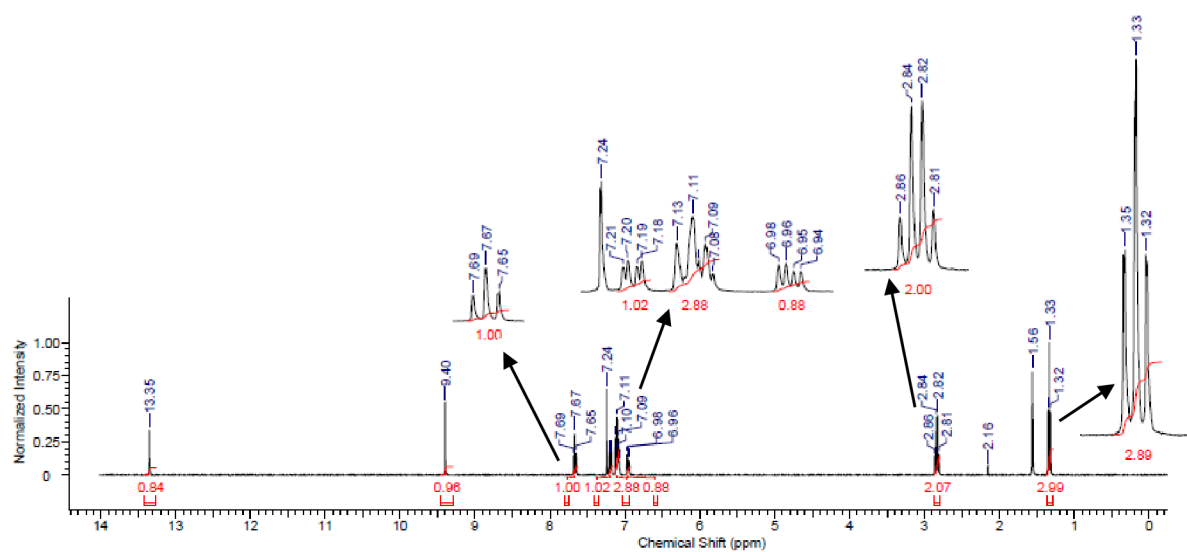
Příloha 7: NMR spektrum pro ligand **SB2c**; residuální píky: 7,10 (CDCl<sub>3</sub>), 1,44 (H<sub>2</sub>O).



Příloha 8: NMR spektrum pro ligand **SB2d**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 3,45 (CH<sub>3</sub>OH), 1,83 (H<sub>2</sub>O), 1,35 (CH<sub>3</sub>OH).

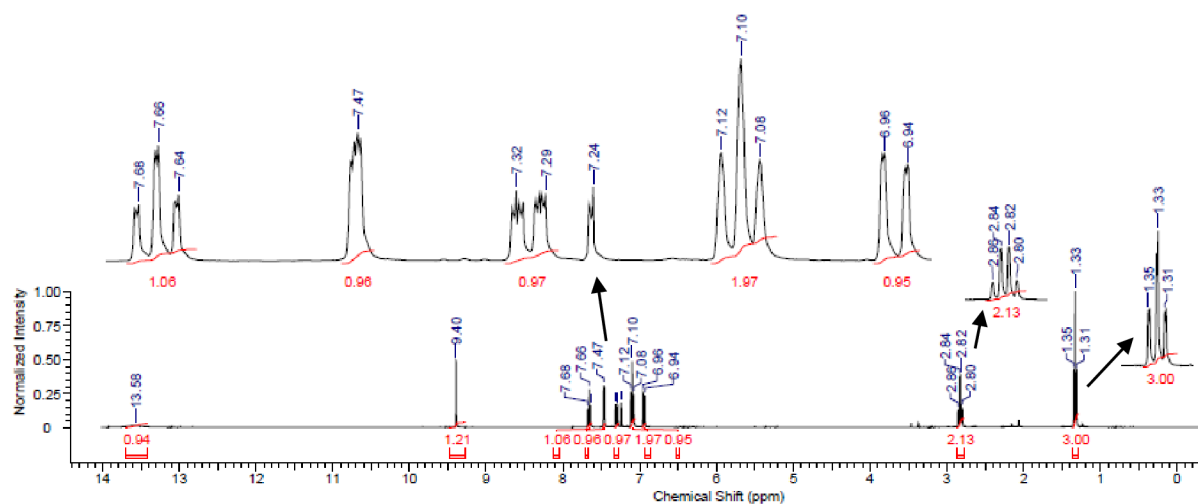


Příloha 9: NMR spektrum pro ligand **SB3a**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 2,16 (CH<sub>3</sub>COOH), 1,56 (H<sub>2</sub>O).

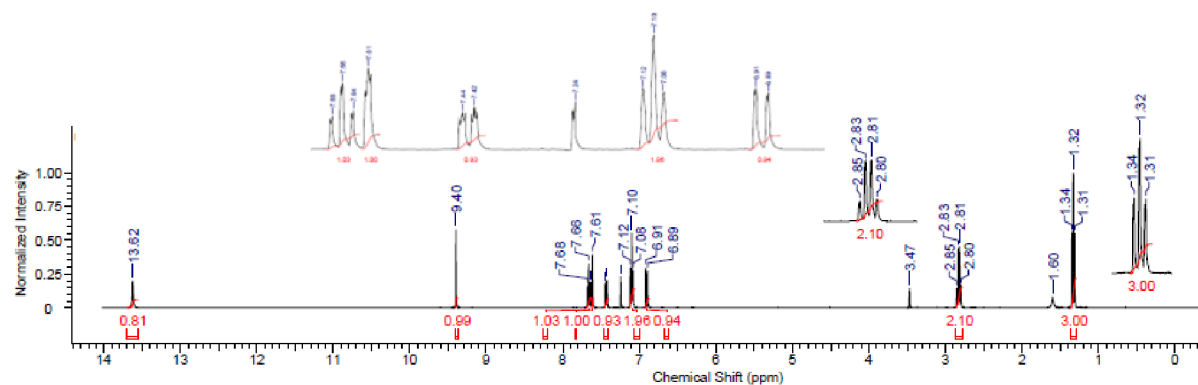




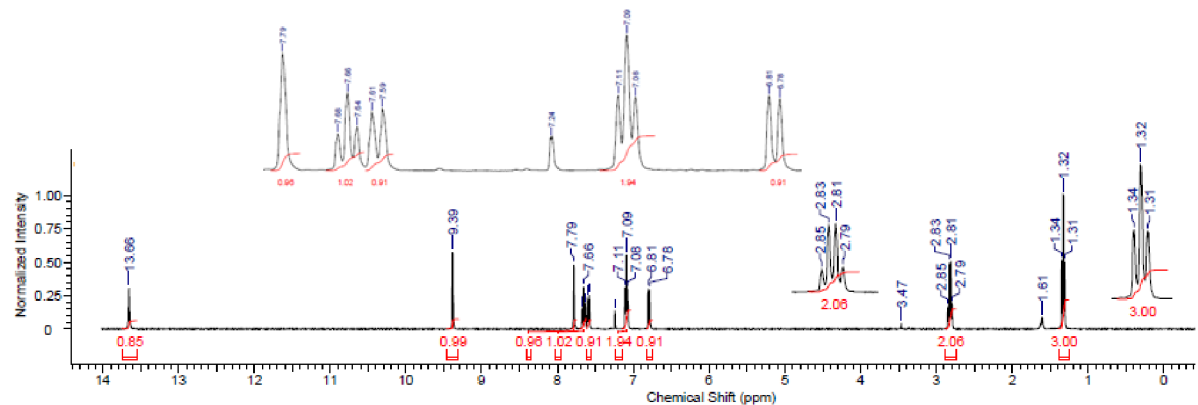
Příloha 10: NMR spektrum pro ligand **SB3b**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>).



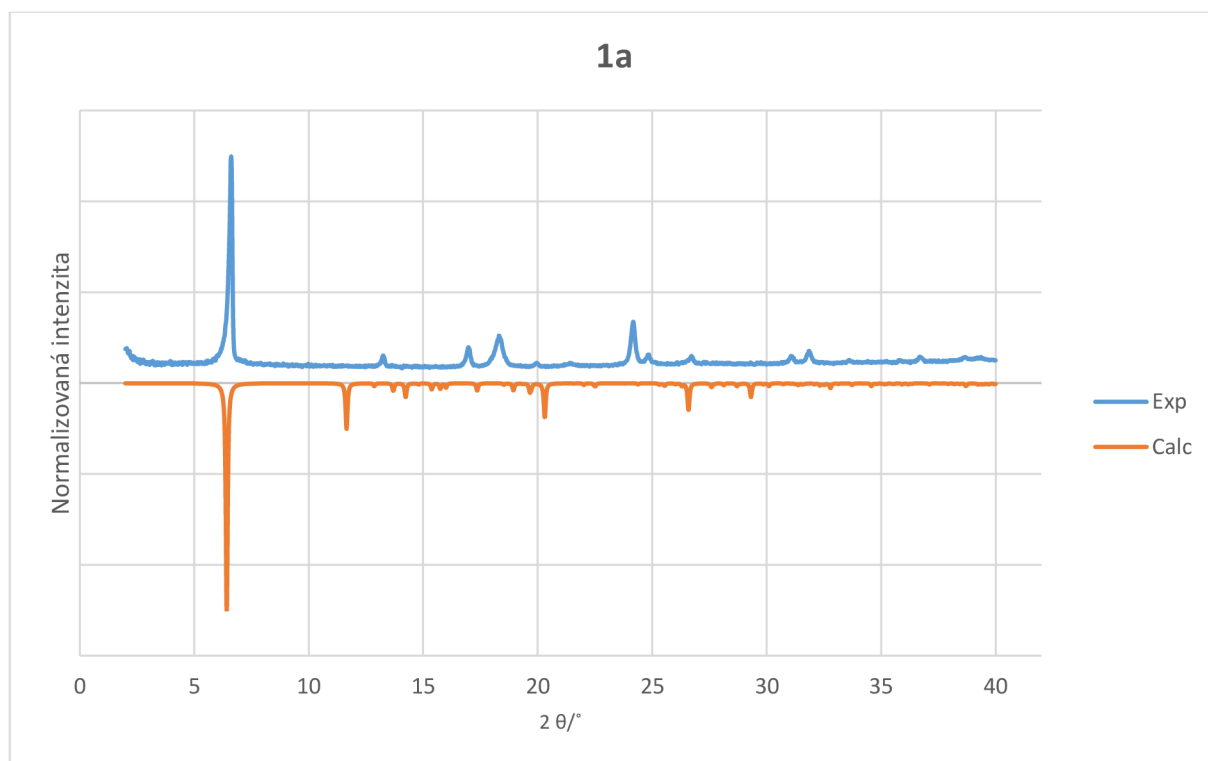
Příloha 11: NMR spektrum pro ligand **SB3c**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 3,47 (CH<sub>3</sub>OH), 1,60 (H<sub>2</sub>O).



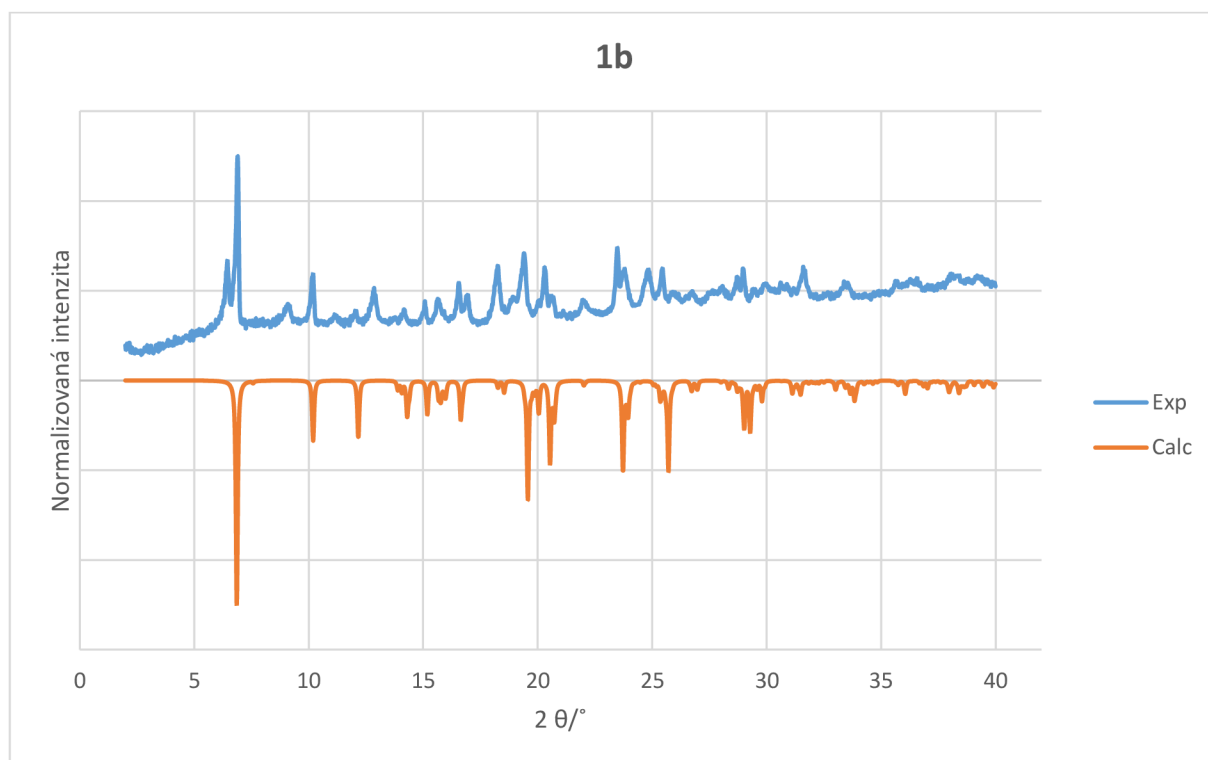
Příloha 12: NMR spektrum pro ligand **SB3d**; residuální píky: 7,24 (CDCl<sub>3</sub>), 3,47 (CH<sub>3</sub>OH), 1,61 (H<sub>2</sub>O).



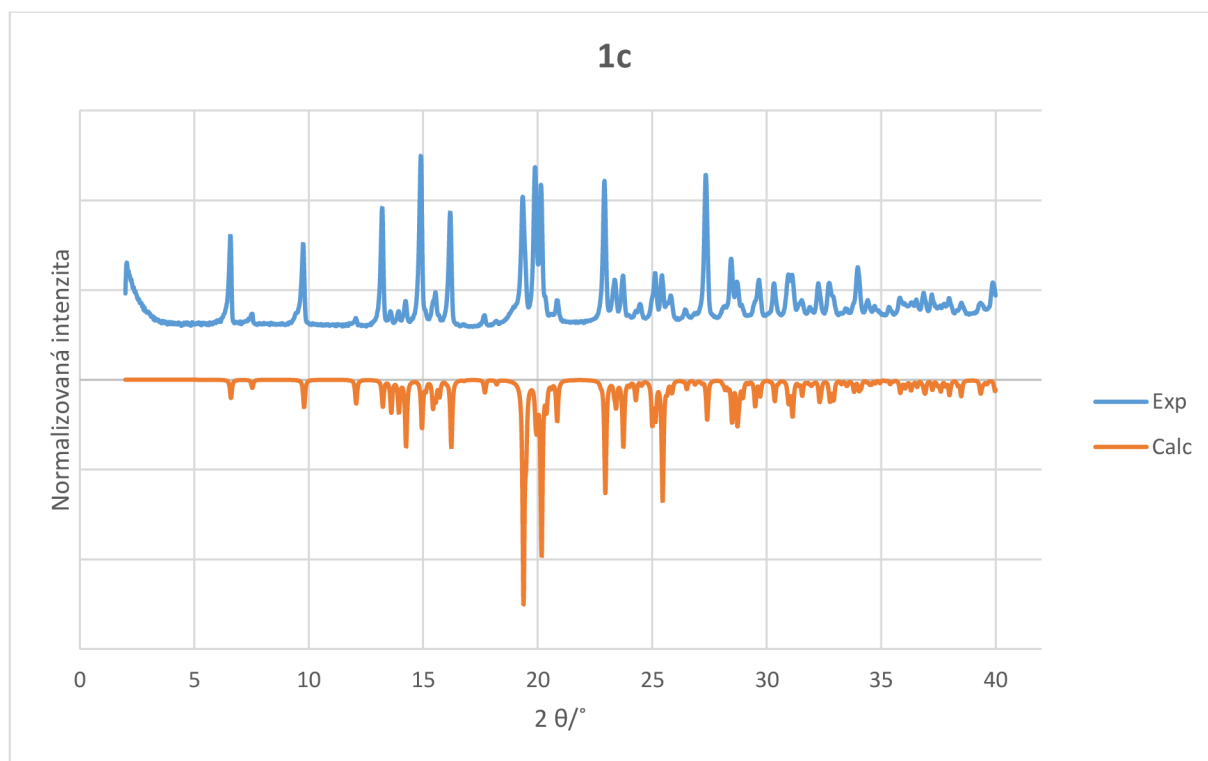
Příloha 13: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **1a**.



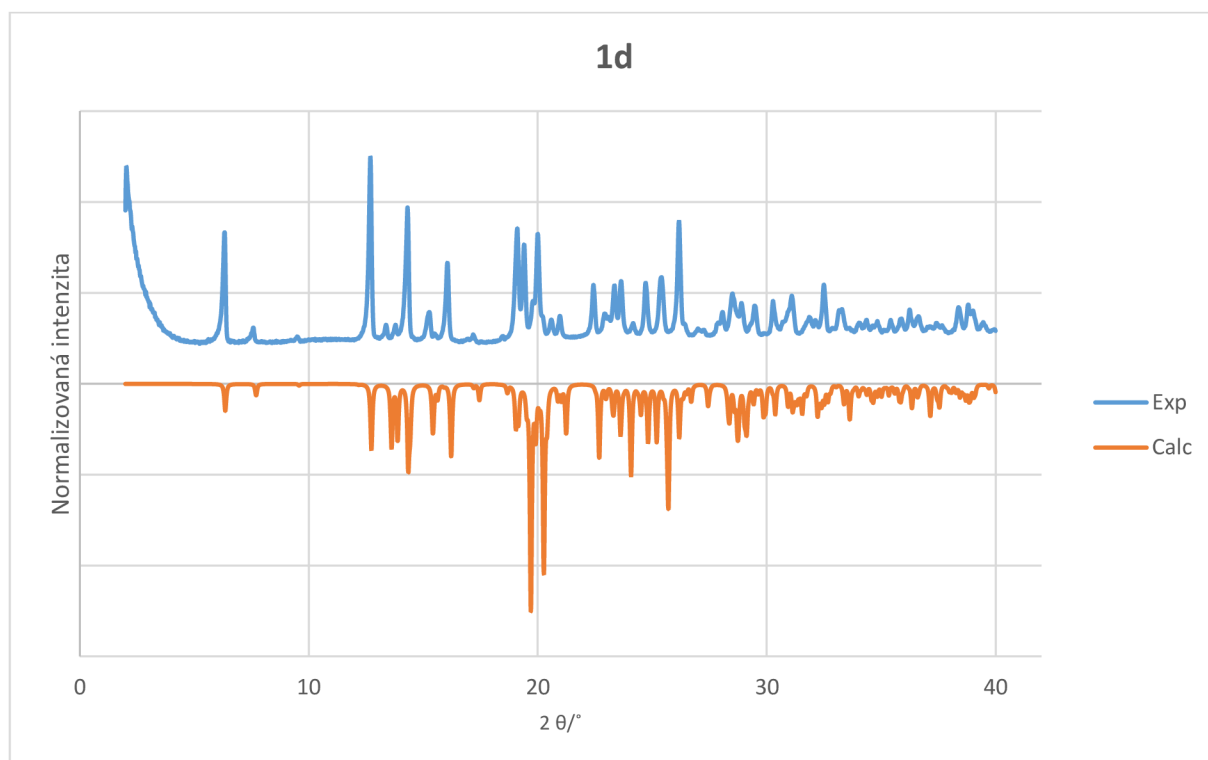
Příloha 14: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **1b**.



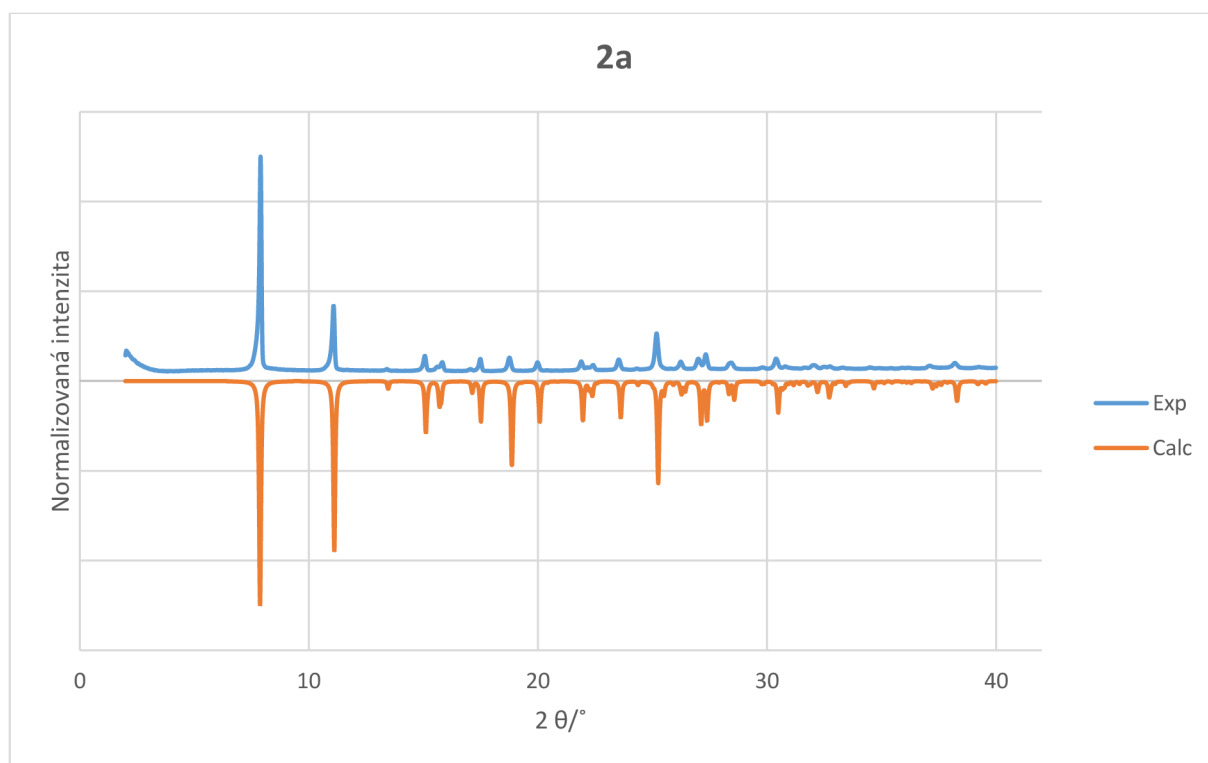
Příloha 15: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **1c**.



