

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**Fakulta přírodovědecká**

**Katedra analytické chemie**

**JEDNOJADERNÉ Co(II) KOMPLEXY  
S KOORDINAČNÍ GEOMETRIÍ NA POMEZÍ HEXA  
A HEPTAKOORDINACE: MAGNETICKÉ  
A STRUKTURNÍ VLASTNOSTI**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor práce: Ondřej František Fellner

Studijní obor: Chemie

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.

**Olomouc 2018**

Prohlašuji, že jsem tuto práci sepsal samostatně pod odborným dohledem svého školitele. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Vlastnoruční podpis

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a pomoc, doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D., Mgr. Pavlu Zoufalému za magnetická měření, zpracování magnetických dat a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat členům Katedry anorganické chemie a v neposlední řadě své rodině, přítelkyni, přátelům za podporu a vytvoření ideálních podmínek ke studiu.

Tato práce by nemohla vzniknout bez institucionální podpory Univerzity Palackého.

## Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou, strukturální a magnetickou charakterizací koordinačních sloučenin Co(II) na pomezí hexa a heptakoordinace. Byly studovány nové komplexní sloučeniny typu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$ , kde bq je N-donorový ligand 2,2'-bichinolin,  $\text{NO}_3^-$  je O-donorový nitrato ligand a solv je O-donorový alkoholový ligand použitého rozpouštědla a dále již známé  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , kde neo je neokuproin, a  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$ , kde bpy je 2,2'-bipyridin a ACN je N-donorový ligand acetonitril, u kterého byl připraven nový polymorf. Všechny připravené látky byly charakterizovány pomocí elementární a strukturální analýzy. Dále u šesti nově připravených struktur  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  byla provedena magnetická měření a tři z nich jsou polem indukované jednomolekulové magnety.

**Klíčová slova:** magnetismus, jednomolekulové magnety, kobalt

## Abstract

This bachelor thesis deals with preparation, structural and magnetic characterization of coordination complexes Co(II) with coordination number on the border between six and seven. New coordination complexes with general formula  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$ , where bq is 2,2'-biquinoline,  $\text{NO}_3^-$  is O-donor nitrato ligand and solv is O-donor ligand of used alcohol solvent were studied. Furthermore, we performed a study of known coordination complexes with general formula  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , where neo is neocuproin and  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$ , where bpy is 2,2'-bipyridine and ACN is N-donor ligand acetonitrile, which was prepared as a new polymorph. All of the prepared coordination complexes were characterized by elementary analysis and single-crystal or powder X-ray diffraction. Moreover, six prepared compounds  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  were analyzed and measured by DC and AC magnetometry. Three of these compounds exhibit field-induced single molecule magnet behaviour.

**Key words:** magnetism, single-molecule magnets, cobalt

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	1
1.1. Cíle práce .....	1
<b>2. Teoretická část</b> .....	3
2.1. Koordinační sloučeniny .....	3
2.2. Magnetismus .....	6
2.3. Magnetické materiály .....	7
2.3.1. Diamagnetika .....	7
2.3.2. Paramagnetika .....	7
2.4. Molekulový magnetismus .....	10
2.4.2. Jednomolekulové magnety .....	11
2.4.3. Jednoiontové magnety .....	14
2.4.4. Kobalt (II) .....	14
2.4.5. Jednoiontové magnety Co(II) .....	15
2.4.6. Hexakoordinované Co(II) SIMs .....	17
2.4.7. Heptakoordinované Co(II) SIMs .....	21
<b>3. Instrumentace</b> .....	23
3.1. Rentgenová difrakční analýza .....	23
3.2. SQUID magnetometrie .....	23
<b>4. Experimentální část</b> .....	25
4.1. Motivace .....	25
4.2. Syntéza již publikovaných sloučenin .....	26
4.3. Syntéza [Co(bq)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (solv)] .....	27
<b>5. Výsledky a diskuze</b> .....	29
5.1. Strukturní charakteristika sloučenin z krystalografické databáze .....	29
5.2. Strukturní charakteristika [Co(bq)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (solv)] .....	30
5.3. Magnetické vlastnosti [Co(bq)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (solv)] .....	34
5.3.1. DC měření .....	34
5.3.2. AC měření .....	37
5.3.3. Magneto-strukturní vztah látek [Co(bq)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (solv)] .....	39
<b>6. Závěr</b> .....	40
<b>Použitá literatura</b> .....	41
<b>Přílohy</b> .....	46

# Seznam použitých zkratek a symbolů

*SMM* – **S**ingle **M**olecule **M**agnet (Jednomolekulový magnet)

*CFT* – **C**ystal **F**ield **T**heory (Teorie krystalového pole)

*CFSE* – **C**ystal **F**ield **S**tabilization **E**nergy (Stabilizační energie krystalového pole)

$\mu_{eff}$  – Efektivní magnetický moment

$\mu_B$  – Bohrov magneton ( $9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )

$g_j$  – Gyromagnetický faktor

$J$  – Celkový moment hybnosti

$S$  – Spinový moment hybnosti

$L$  – Orbitální moment hybnosti

$\vec{M}$  – Magnetizace

$\mu$  – Permeabilita

$B$  – Magnetická indukce

$H$  – Intenzita magnetického pole

$\chi$  – Magnetická susceptibilita

$\chi_{dia}$  – Magnetická susceptibilita diamagnetických látek

$\chi_{para}$  – Magnetická susceptibilita paramagnetických látek

$T_C$  – Curieho teplota

$M_r$  – Remanentní magnetizace

$U_{eff}$  – Energetická bariéra

*ZFS* – **Z**ero-**F**ield **S**plitting (Štěpení v nulovém poli)

$D$  – Axiální parametr magnetické anizotropie

$E$  – Rhombický parametr magnetické anizotropie

$\hat{H}$  – Spinový Hamiltonián

$\hat{S}$  – Operátor velikosti spinu

AC – Alternating Current (Střídavý proud)

$\chi_M'$  – Reálná složka magnetické susceptibility

$\chi_M''$  – Imaginární složka magnetické susceptibility

$\omega$  – Úhlová frekvence

$f$  – Frekvence

$\tau$  – Relaxační čas

$\tau_A$  – Addisonův parametr

# 1. Úvod

V posledních letech byl zaznamenán velký rozvoj výzkumu molekulárních magnetických materiálů. Jedná se o látky s vlastnostmi příbuznými klasickým magnetům založeným na anorganických materiálech s magnetickým uspořádáním jako jsou kovy – například železo, nebo oxidy železa – magnetit.<sup>1</sup>

Téma molekulárního magnetismu je zajímavé zejména kvůli tomu, že magnetické materiály zastupují významné místo v našem každodenním životě; v elektromechanických a elektrických zařízeních, jako jsou například informační a komunikační technologie. Do těchto zařízení se tradičně používají vzácné intermetalické fáze jako  $\text{SmCo}_5$  a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , které mj. patří mezi nejsilnější dosud známé magnety.<sup>2</sup>

Možnou alternativu ke klasickým magnetickým materiálům by mohly tvořit jednomolekulové magnety (zkráceně SMM z anglického Single Molecule Magnet). Jejich magnetismus totiž není založen na magnetických doménách, které jsou nositeli informace. U SMM by ale k přenosu informace stačí jediná molekula. Kvůli této vlastnosti by mohlo být možné v budoucnu získat vysokokapacitní paměťové jednotky.<sup>3</sup> Tyto látky by také mohly mít využití v technologii kvantových počítačů, protože bylo zjištěno, že některé SMM dokážou vykazovat kvantovou koherenci s dlouhými relaxačními časy (stovky  $\mu\text{s}$ ) i při vysokých teplotách.<sup>4</sup>

## 1.1. Cíle práce

Cílem této práce bylo:

- 1.) Vypracovat literární rešerši týkající jednomolekulového magnetismu u hexa a hepta koordinovaných komplexů kobaltu (II) s jedním paramagnetickým kovovým centrem
- 2.) Připravit kobaltnaté komplexy o složení  $[\text{Co}(\text{L})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  s bidentátními heterocyklickými (L) ligandy (např. fenantrolin, 2,2'-bipyridín), kde solv je molekula koordinovaného rozpouštědla (např.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



- 3.) Podílet se na charakterizaci připravených sloučenin dostupnými analytickými metodami, měření a analýze 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 zpracovat formou bakalářské práce. Rozsah práce: 30-40 stran.