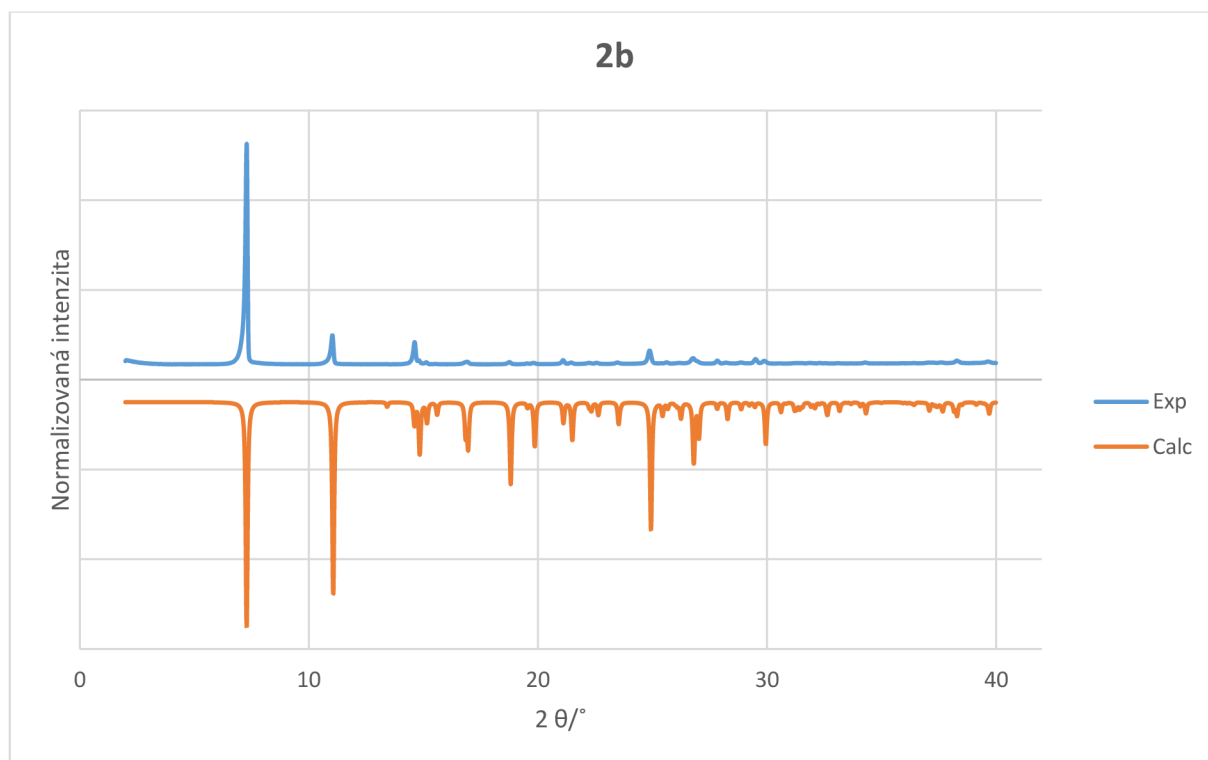
Příloha 16: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **1d**.



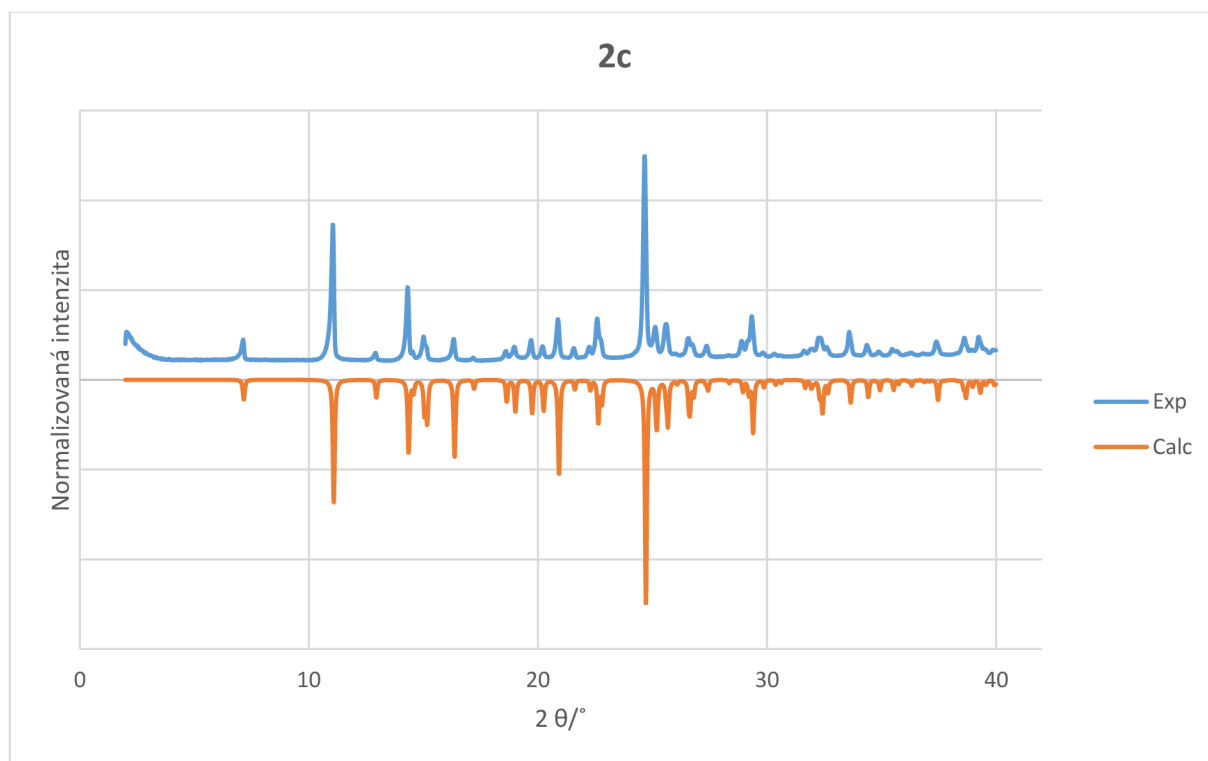
Příloha 17: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **2a**.



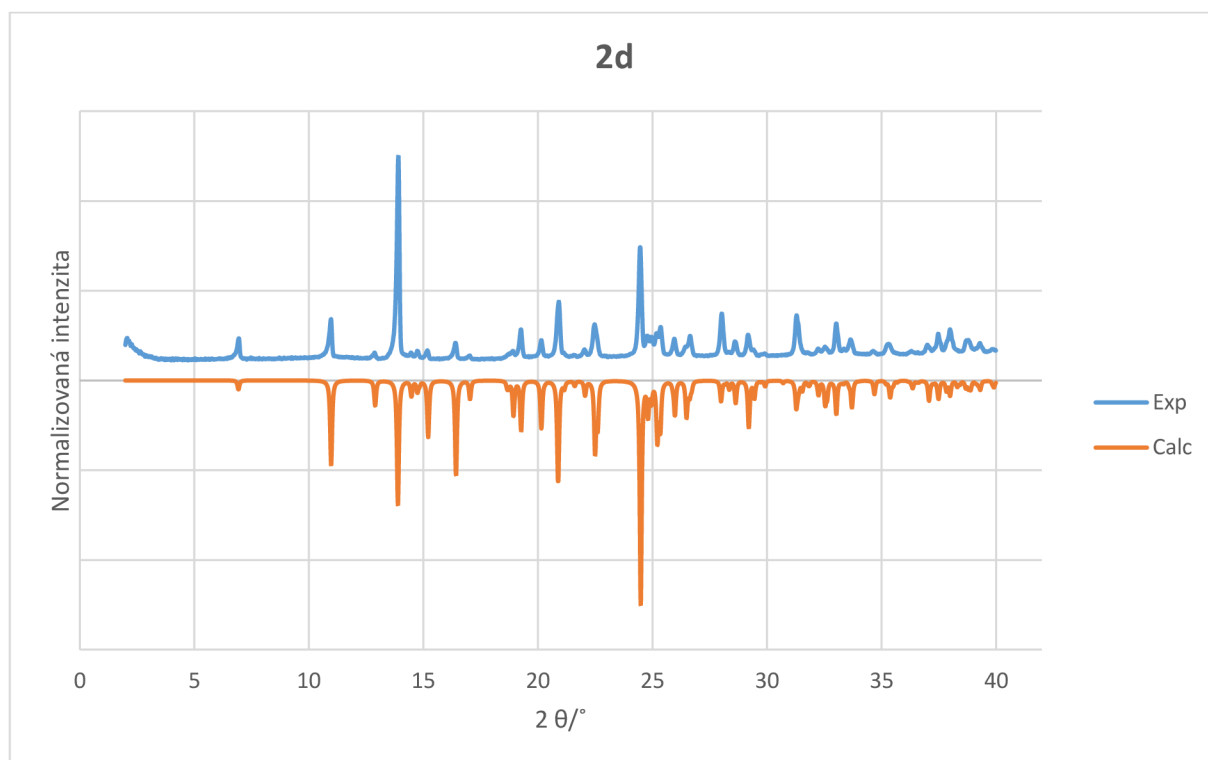
Příloha 18: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **2b**.



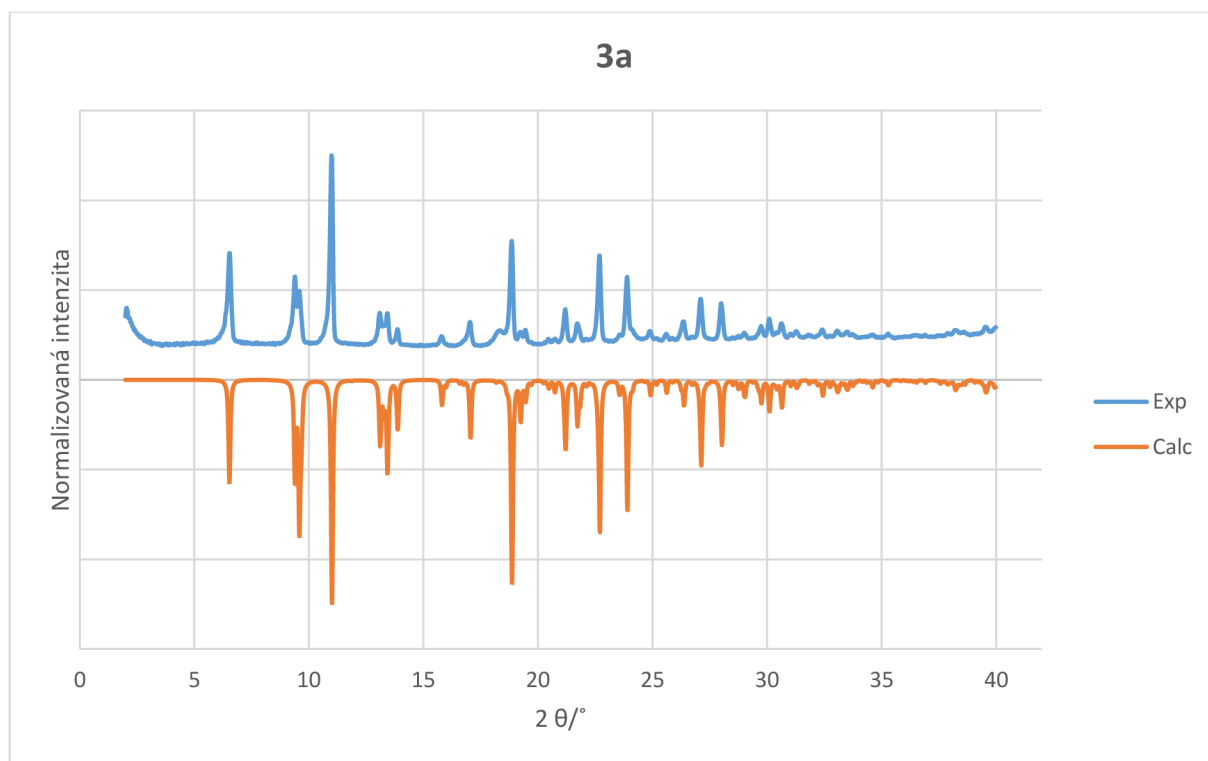
Příloha 19: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **2c**.



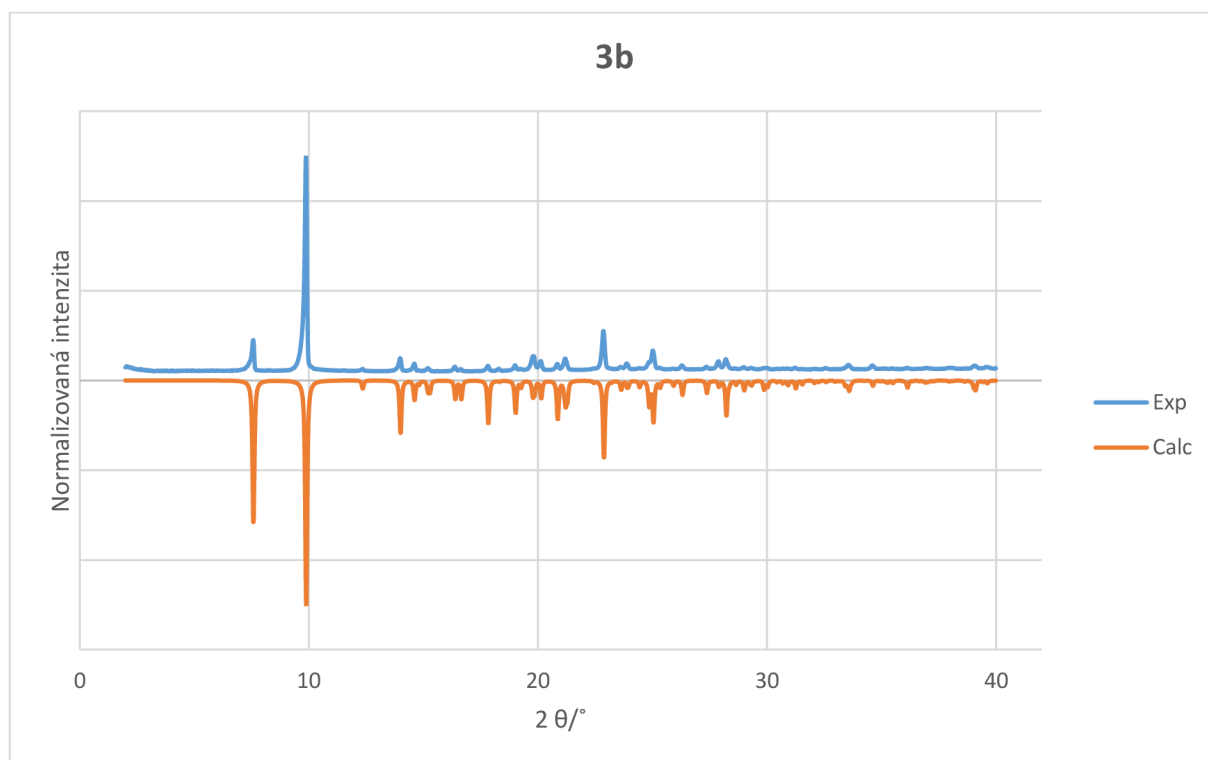
Příloha 20: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **2d**.



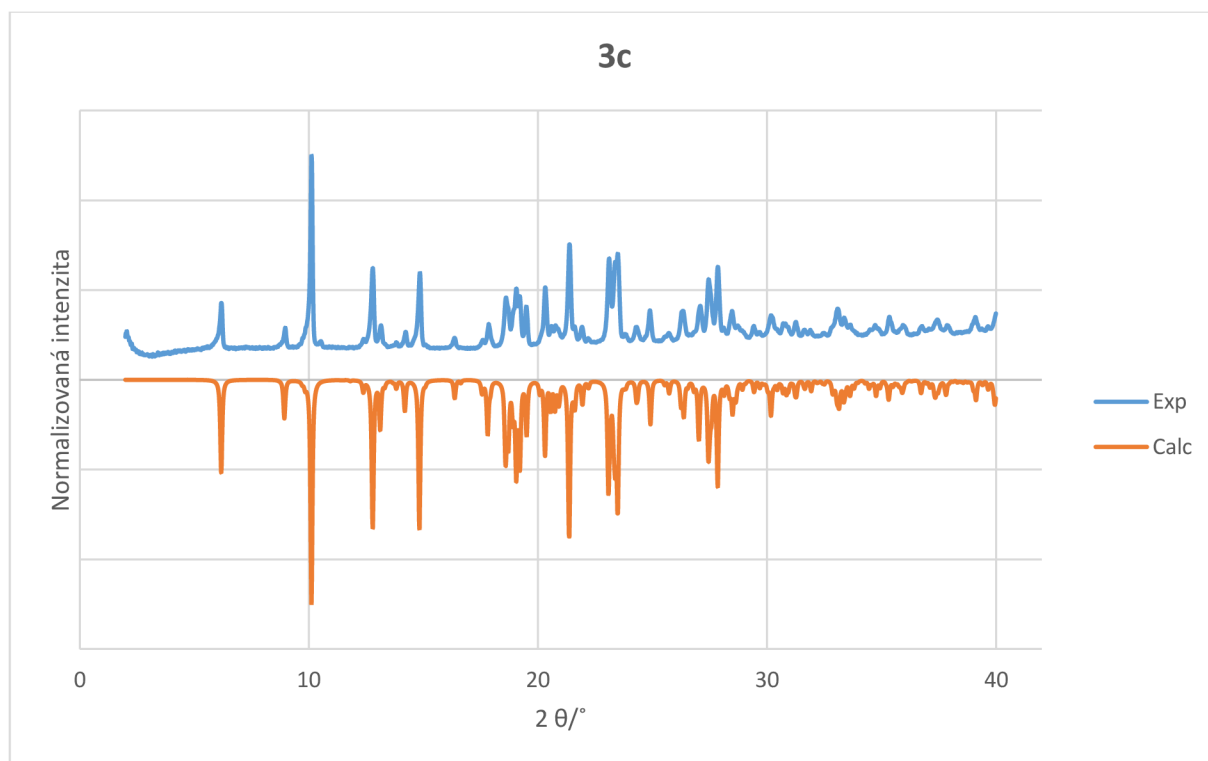
Příloha 21: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **3a**.



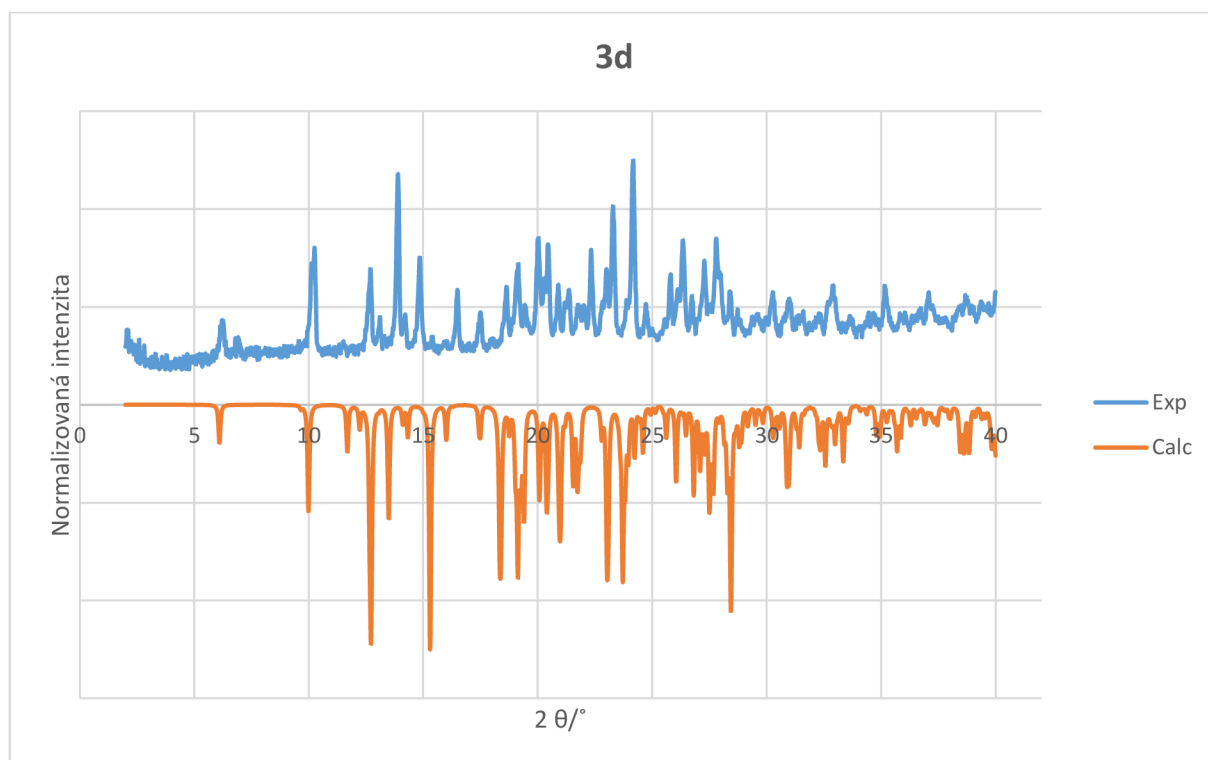
Příloha 22: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **3b**.



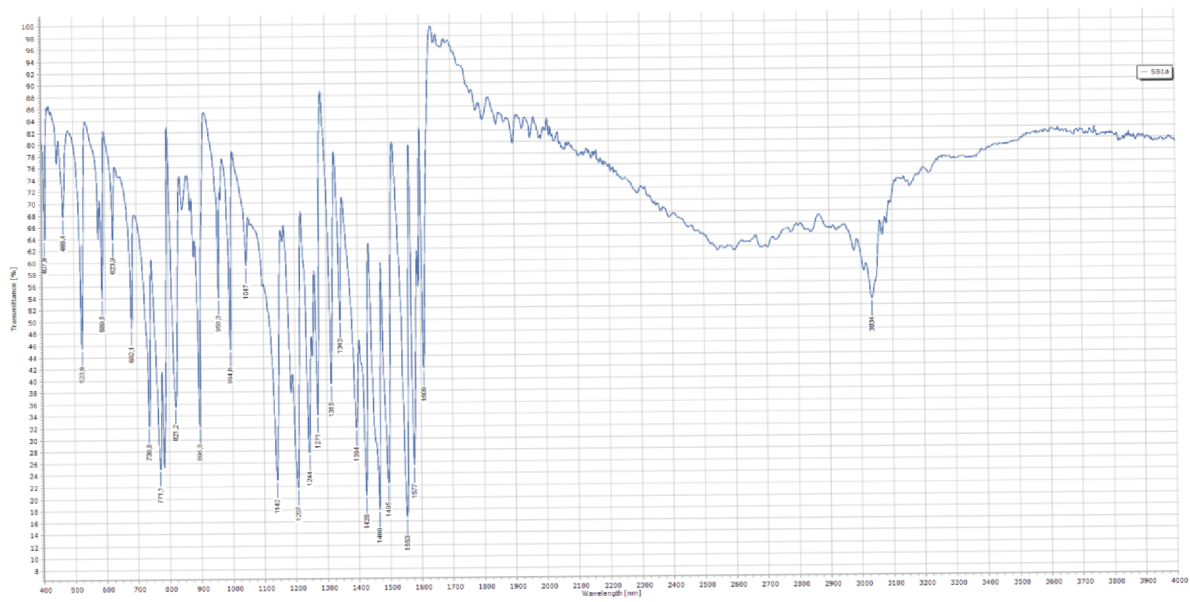
Příloha 23: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **3c**.



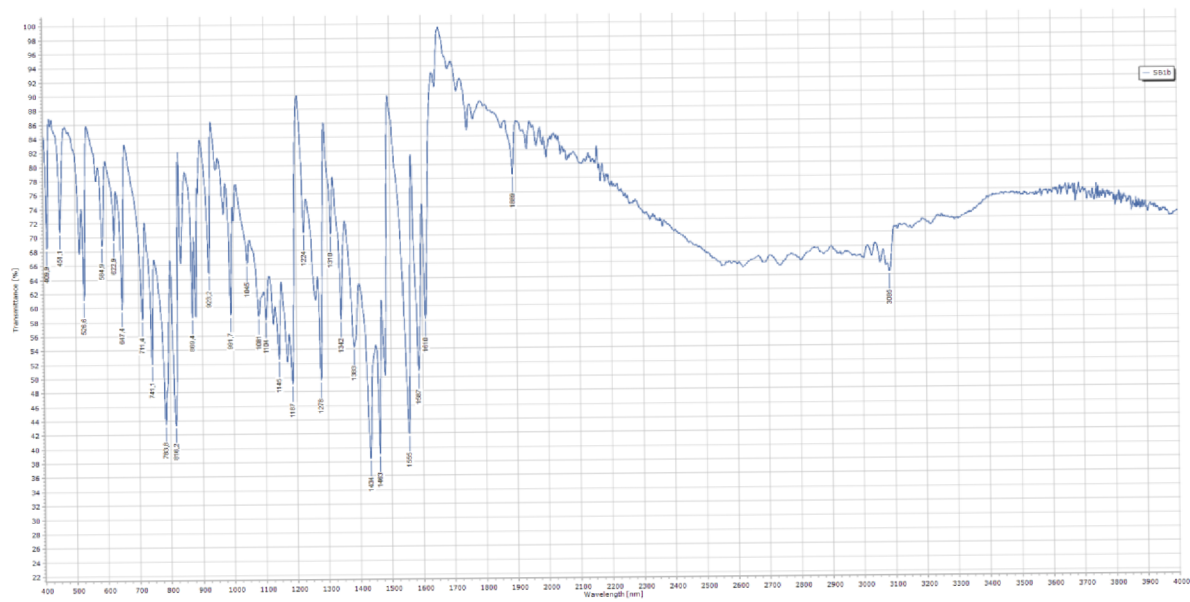
Příloha 24: Porovnání experimentálních (Exp) a vypočítaných (Calc) hodnot XRPD analýzy pro komplex **3d**.