## 2. Teoretická část

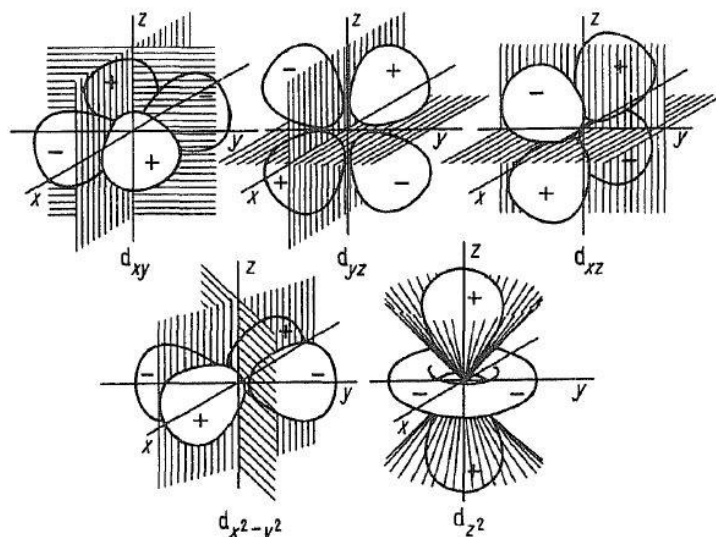
### 2.1. Koordinační sloučeniny

Termín koordinační sloučeniny byl zaveden v 19. století. V minulosti se tyto látky nazývaly také nadmolekulární nebo komplexní (přičemž tento pojem se používá dodnes), protože vše nasvědčovalo tomu, že se jedná o sloučeniny dvou nebo více jednoduchých látek. K počátkům koordinační chemie neodmyslitelně patří Alfred Werner. On a jeho spolupracovníci totiž přišli s první teorií koordinačních sloučenin. Zavedli pojem tzv. vedlejších valencí, který měl nahrazovat tehdejší představu o úplném vysycení valenčních sil atomu vazbou s takovým počtem částic, který odpovídá jeho tzv. mocenství. Tato teorie se ale ukázala jako nesprávná. Umožnila však velký pokrok v charakterizaci koordinačních sloučenin.<sup>5</sup>

Komplexní sloučenina vzniká interakcí centrálního atomu (iontu) s tzv. ligandy, které obsahují volné elektronové páry. Centrální atom je akceptorem (příjemcem) elektronů a ligand je jejich donorem (dárce). Tato vazba se proto nazývá donor-akceptorová nebo také koordinačně kovalentní vazba. V komplexních sloučeninách platí, že počet těchto vazeb musí být větší, než je hodnota oxidačního čísla centrálního atomu. Počet ligandů navázaných na centrální atom udává tzv. koordinační číslo. Toto uspořádání ligandů přímo navázaných na centrální atom a centrálního atomu nazýváme koordinační sférou.<sup>6</sup>

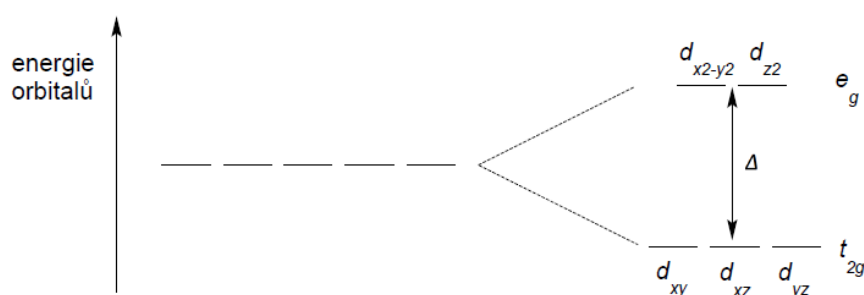
Koordinační vazbu popisuje teorie ligandového pole, která je obecnější modifikací teorie krystalového pole (CFT z anglického Crystal Field Theory). Teorie krystalového pole vychází z čistě elektrostatického vztahu mezi záporně nabitými ligandy a kladně nabitými centrálními atomy. Předpokládá tedy, že tato vazba je iontového charakteru. Tento nedostatek modifikuje teorie ligandového pole, která bere v úvahu kovalentní charakter koordinační vazby.<sup>7</sup>

Důsledkem záporně nabitých ligandů je energetické štěpení degenerovaných d-orbitalů. (Obr. 1) Tyto orbitály dělíme na orbitály osové neboli axiální  $d_{z^2}$  a  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) a neosové neboli neaxiální  $d_{xy}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ).



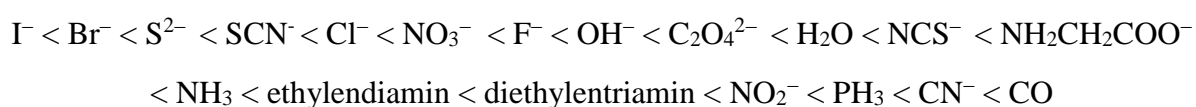
Obrázek 1: Grafické znázornění d-orbitalů; obrázek převzatý z literatury<sup>5</sup>

Například v oktaedrickém komplexu  $ML_6$  je centrální atom obklopen šesti ligandy, které jsou ve směru os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Záporný náboj ligandů interaguje s elektrony v orbitalech centrálního atomu, což vede ke změně energie orbitalů a ta má za následek změnu degenerace. Energie axiálních orbitalů ( $e_g$ ) se zvýší, protože jsou blíže záporným nábojům, zatímco energie neaxiální orbitalů ( $t_{2g}$ ) se sníží. Míru rozštěpení orbitalů udává parametr krystalového pole  $\Delta$ . Tato veličina definuje sílu krystalového pole, která závisí především na typu ligandu, povaze centrálního atomu a jeho oxidačním stavu.