Příloha 25: IR spektra pro SB1a

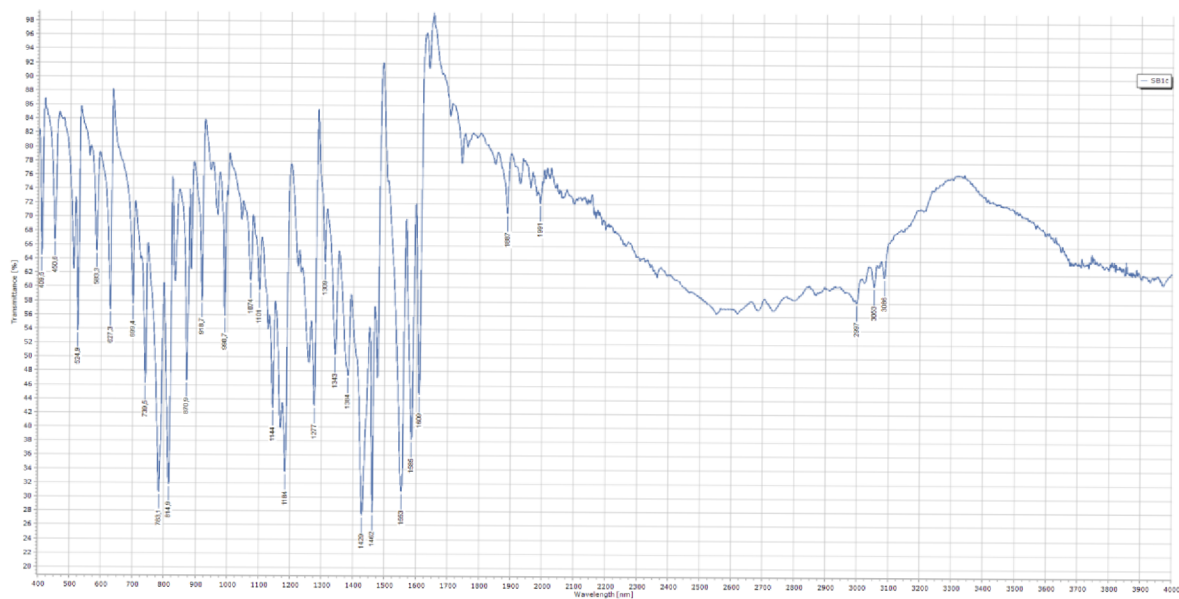


Příloha 26: IR spektra pro SB1b

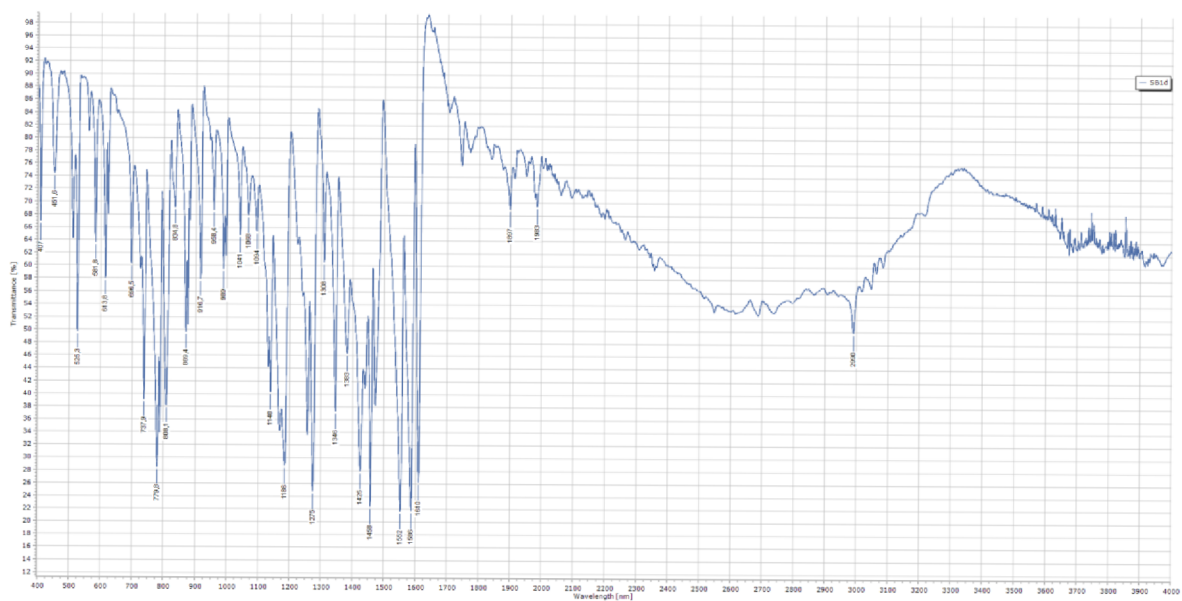




### Příloha 27: IR spektra pro SB1c



### Příloha 28: IR spektra pro SB1d



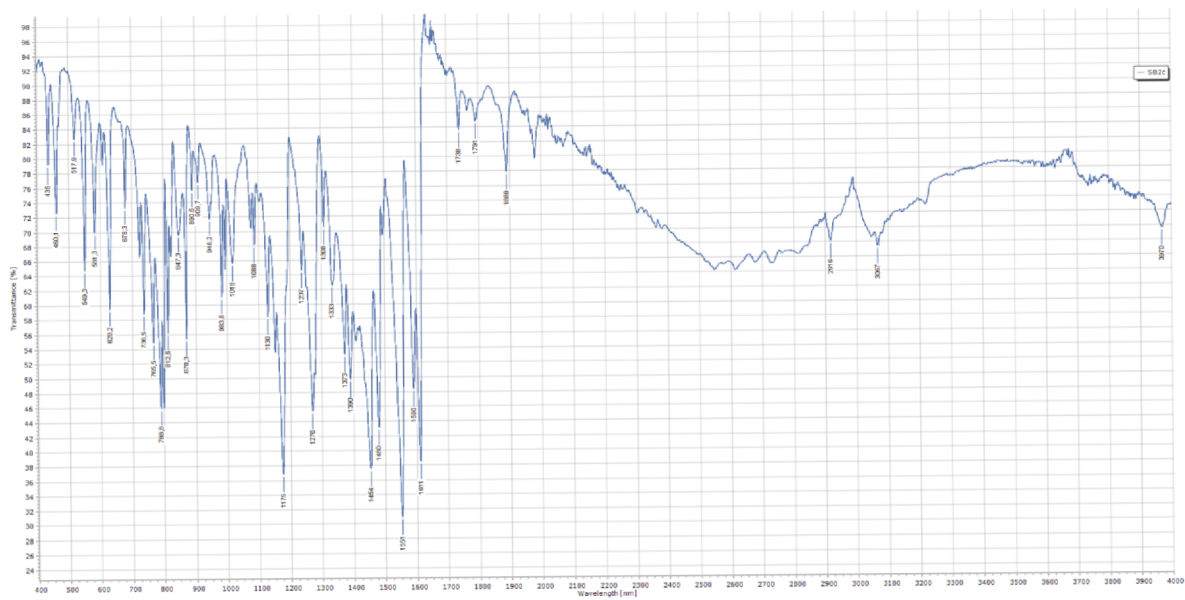
## Příloha 29: IR spektra pro SB2a



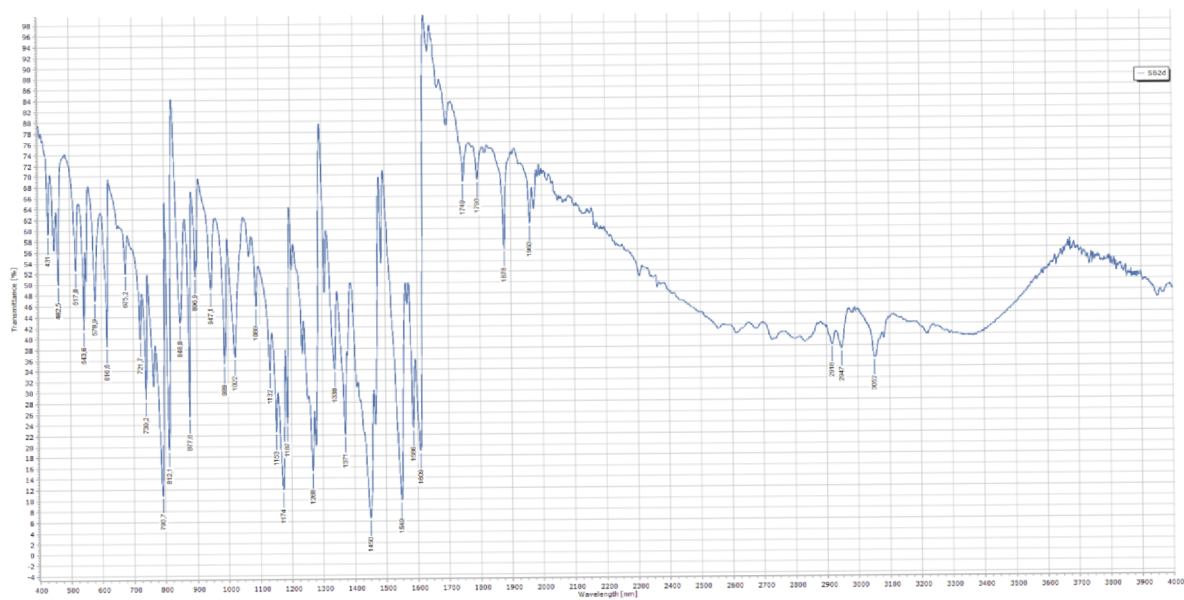
## Příloha 30: IR spektra pro SB2b



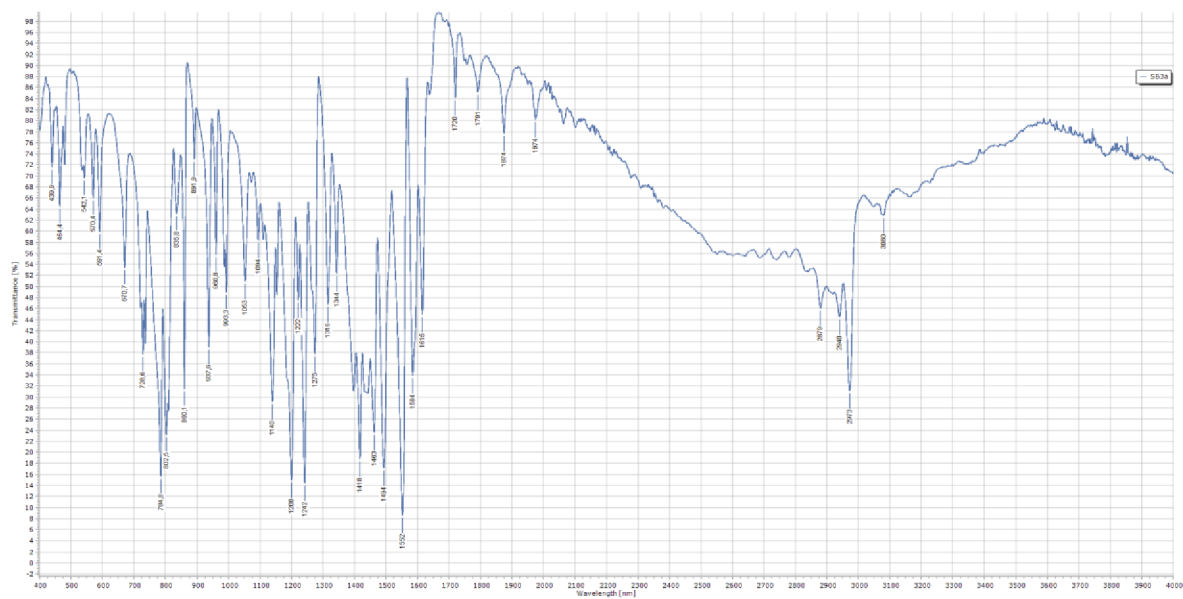
### Příloha 31: IR spektra pro SB2c



### Příloha 32: IR spektra pro SB2d



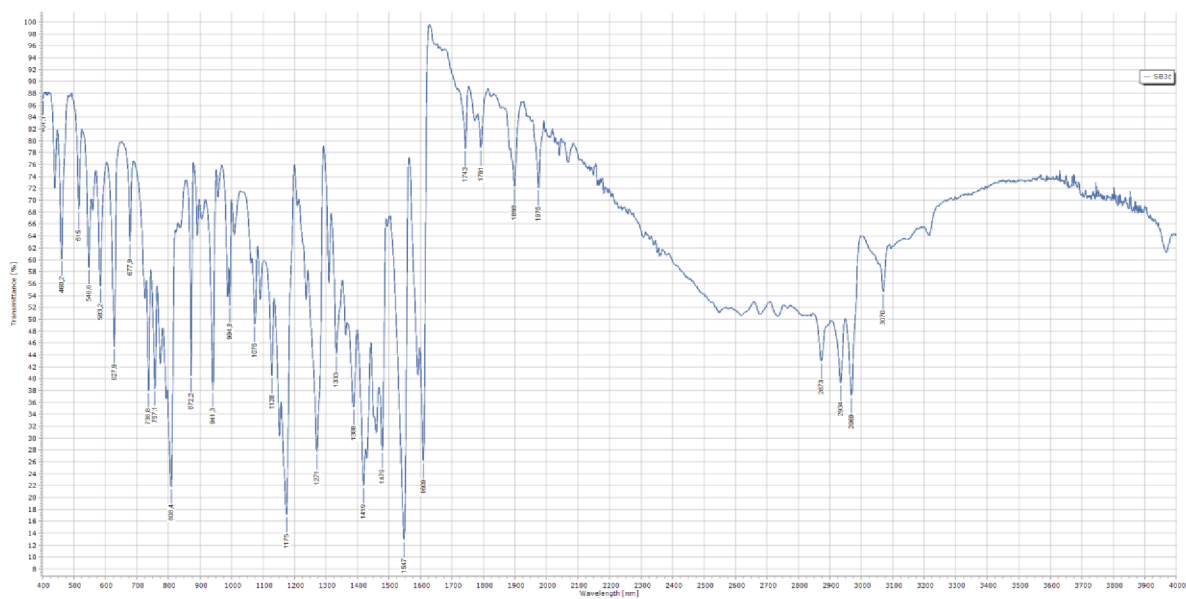
### Příloha 33: IR spektra pro SB3a



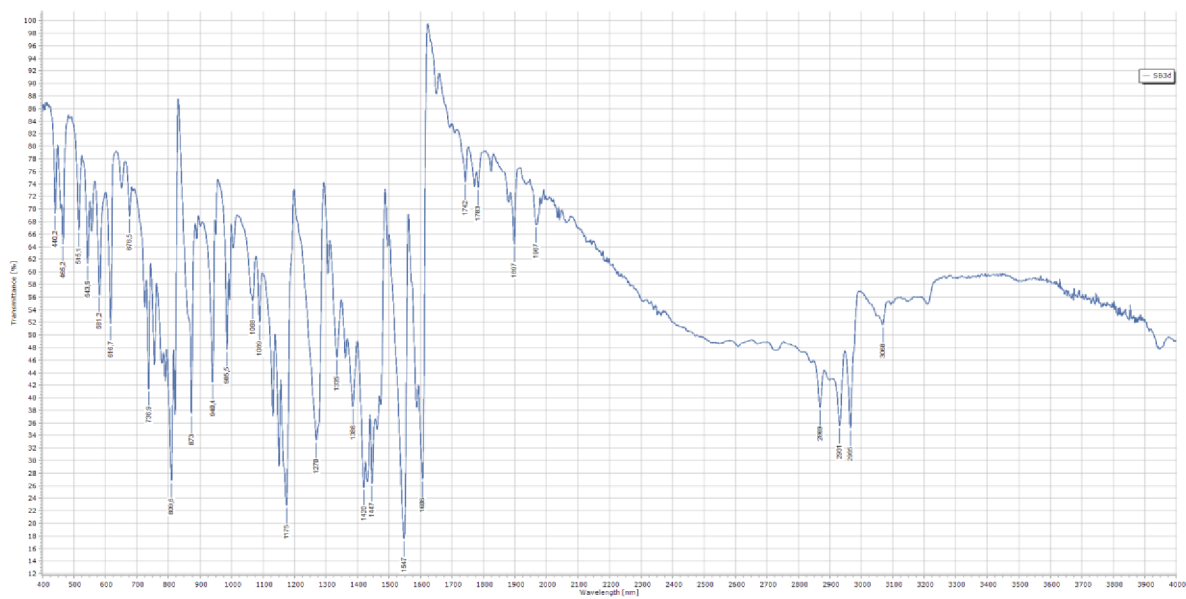
### Příloha 34: IR spektra pro SB3b



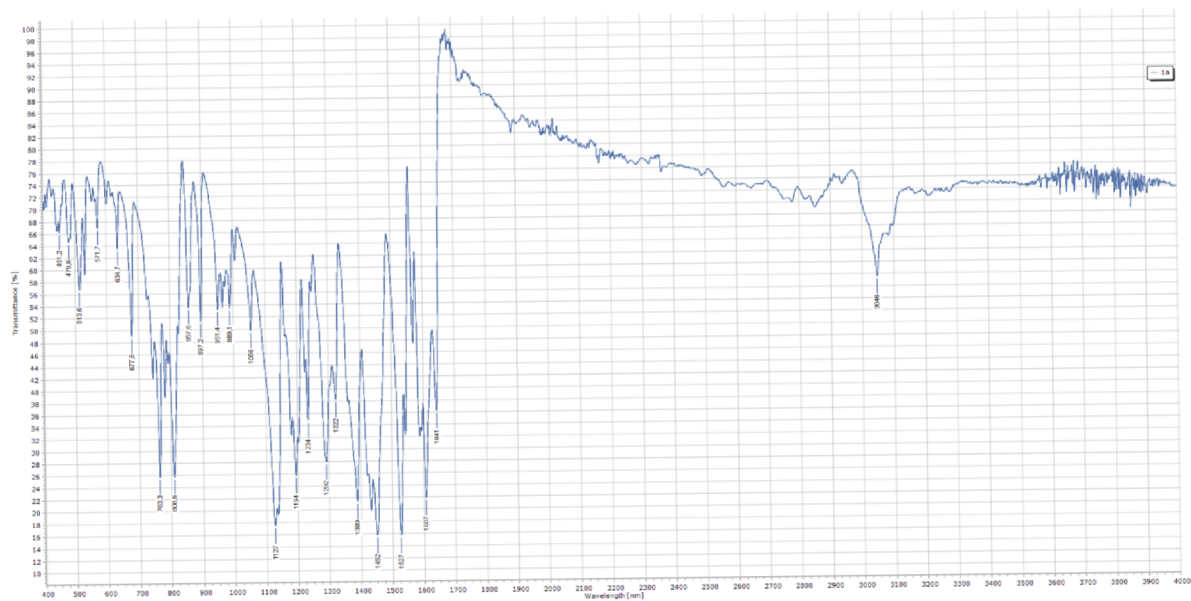
### Příloha 35: IR spektra pro SB3c



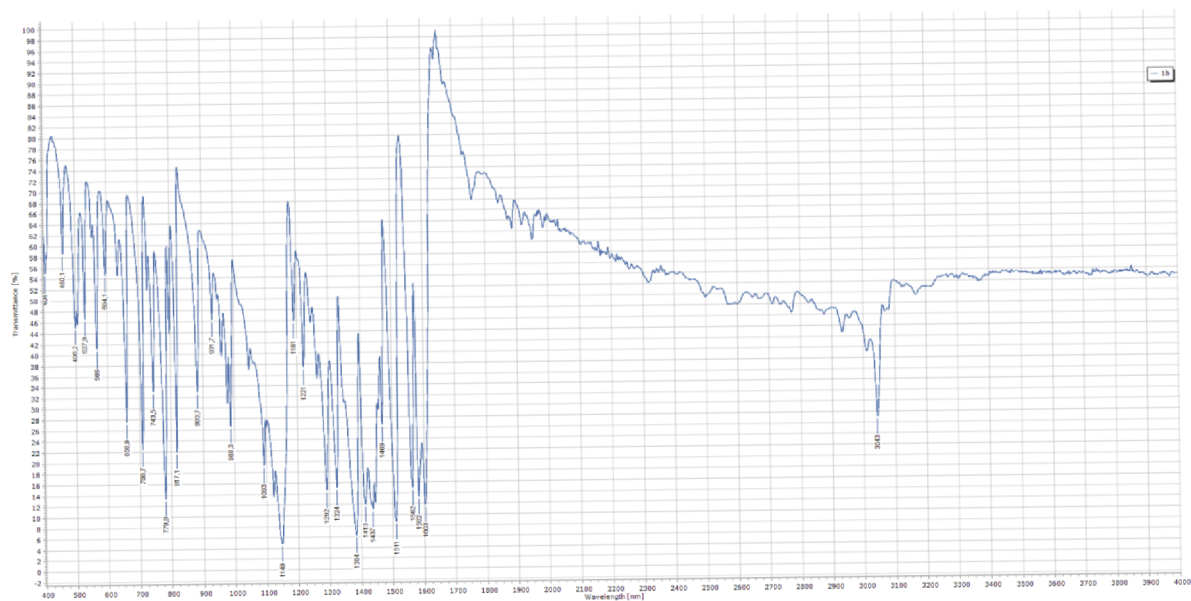
### Příloha 36: IR spektra pro SB3d



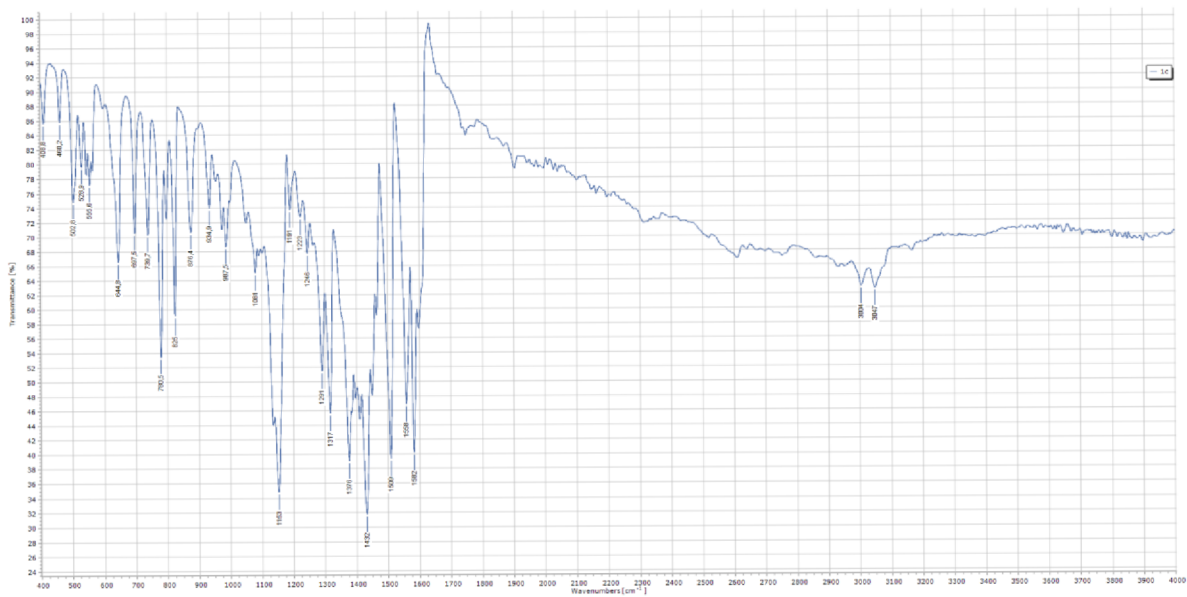
### Příloha 37: IR spektra pro komplex 1a



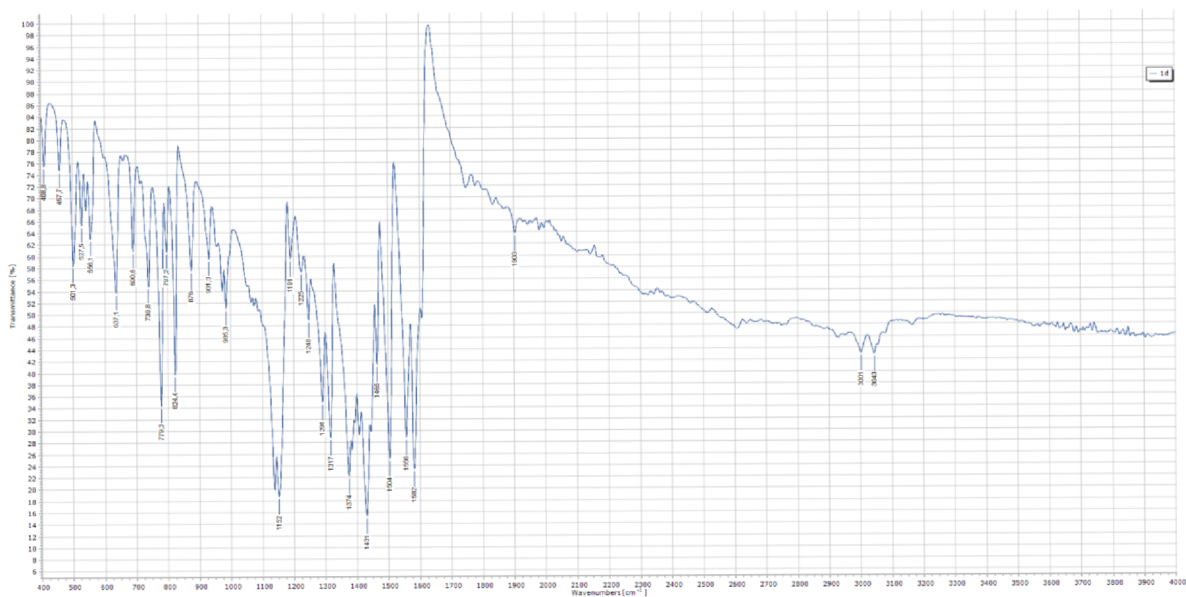
### Příloha 38: IR spektra pro komplex 1b



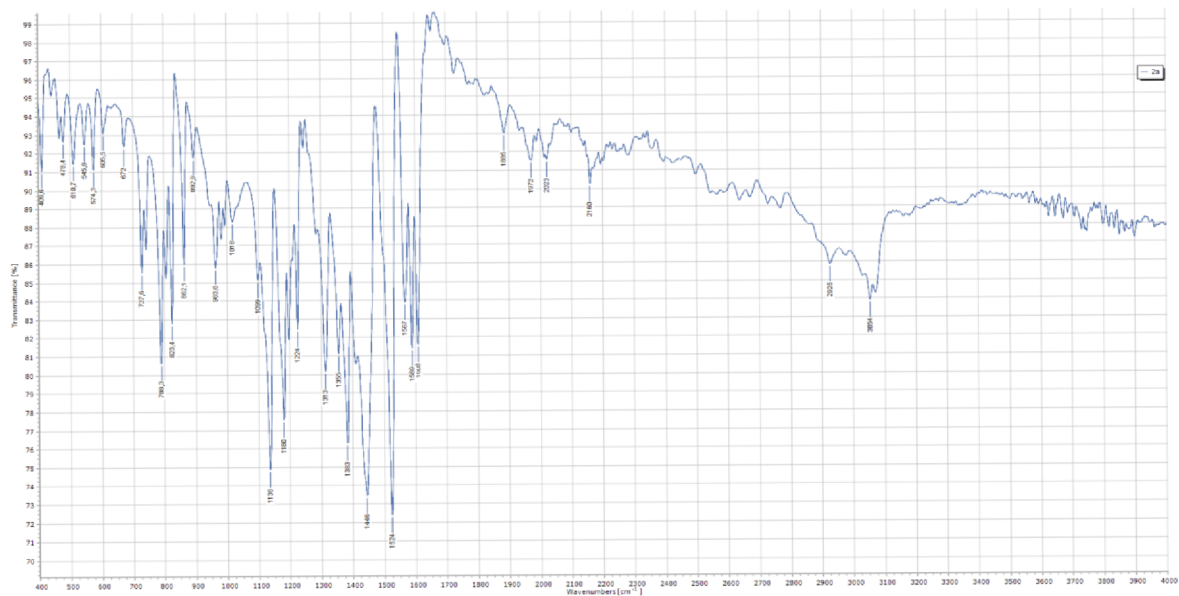
### Příloha 39: IR spektra pro komplex **1c**



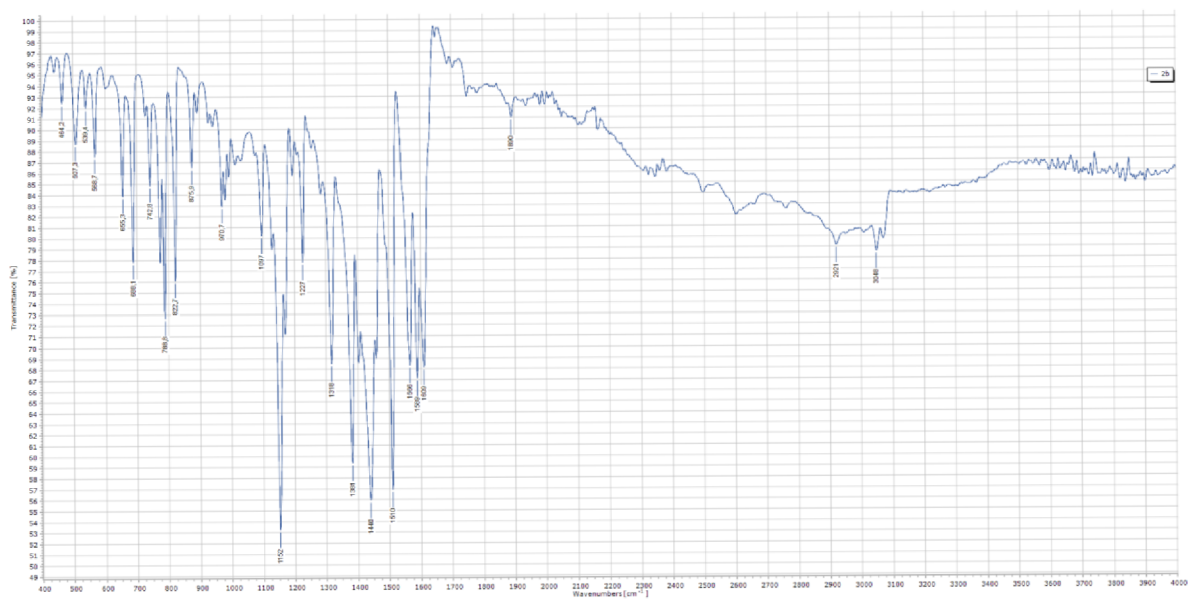
### Příloha 40: IR spektra pro komplex **1d**



Příloha 41: IR spektra pro komplex **2a**

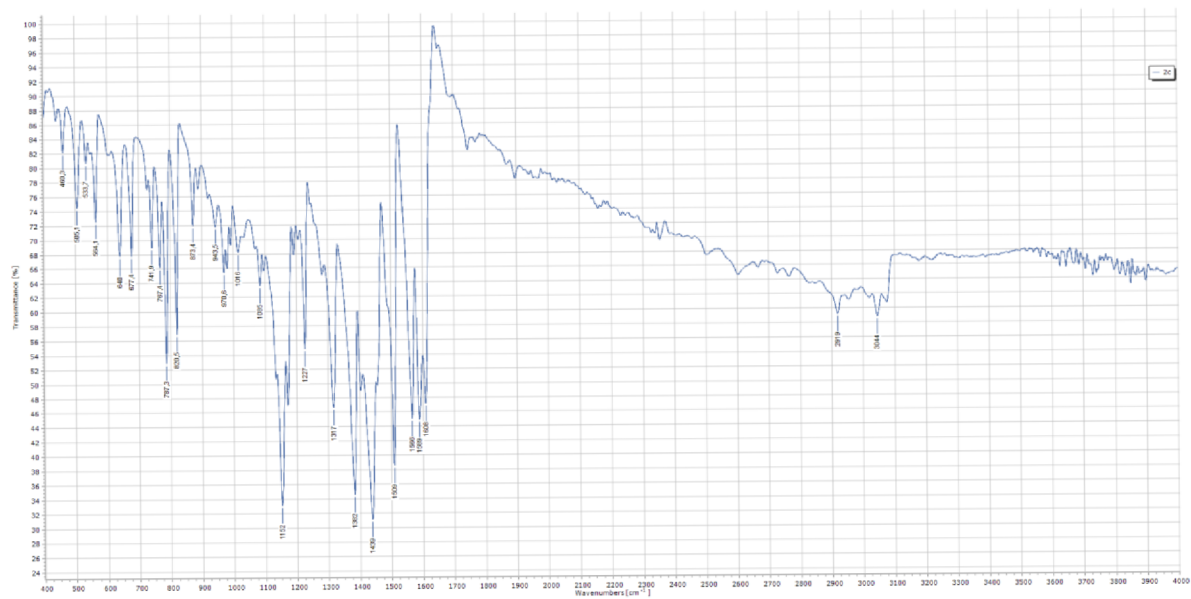


Příloha 42: IR spektra pro komplex **2b**

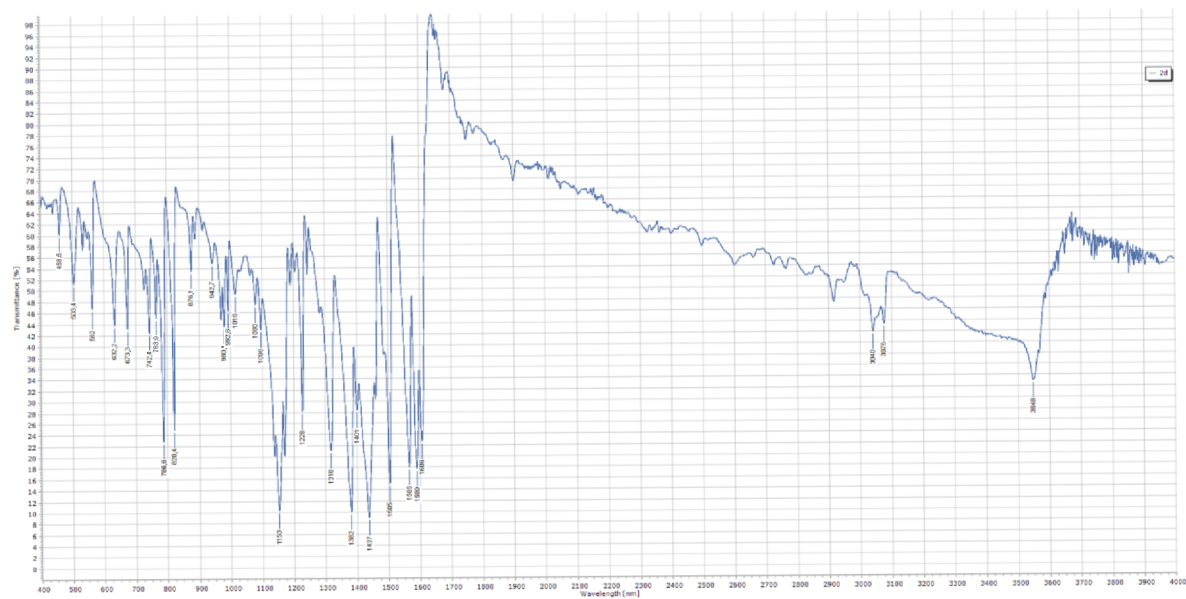




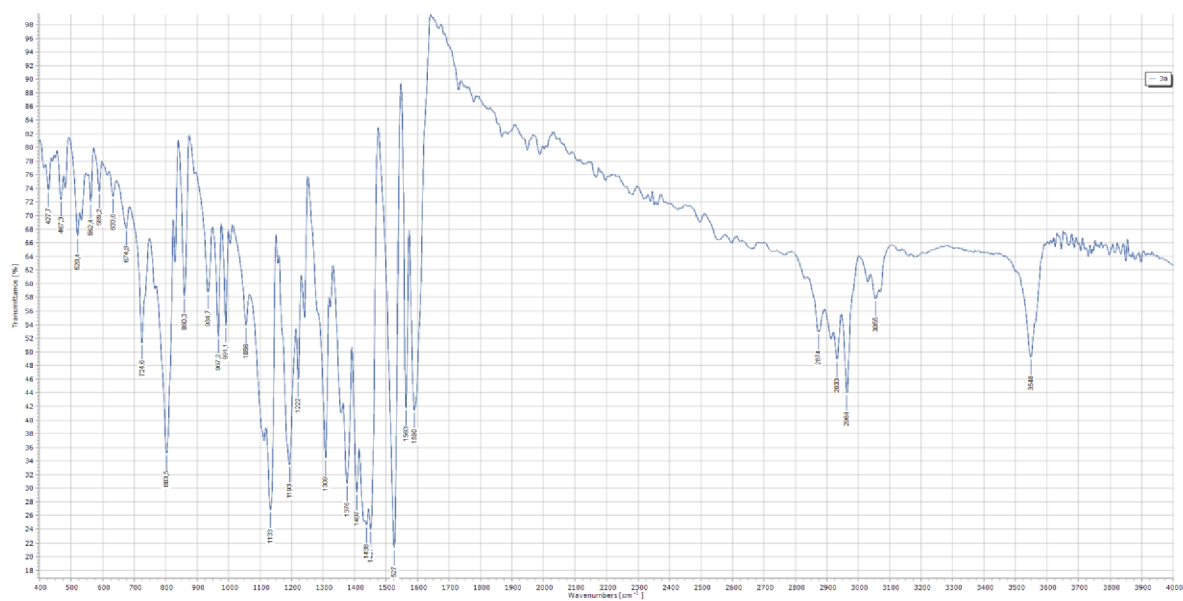
Příloha 43: IR spektra pro komplex **2c**



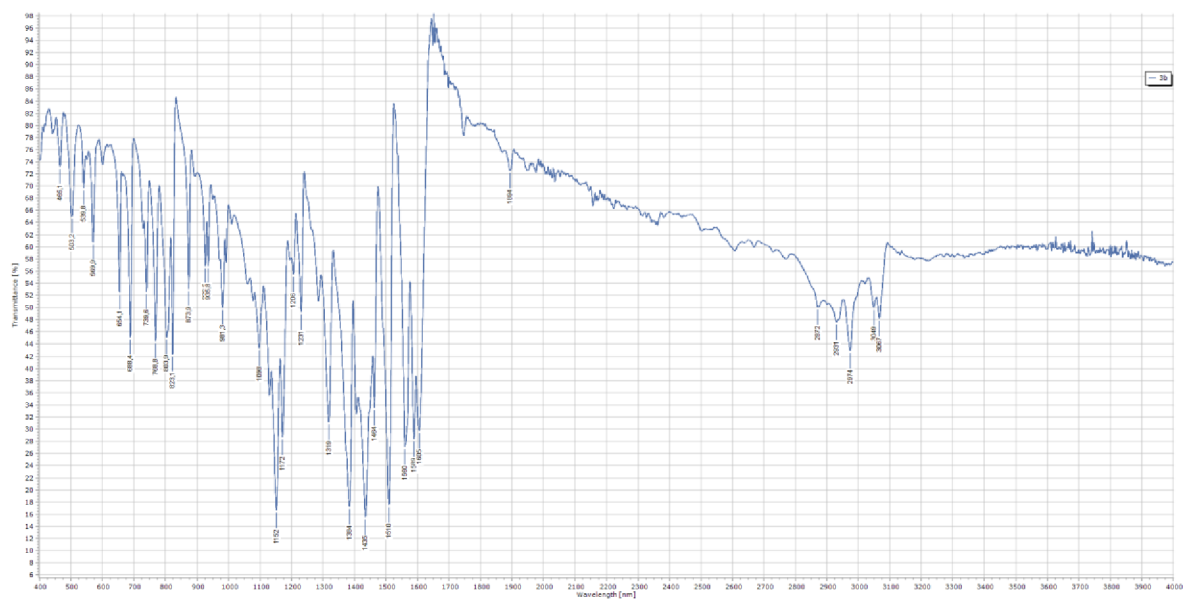
Příloha 44: IR spektra pro komplex **2d**



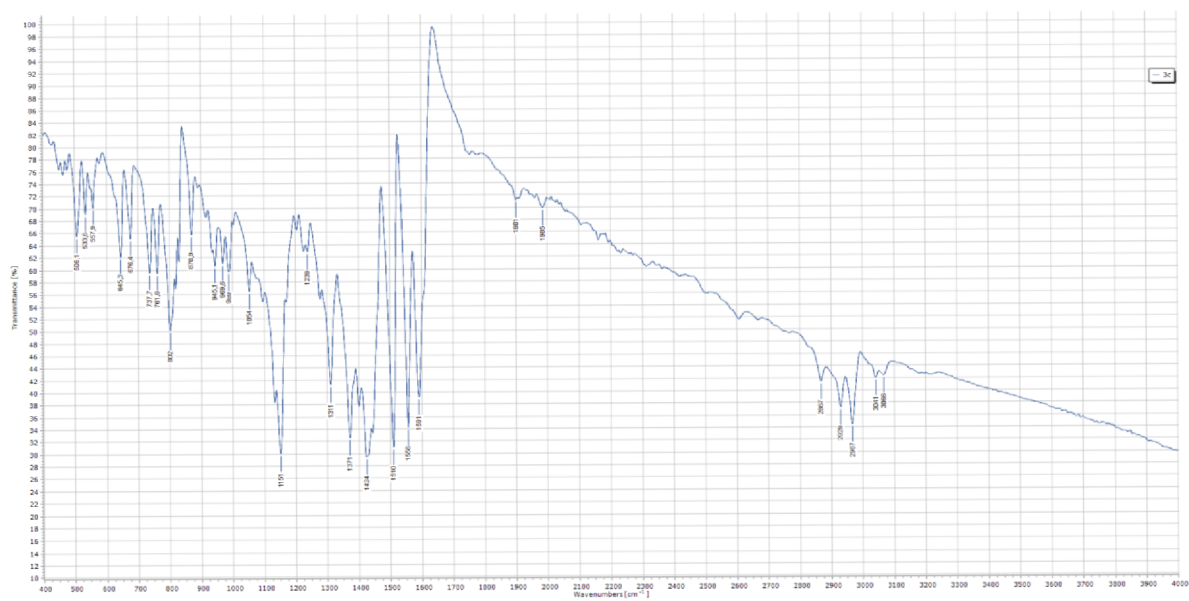
### Příloha 45: IR spektra pro komplex **3a**



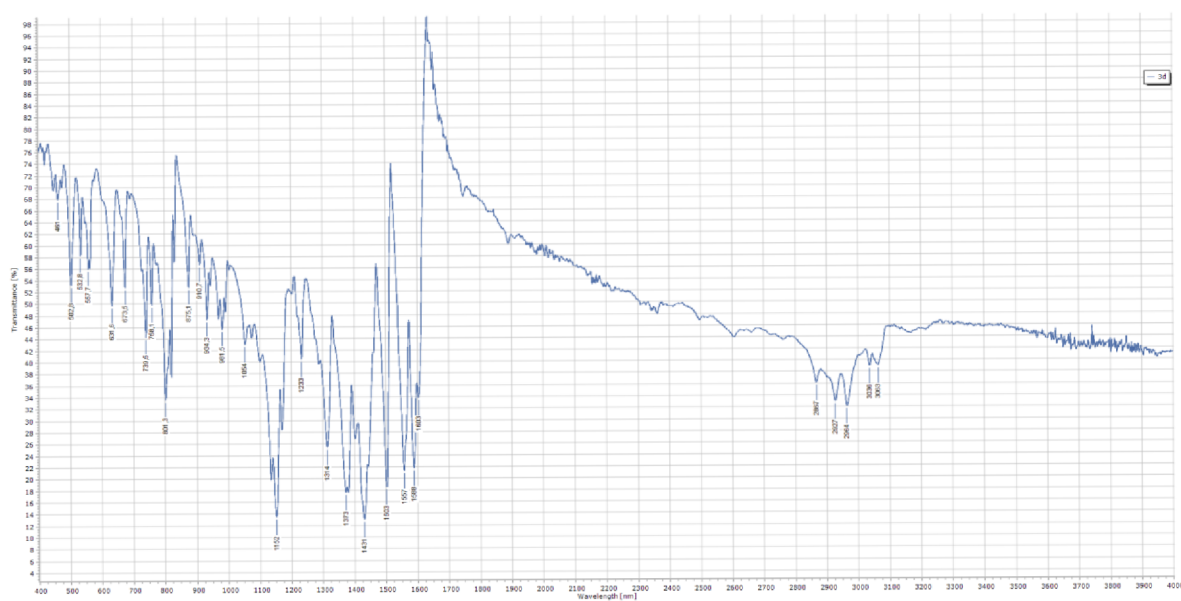
### Příloha 46: IR spektra pro komplex **3b**



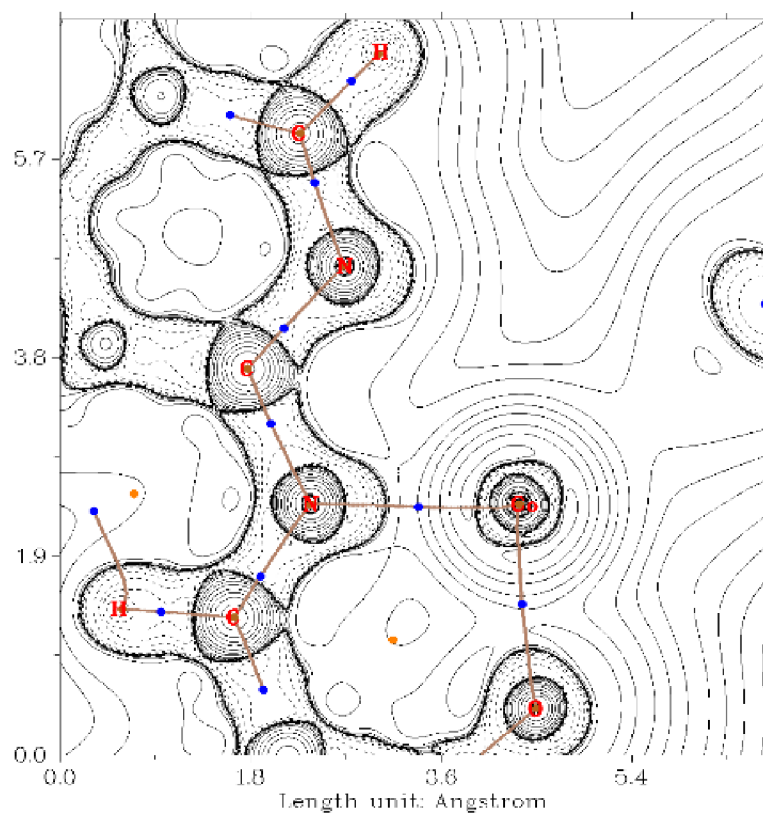
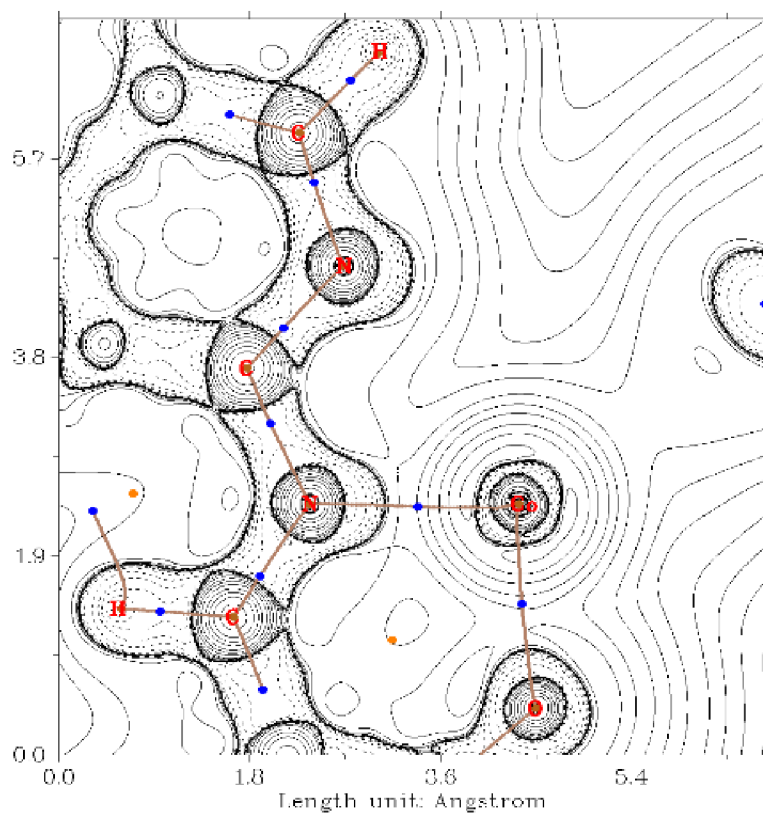
### Příloha 47: IR spektra pro komplex 3c

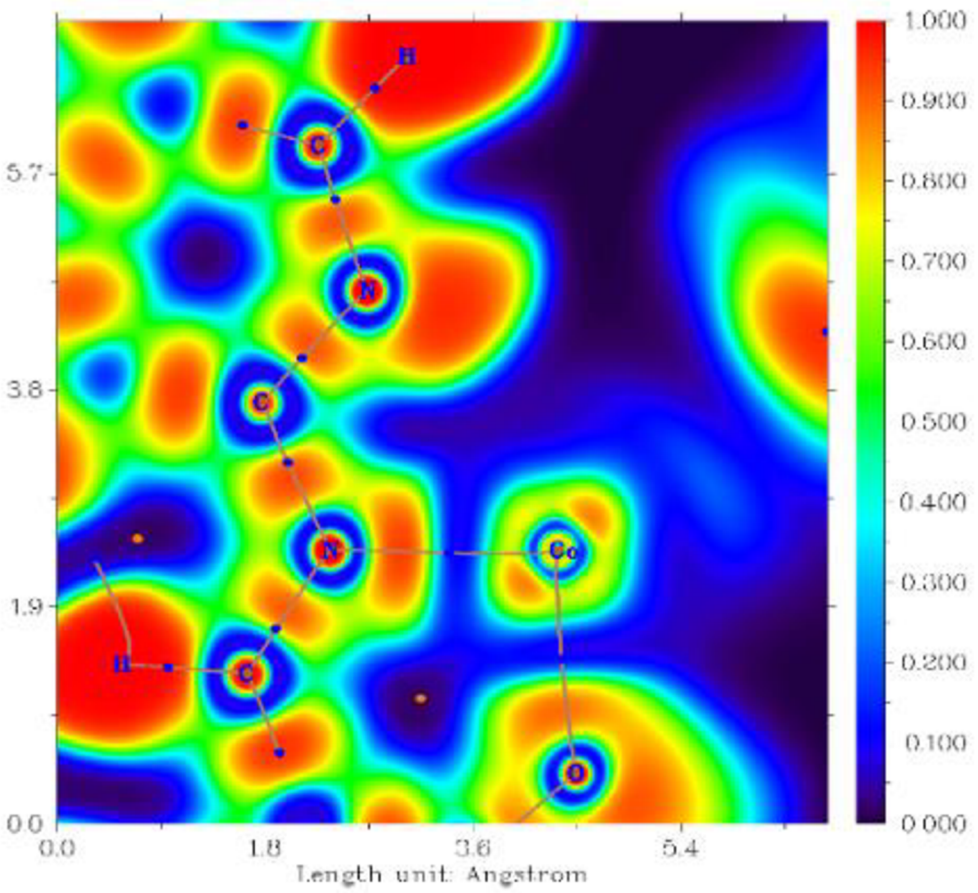
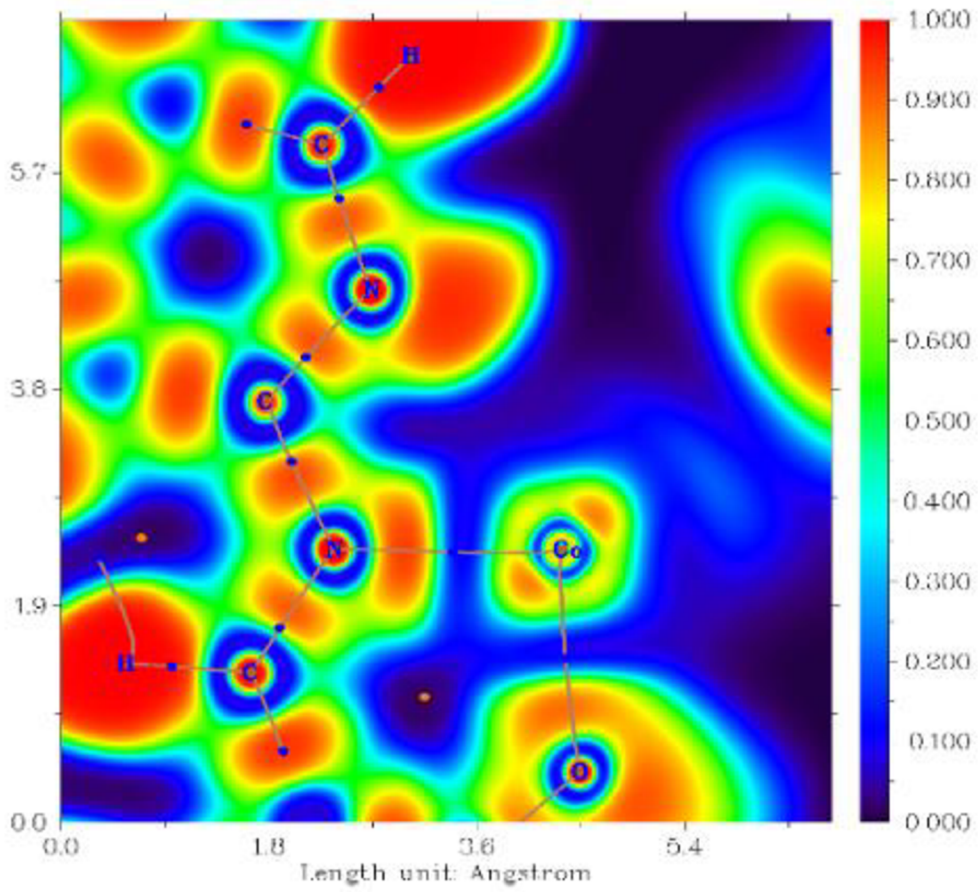


### Příloha 48: IR spektra pro komplex 3d



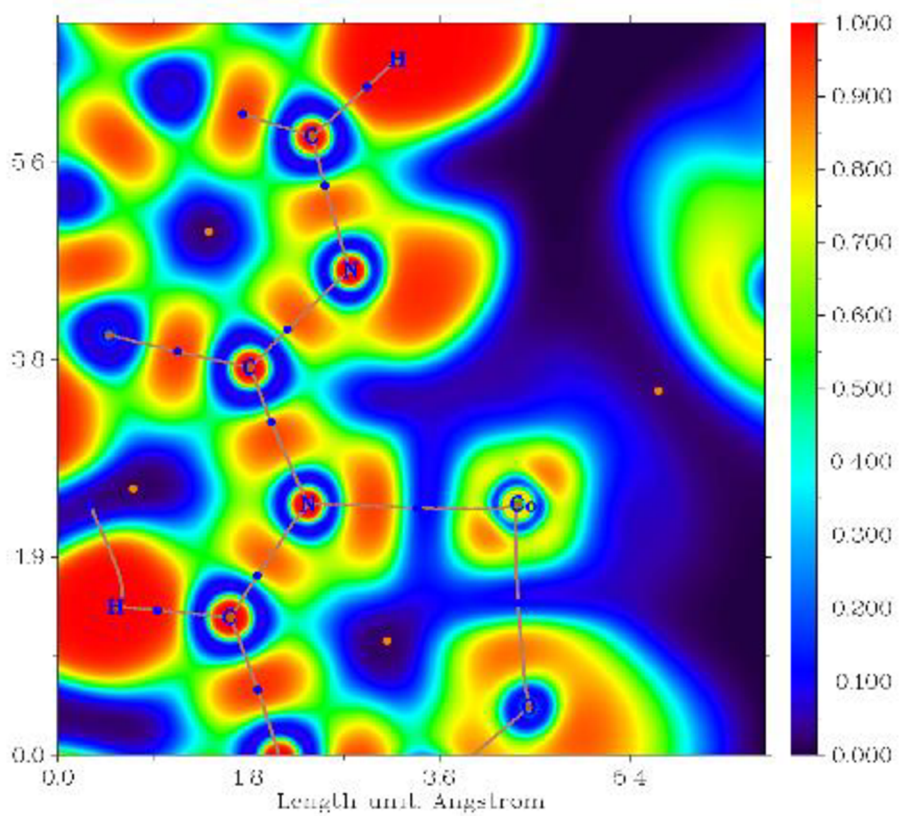
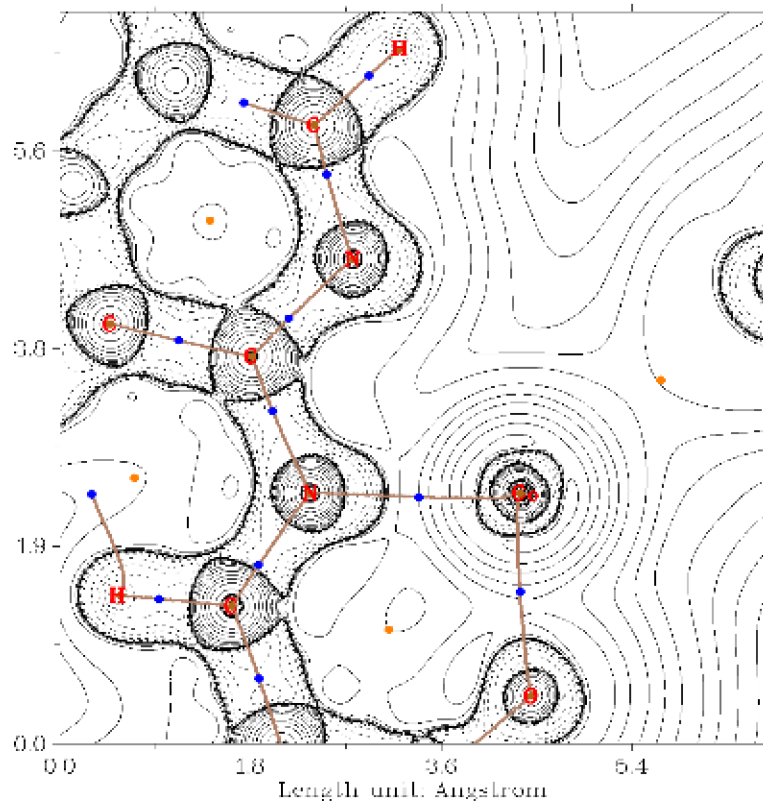
Příloha 49: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **1a**.



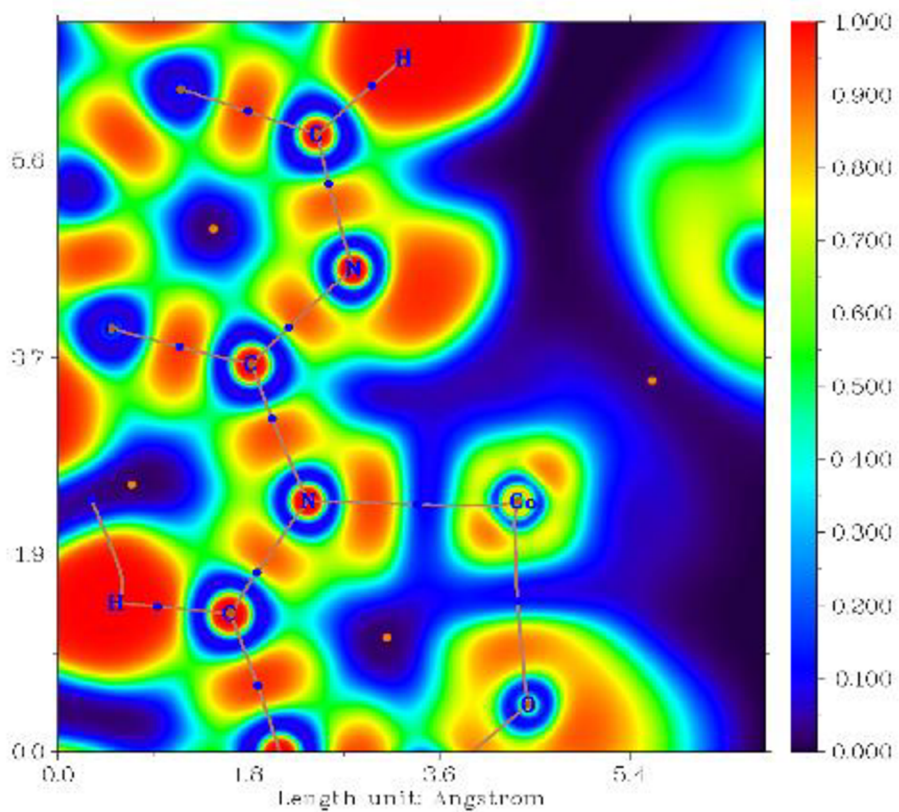
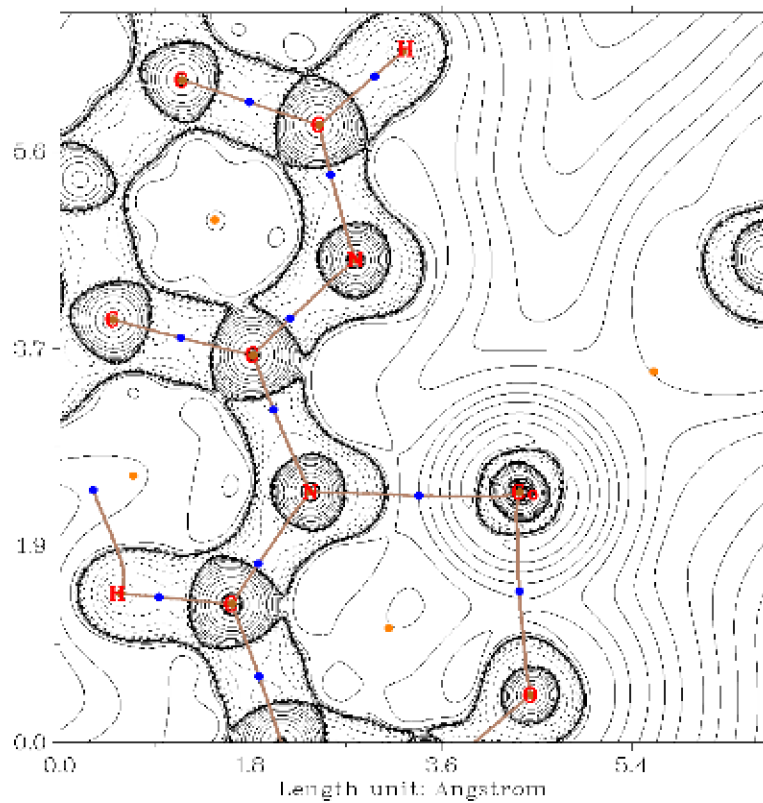




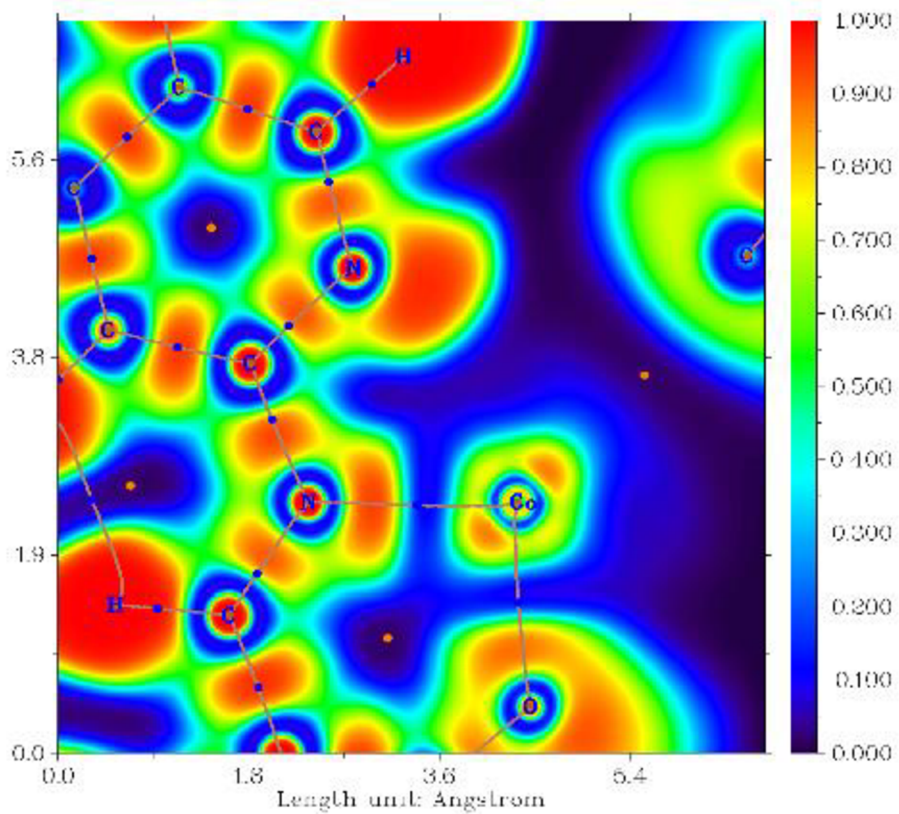
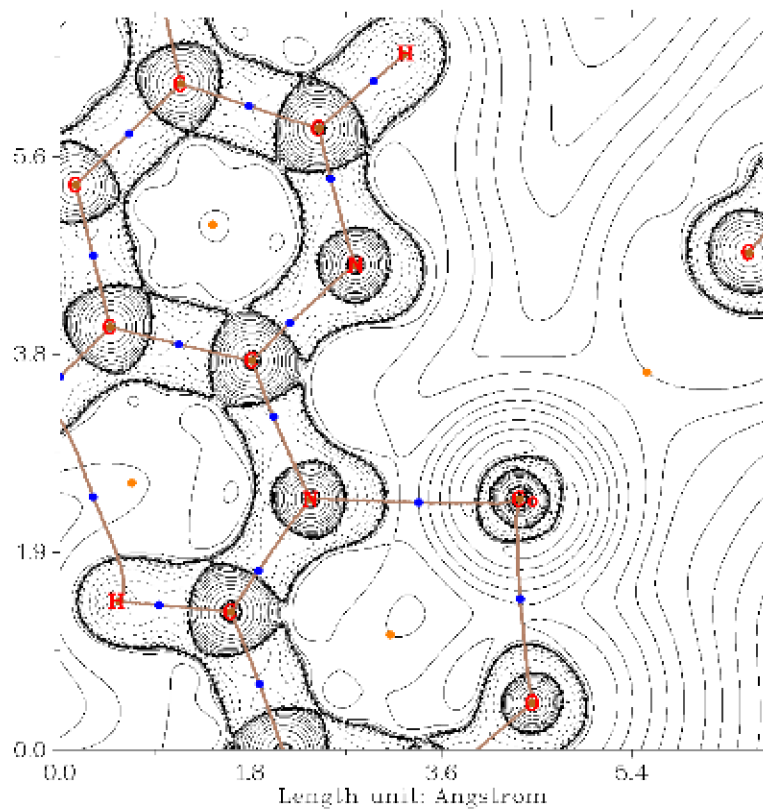
Příloha 50: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **1b**.



Příloha 51: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **1c**.

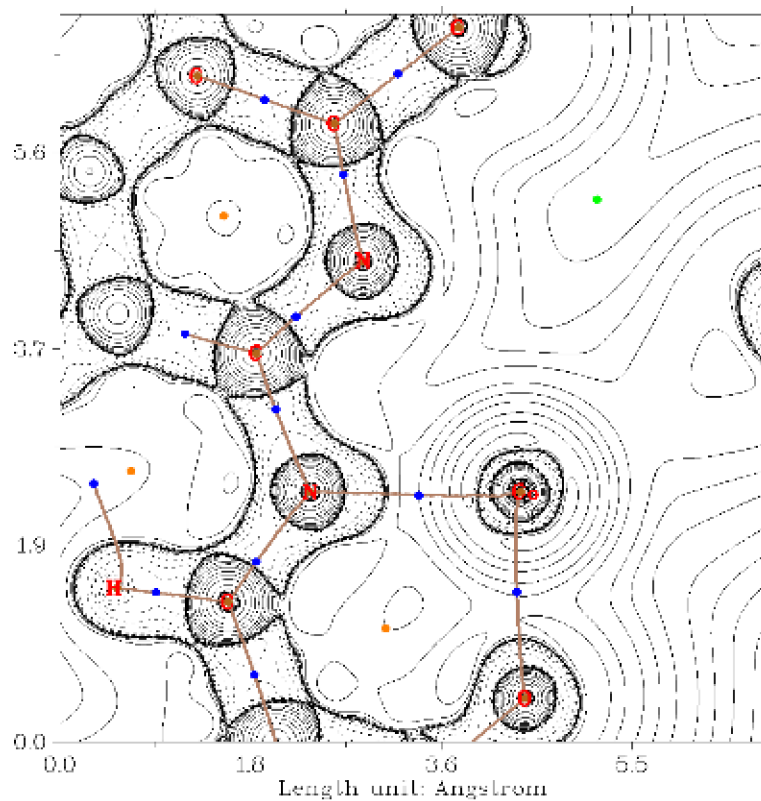
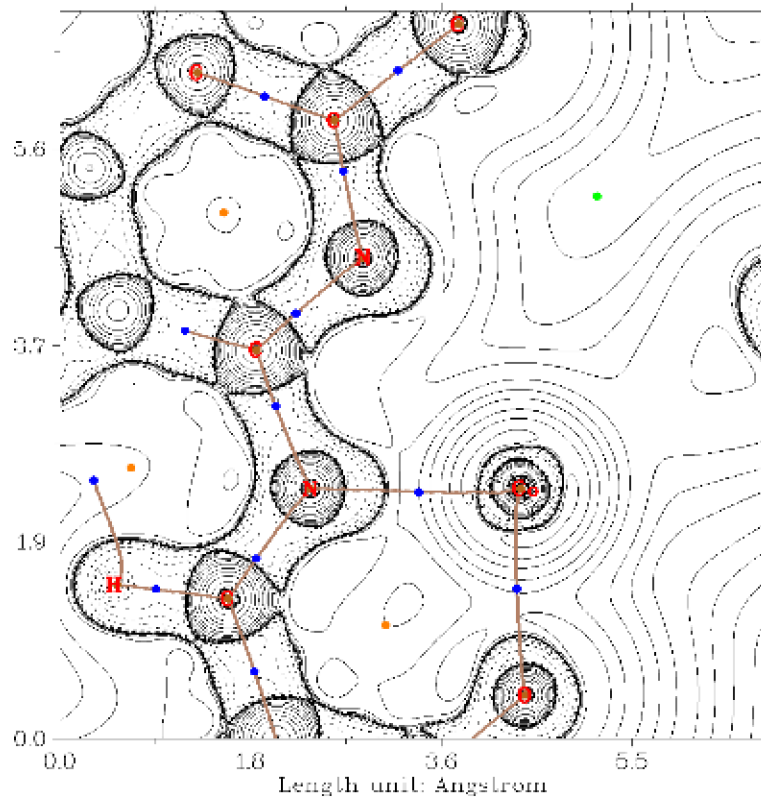


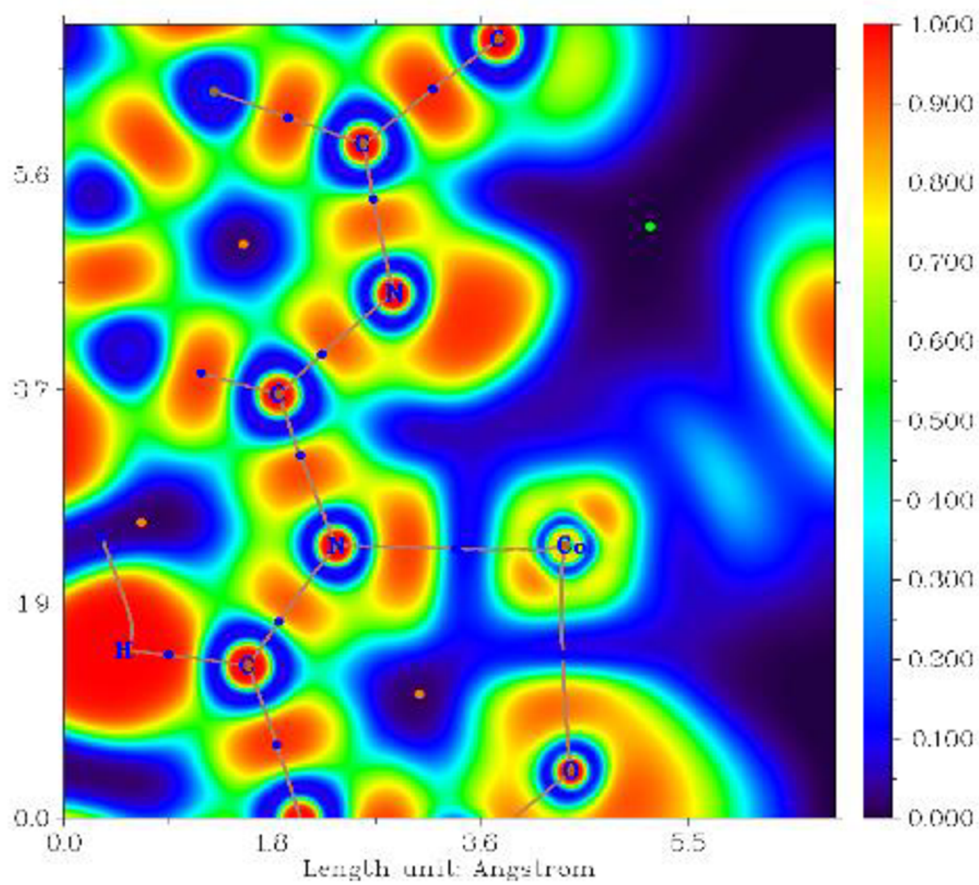
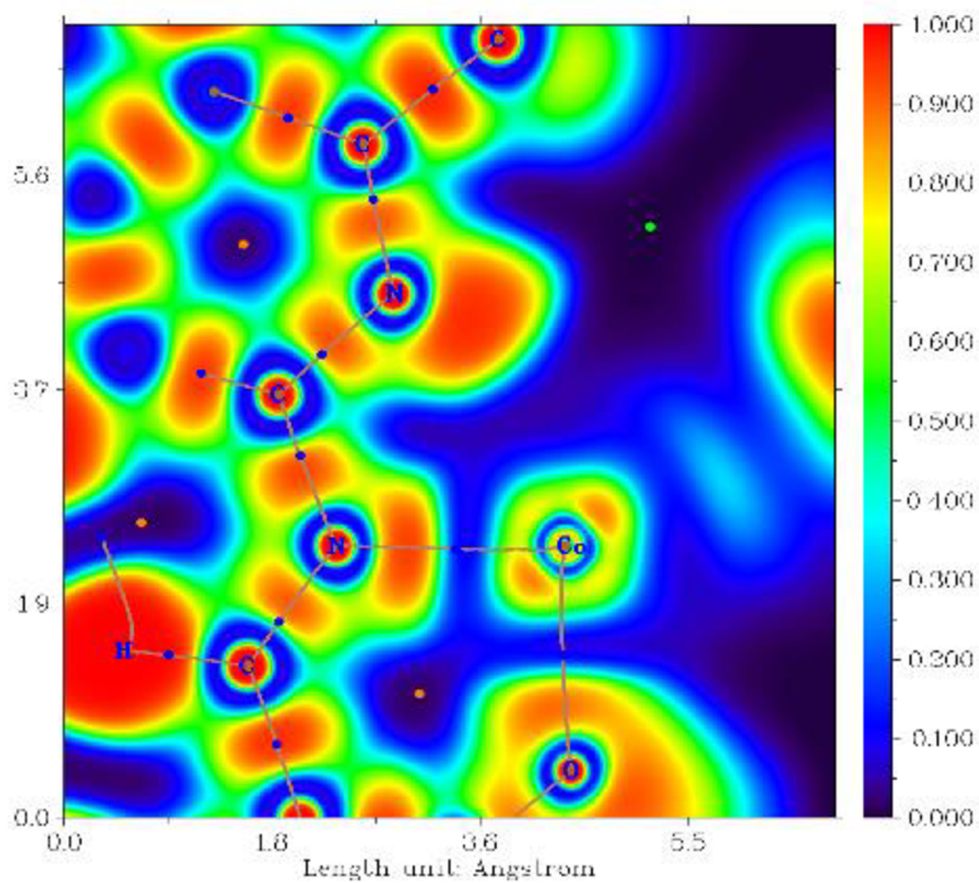
Příloha 52: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **1d**.



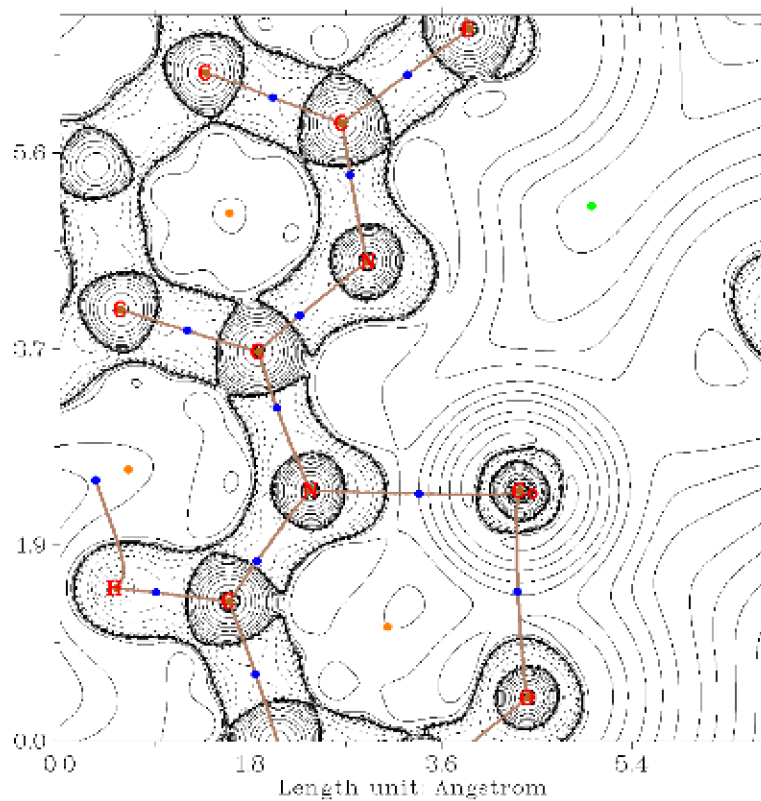
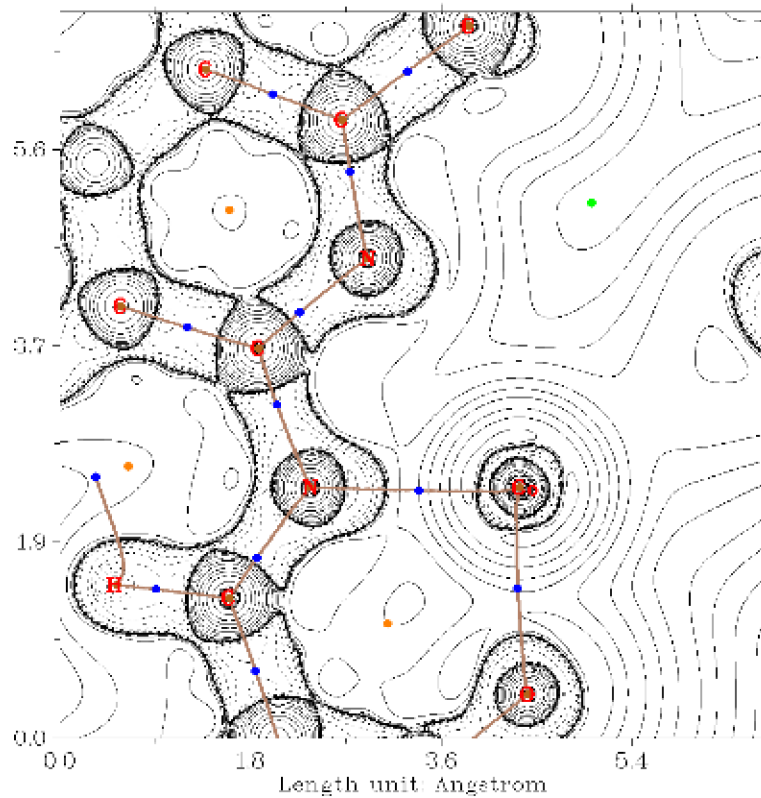


Příloha 53: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex 2a.

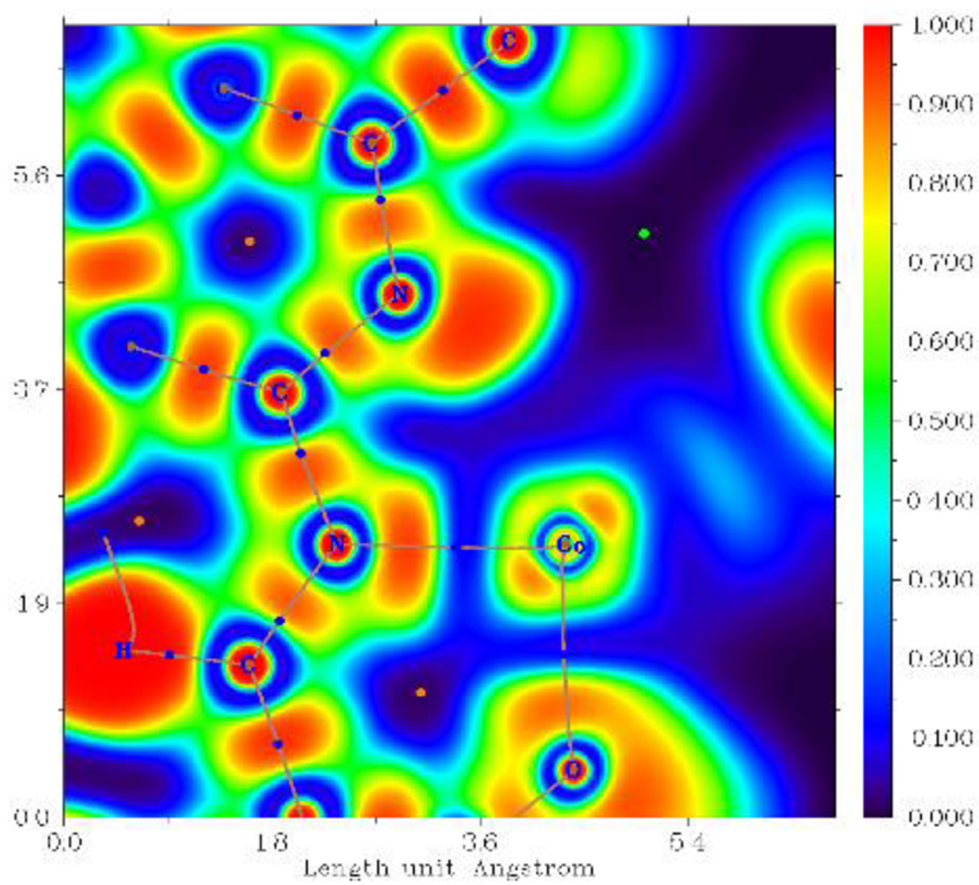
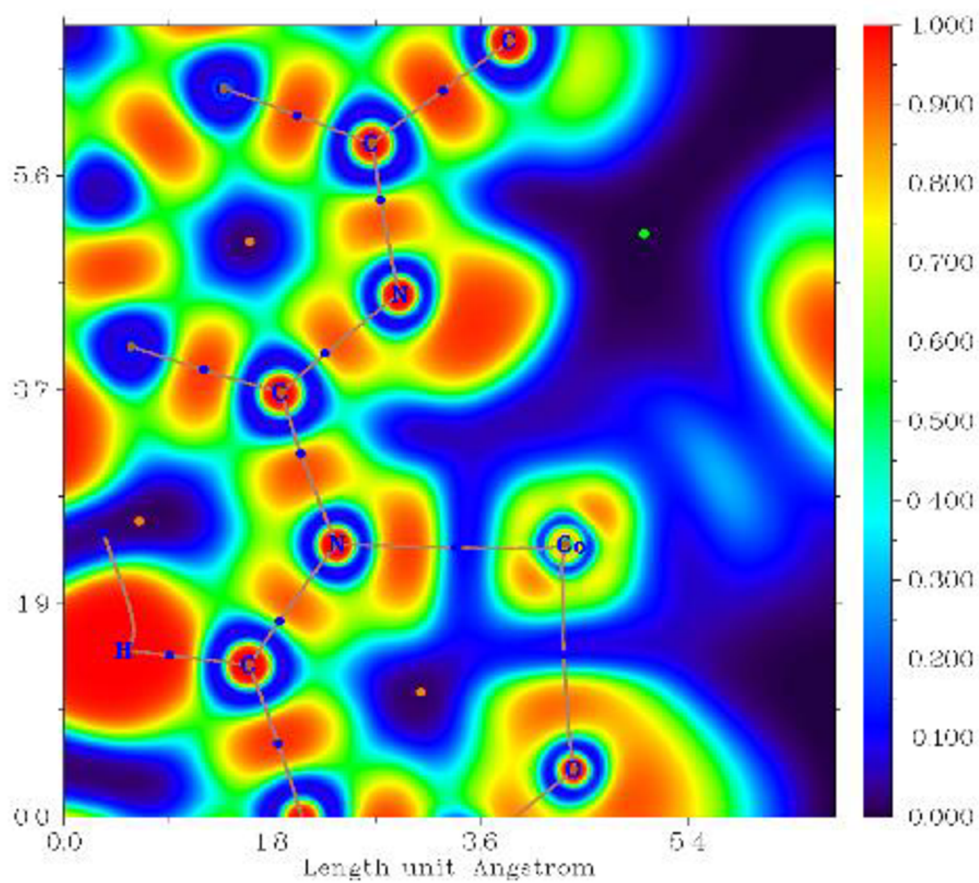




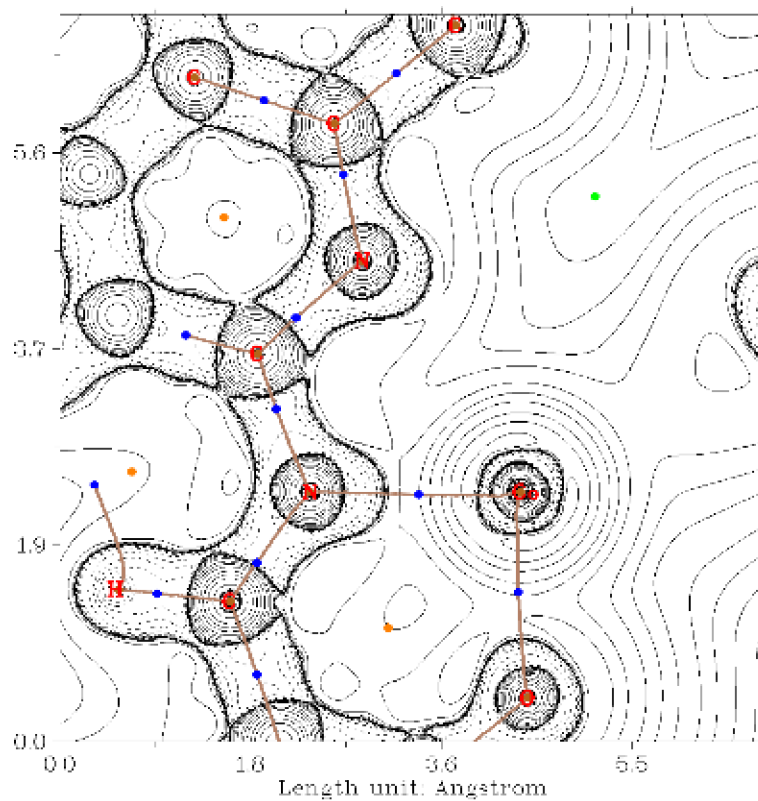
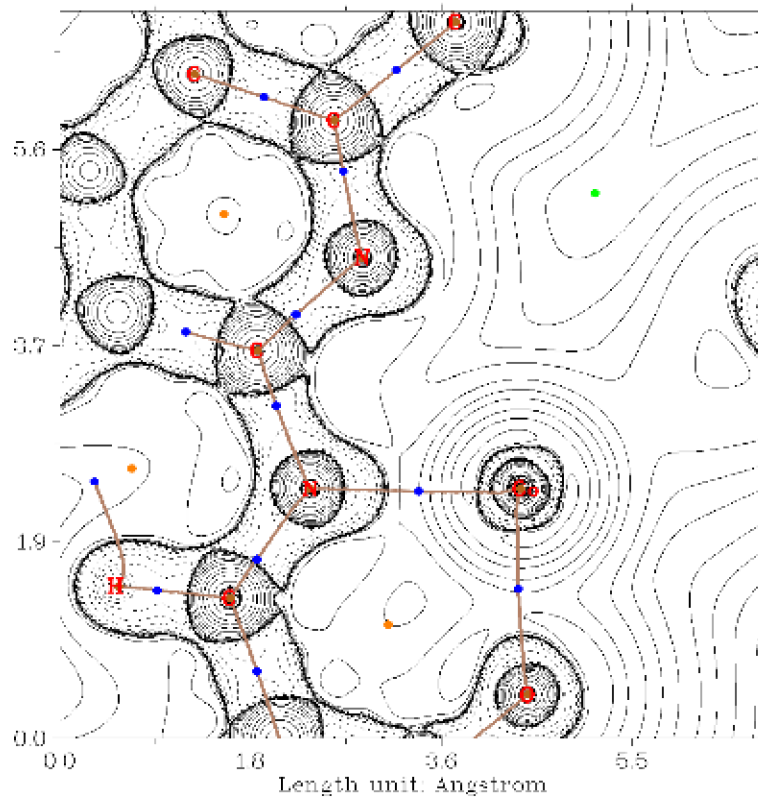
Příloha 54: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **2b**.

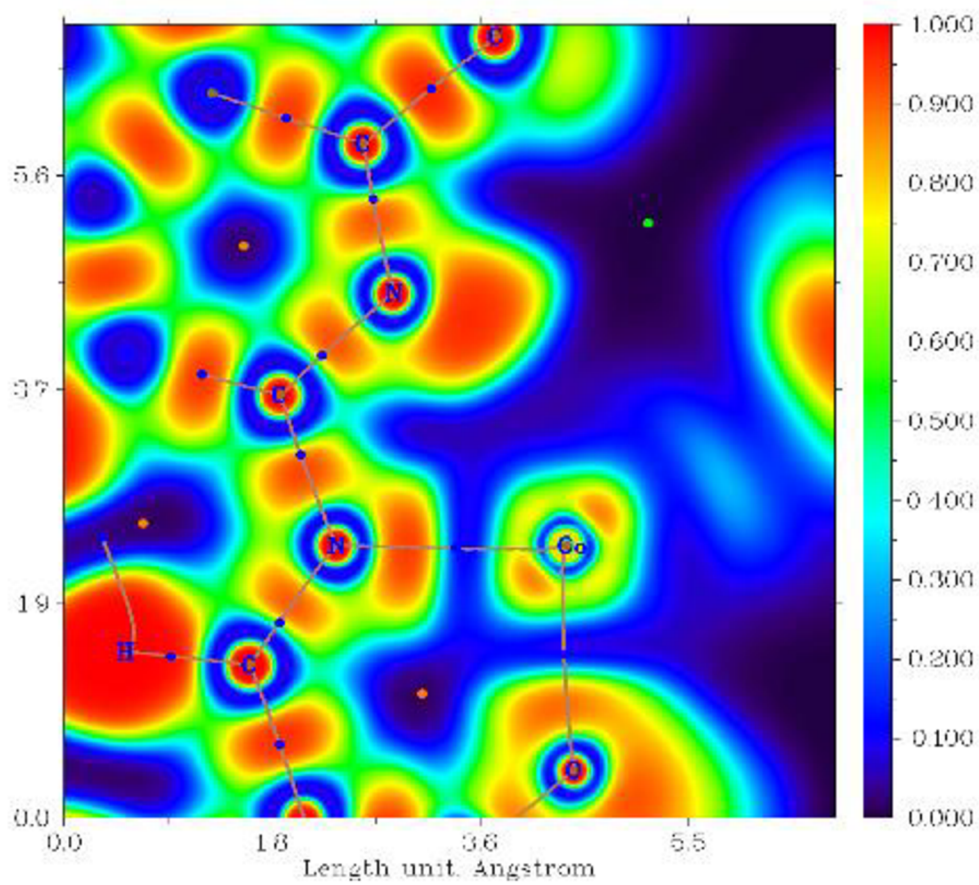
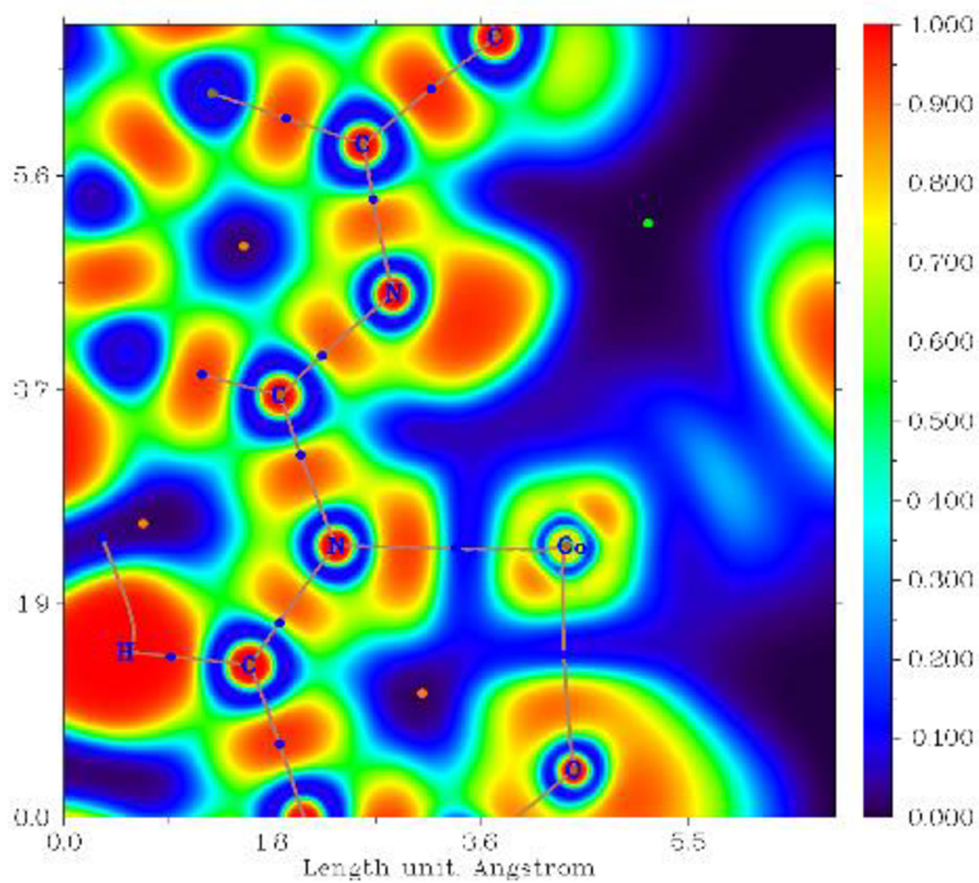






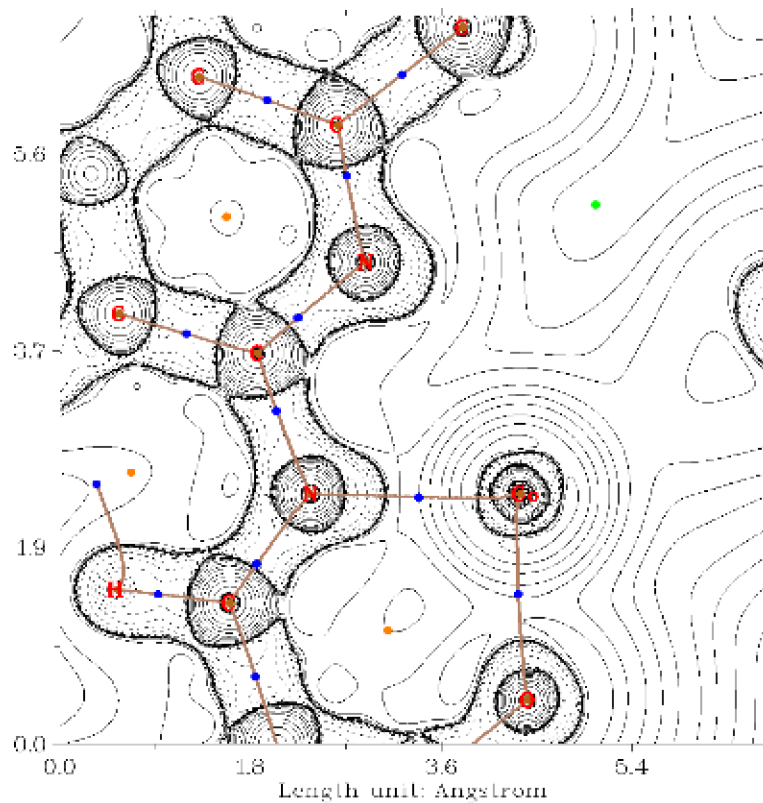
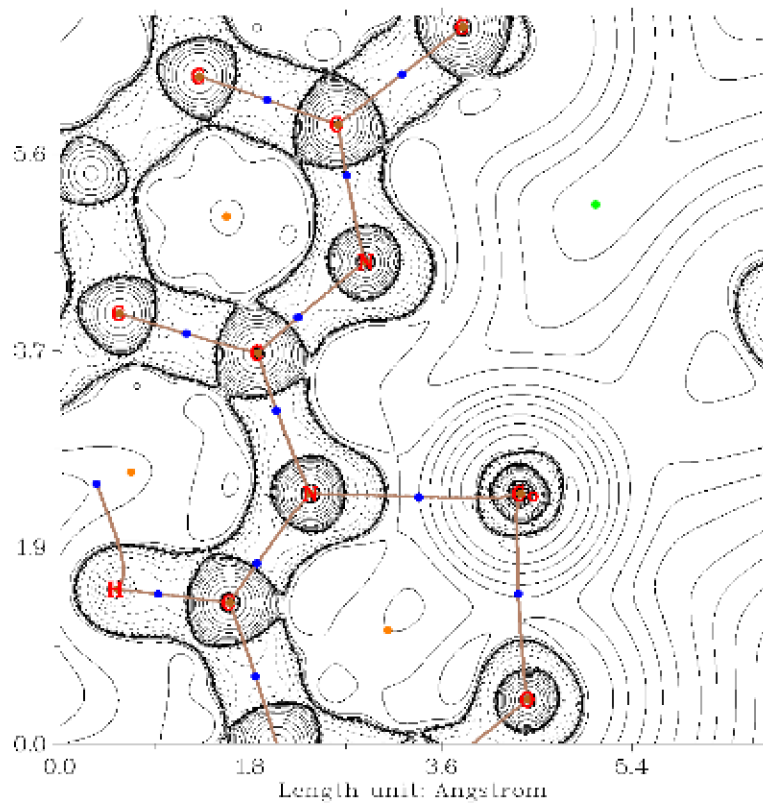
Příloha 55: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **2c**.

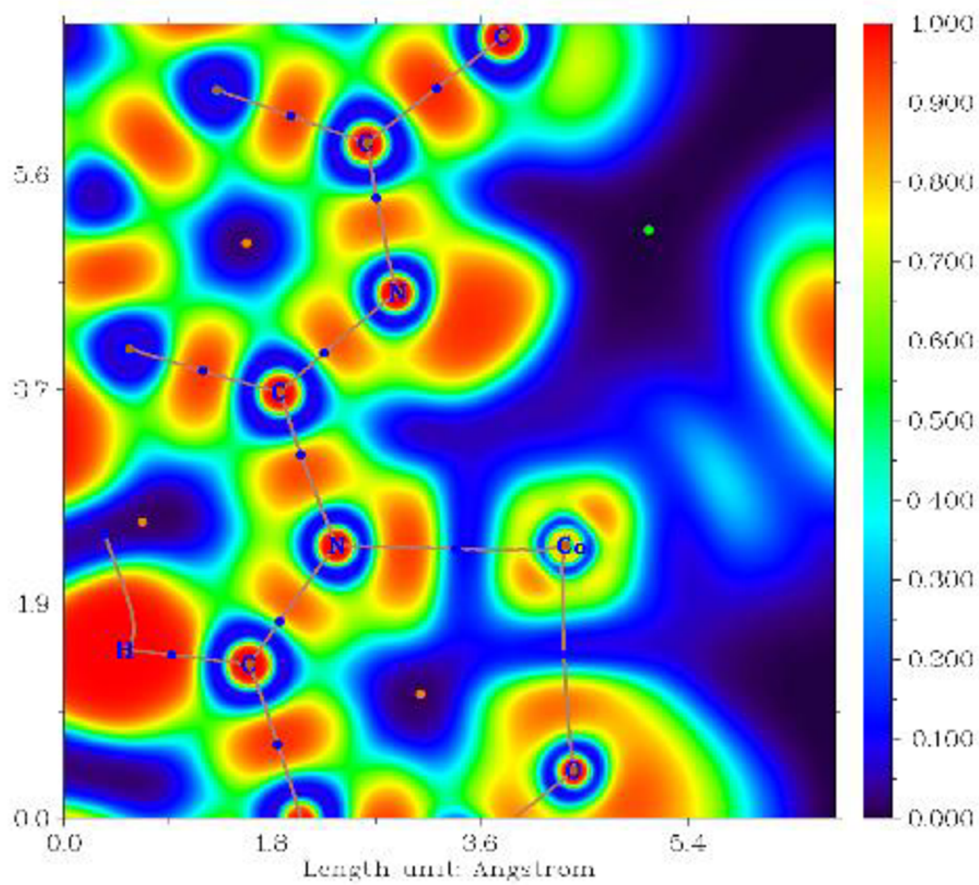
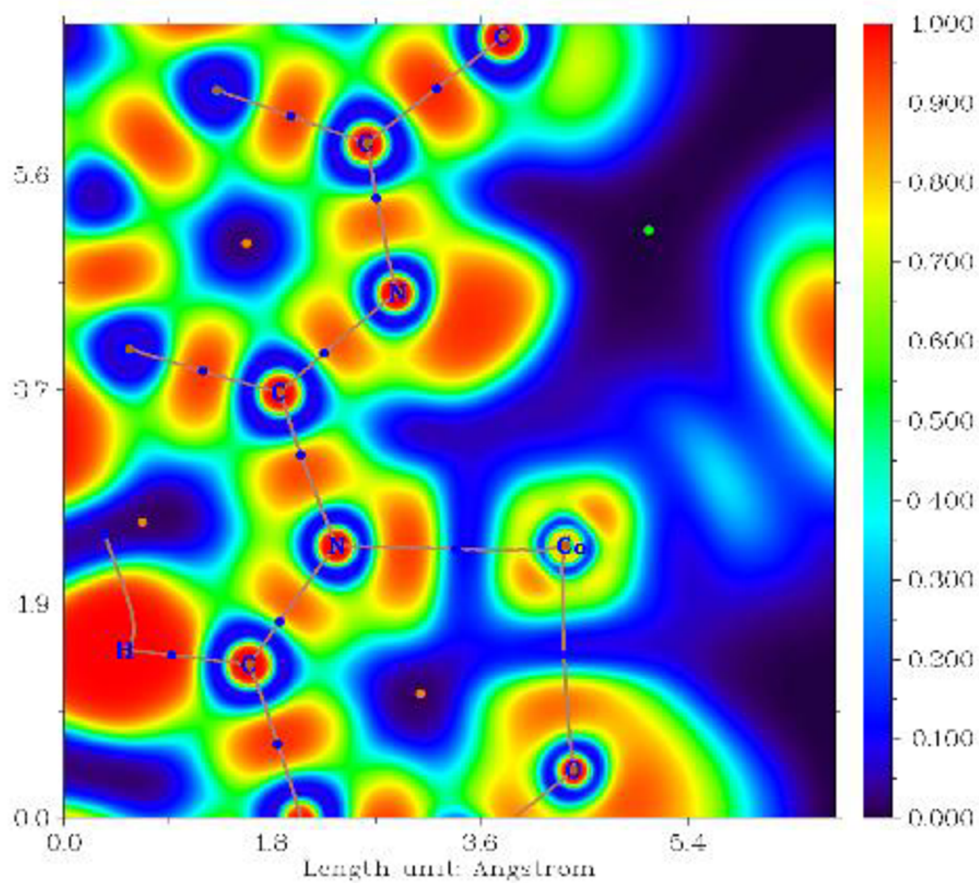






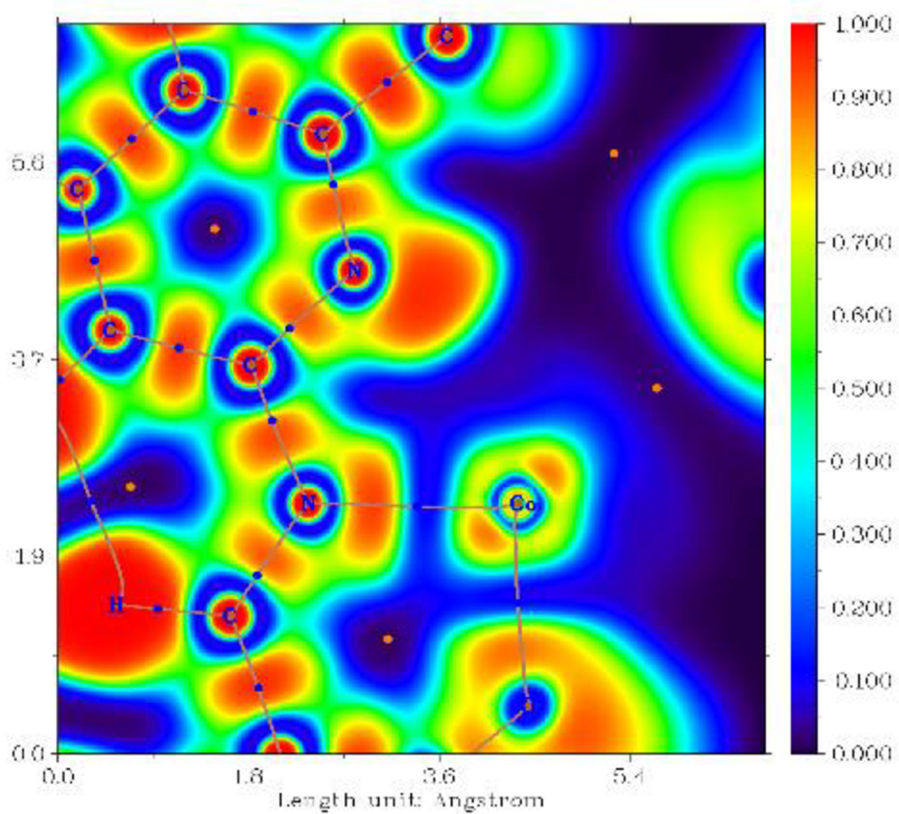
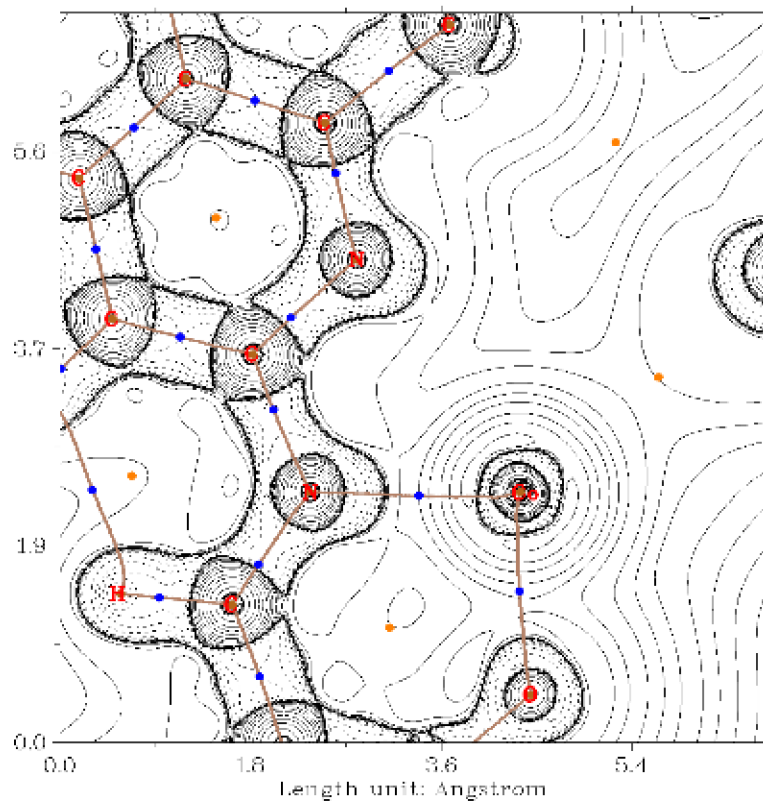
Příloha 56: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **2d**.



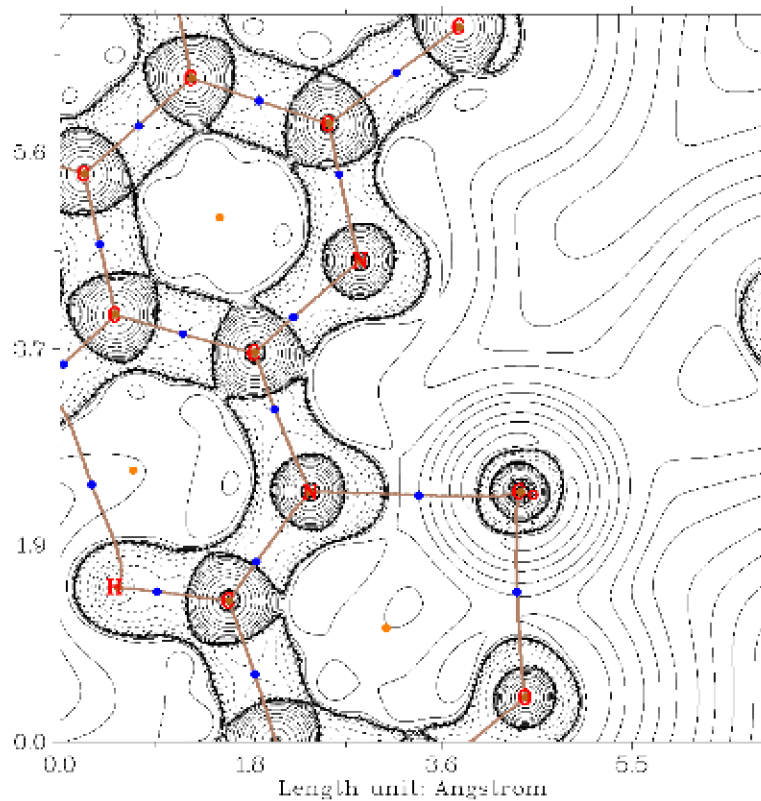
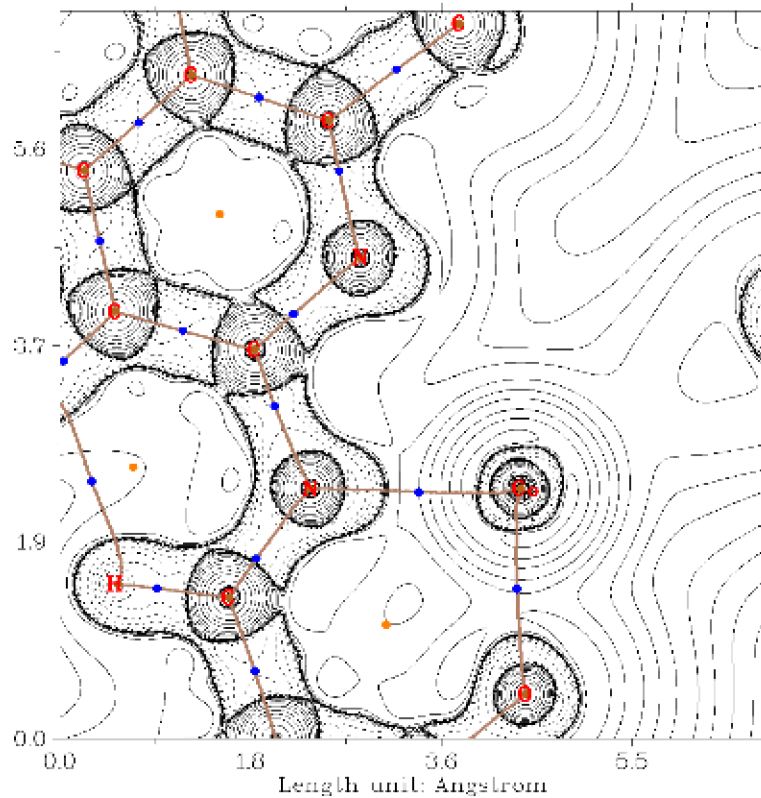


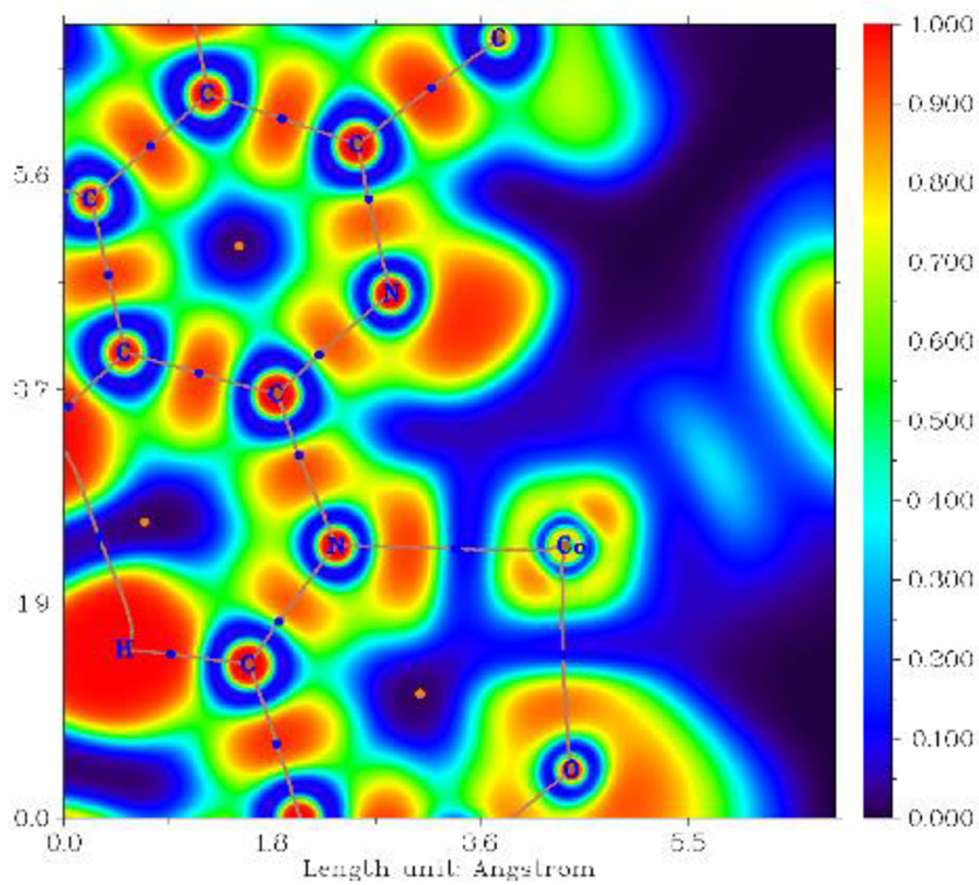
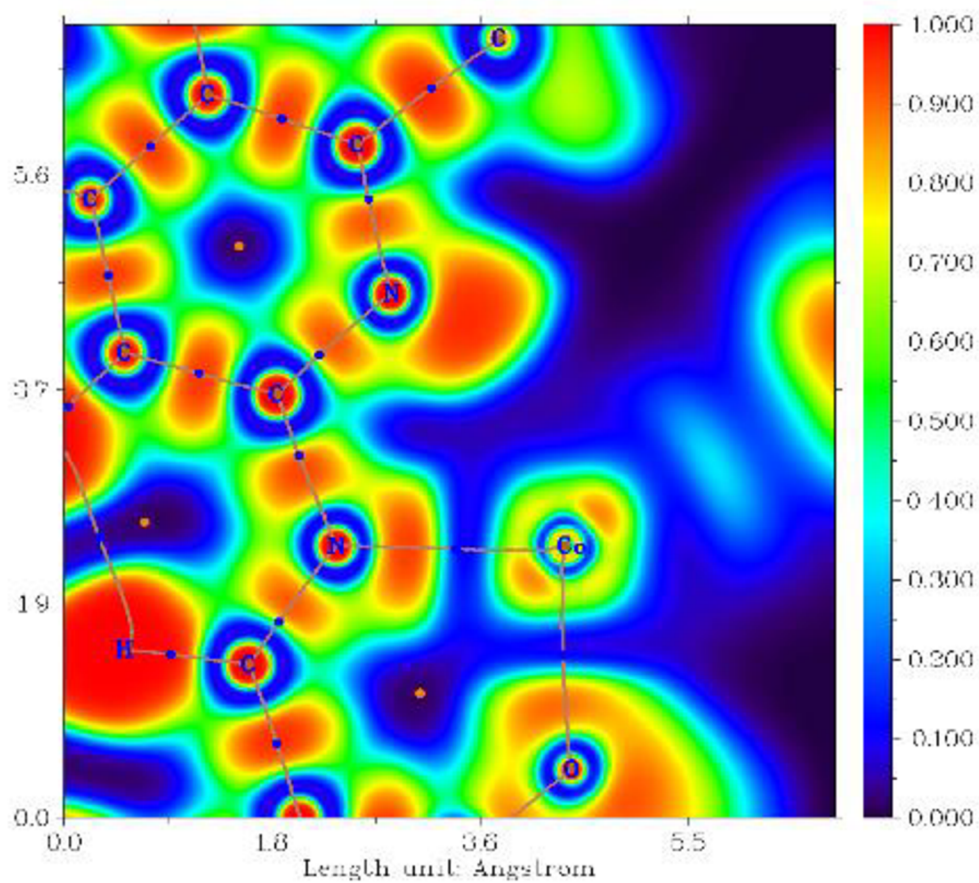


Příloha 57: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex 3a.



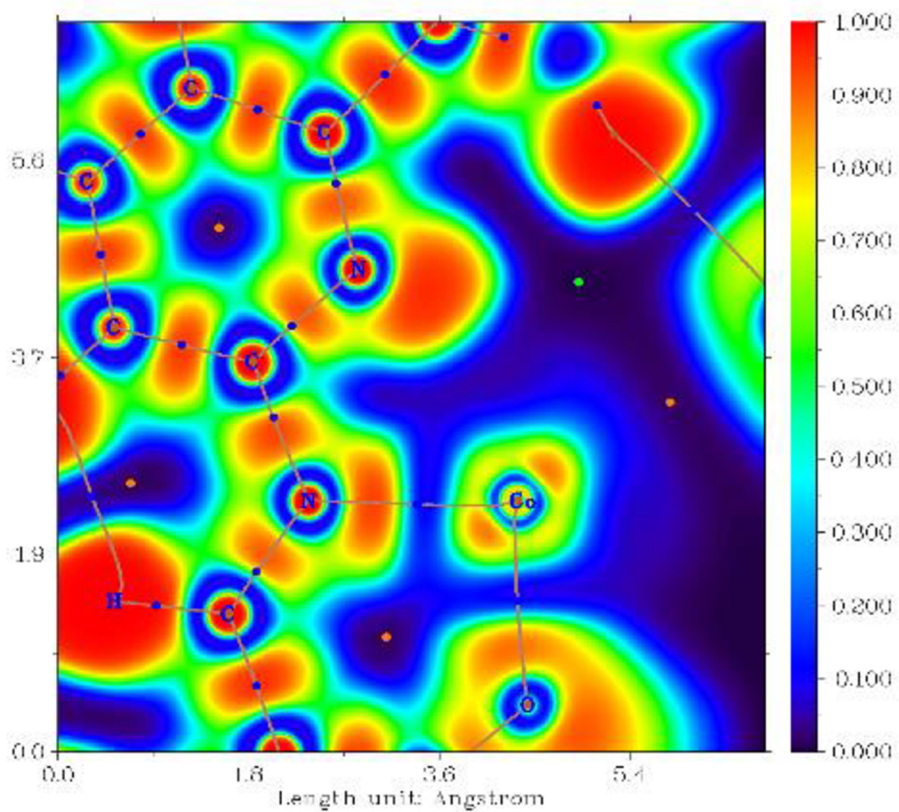
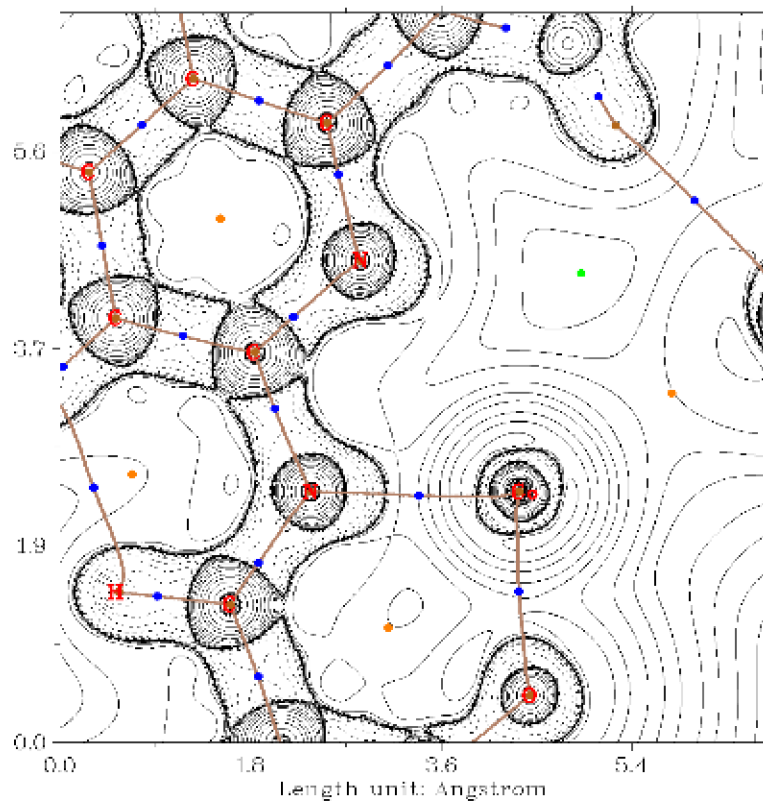
Příloha 58: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **3b**.



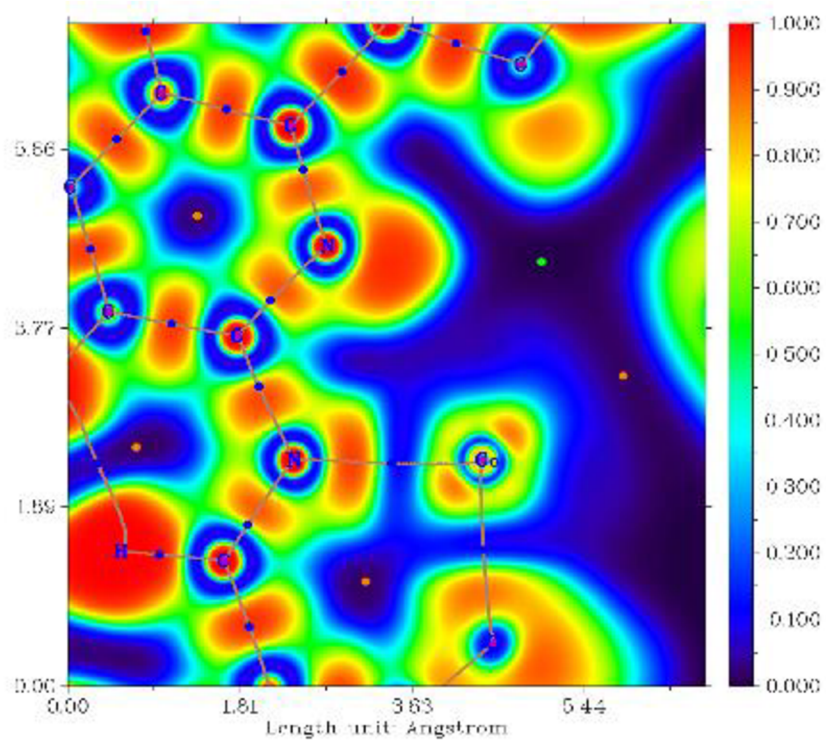
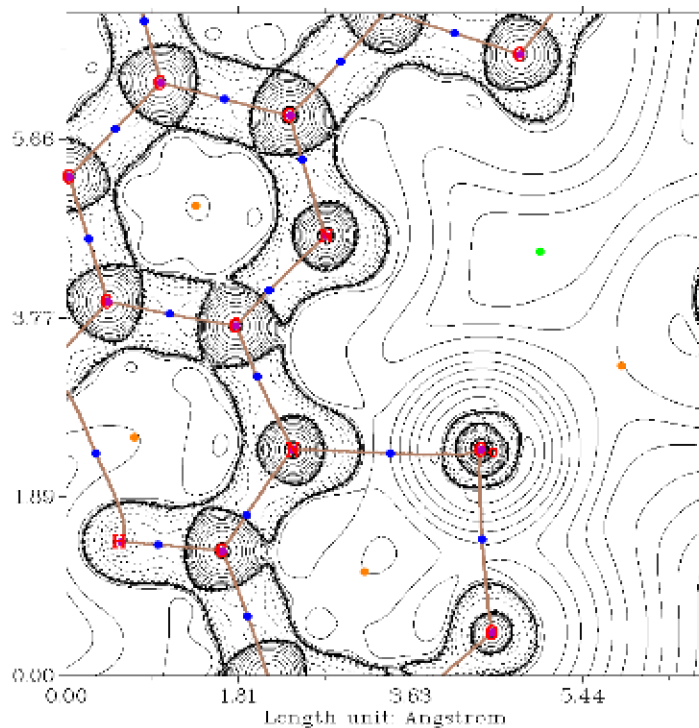




Příloha 59: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **3c**.



Příloha 60: Vyobrazení kritických bodů v molekule komplexu (nahore) a elektronové hustoty (ELF) (dole) pro komplex **3d**.



Příloha 61: Tabulka krystalografických parametrů pro všechny komplexy (a, b, c – hrany krystalické mřížky, hodnoty jsou uvedeny v Å;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – úhly v krystalické mřížce, hodnoty jsou uvedeny ve stupních; V – objem krystalické mřížky, hodnoty jsou uvedeny v Å<sup>3</sup>)

Komplex	Prostorová grupa	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
<b>1a</b>	C2/c	27,8081(5)	7,89050(12)	11,64691(18)	90	98,8224(17)	90	2526,01
<b>1b</b>	P-1	7,2666(3)	11,6590(4)	12,8675(3)	89,637(2)	89,165(3)	89,587(3)	1089,98
<b>1c</b>	P-1	7,32560(10)	11,7226(5)	13,3812(3)	87,379(2)	88,361(2)	89,976(2)	1147,44
<b>1d</b>	P-1	7,2592(2)	11,4974(3)	13,9325(4)	94,746(2)	91,332(2)	90,011(2)	1158,53
<b>2a</b>	P-bcn	22,4259(5)	8,5043(2)	11,6485(3)	90	90	90	2221,56
<b>2b</b>	P-bcn	24,2217(4)	8,4572(2)	11,6695(2)	90	90	90	2390,47
<b>2c</b>	I2/a	11,6911(6)	8,4195(6)	24,6958(12)	90	93,722(5)	90	2425,76
<b>2d</b>	I2/a	11,6476(2)	8,48463(17)	25,4988(4)	90	92,7544(17)	90	2517,02
<b>3a</b>	P-1	9,4335(6)	9,7525(5)	14,3409(9)	70,808(5)	85,057(5)	88,287(5)	1241,4
<b>3b</b>	P-bcn	23,2775(5)	9,6734(3)	11,9492(2)	90	90	90	2690,63
<b>3c</b>	P-1	9,4001(15)	10,0779(12)	15,0451(14)	78,785(9)	75,265(11)	87,966(11)	1351,93
<b>3d</b>	P-1	9,4961(6)	9,8614(5)	15,1891(7)	80,548(4)	74,347(5)	85,684(5)	1350,32

Příloha 62: Topologické a energetické vlastnosti vazeb vypočítané na (3,-1) kritických bodech;  $\nabla^2\rho(r)$  = Laplacián elektronové hustoty,  $h_e(r)$  = hustota celkové energie,  $V(r)$  = hustota potenciální energie,  $G(r)$  = hustota kinetické energie,  $E_{int}$  = energie vazby.

		Délka vazby [Å]	$\nabla^2\rho(r)$	$h_e(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$E_{int}$ [kcal/mol]	$ V(r) /G(r)$
1a	Co-N1	1,984(13)	0,41593	-0,02200	-0,14799	0,12599	46,25	1,17
	Co-O1	1,950(11)	0,47318	-0,01755	-0,15339	0,13584	47,93	1,13
1b	Co-N1	1,999(3)	0,40696	-0,02151	-0,14475	0,12325	45,23	1,17
	Co-O1	1,922(2)	0,51285	-0,02012	-0,16844	0,14833	52,64	1,14
1c	Co-N1	1,996(3)	0,43307	-0,02109	-0,14295	0,12186	44,67	1,17
	Co-O1	1,934(3)	0,49591	-0,01862	-0,16121	0,14259	50,38	1,13
1d	Co-N1	1,991(3)	0,40560	-0,02269	-0,14678	0,12409	45,87	1,18
	Co-O1	1,940(3)	0,47782	-0,01976	-0,15898	0,13922	49,68	1,14
2a	Co-N1	2,003(2)	0,39177	-0,02040	-0,13875	0,11835	43,36	1,17
	Co-O1	1,966(2)	0,44946	-0,01598	-0,14432	0,12834	45,10	1,12
2b	Co-N1	1,995(18)	0,40379	-0,02113	-0,14320	0,12207	44,75	1,17
	Co-O1	1,966(17)	0,44972	-0,01622	-0,14488	0,12865	45,28	1,13
2c	Co-N1	2,008(5)	0,38459	-0,02008	-0,13631	0,11623	42,60	1,17
	Co-O1	1,966(17)	0,44832	-0,01612	-0,14432	0,12820	45,10	1,13
2d	Co-N1	1,998(4)	0,38929	-0,02205	-0,14142	0,11937	44,19	1,18
	Co-O1	1,962(4)	0,44691	-0,01774	-0,14720	0,12946	46,00	1,14
3a	Co-N1	2,005(2)	0,39822	-0,02090	-0,14135	0,12045	44,17	1,17
	Co-O1	1,931(2)	0,50160	-0,01880	-0,16299	0,14420	50,93	1,13
3b	Co-N1	2,002(3)	0,39364	-0,02059	-0,13959	0,11900	43,62	1,17
	Co-O1	1,956(3)	0,46396	-0,01673	-0,14946	0,13272	46,71	1,13
3c	Co-N1	1,997(8)	0,41504	-0,02265	-0,14905	0,12640	46,58	1,18
	Co-O1	1,938(6)	0,49097	-0,01851	-0,15976	0,14125	49,93	1,13
3d	Co-N1	1,995(7)	0,39889	-0,02327	-0,14627	0,12299	45,71	1,19
	Co-O1	1,940(6)	0,48044	-0,01942	-0,15895	0,13953	49,67	1,14