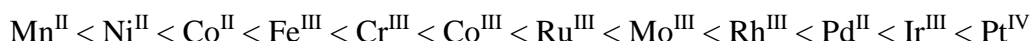


Obrázek 2: Schéma štěpení d-orbitalů oktaedrického komplexu

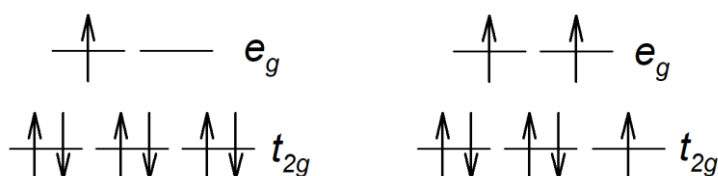
Ligandy se řadí dle štěpení d-orbitalů do tzv. spektrochemické řady (též Fajansova – Tsuchidova), kde jsou seřazeny podle rostoucí velikosti  $\Delta$ :<sup>8</sup>



U centrálních atomů vznikla také tzv. spektrochemická řada centrálních iontů, u které platí, že zvýšení náboje středového atomu zvětšuje  $\Delta$ :



Při obsazování d-orbitalů u Co(II) v oktaedrickém krystalovém poli, kdy je základní stav iontu  $d^7$ , jsou možná dvě uspořádání. V jednom případě jsou plně obsazeny dva orbitály a tři orbitály po jednom elektronu, konfigurace je tedy  $t_{2g}^5 e_g^2$ , kterou nazýváme vysokospinová konfigurace ( $S = 3/2$ ). Ve druhém případě je konfigurace  $t_{2g}^6 e_g^1$ , ve které jsou plně obsazeny  $t_{2g}$  orbitály a v  $e_g$  je jeden nepárový elektron. Tato konfigurace se nazývá nízkospinová ( $S = 1/2$ ).



Obrázek 3: Znázornění vysokospinového (vpravo) a nízkospinového (vlevo) uspořádání při štěpení d-orbitalů Co(II) v oktaedrickém krystalovém poli

Vznik dané konfigurace závisí na tom, která bude energeticky výhodnější – bude mít nižší energii. O tom rozhodují dva parametry. Prvním je párovací energie  $E_p$ , což je energie vzájemného odpuzování dvou elektronů v jednom orbitalu. Druhým parametrem je stabilizační energie krystalového pole  $E_{CFS}$  (CSFE z anglického Crystal Field Stabilization Energy). Jedná se o energii, která je potřeba dodat, aby byl elektron umístěn do orbitalu  $e_g$ .

Nerovnost mezi těmito dvěma parametry pak vede ke vzniku jedné z výše zmíněných konfigurací. Vysokospinová konfigurace vzniká, když  $E_{CFS} < E_p$  a nízkospinová konfigurace vzniká když  $E_{CFS} > E_p$ . Vysokospinové uspořádání je tvořeno ligandy, které jsou ve spektrochemické řadě vlevo a vytvářejí slabé krystalové pole (např. halogenidy). Zatímco vysokospinové uspořádání je tvořeno ligandy z pravé části spektrofotometrické řady, které vytvářejí silné krystalové pole (např. CO).

Teorie krystalového pole vysvětluje strukturu, magnetické a elektronové vlastnosti komplexů. Objasňuje rozdílné magnetické chování vysokospinových a nízkospinových uspořádání na základě postavení daných ligandů ve spektrochemické řadě. Nevysvětluje však umístění ligandů v této řadě.<sup>9</sup>

## 2.2. Magnetismus

Magnetismus je fyzikální jev, který se projevuje magnetickým polem. To vzniká pohybem nenulového elektrického náboje a silově působí na okolní částice s nenulovým magnetickým momentem. Pohyb nenulového elektrického náboje může být způsoben například elektrickým proudem ve vodiči v případě makroskopického popisu nebo pohybem elektronů v atomovém orbitalu v případě mikroskopického popisu.

V této práci se budeme zabývat popisem mikroskopickým. Zde jsou magnetické vlastnosti popisovány pohybem nabitých nábojů, které udávají magnetický moment  $\vec{m}$  [ $\text{Am}^2$ ]. Výsledný magnetický moment částice se skládá z příspěvku jednotlivých částic. Magnetický moment nabývá nulové hodnoty v případě, že částice má jen párové elektrony. Pokud však má nepárové elektrony, tak nabývá nenulových hodnot.<sup>10</sup>

K popisu magnetických vlastností látek (například k popisu počtu nepárových elektronů nebo oxidačního čísla) slouží efektivní magnetický moment  $\mu_{eff}$  ( $\mu_{eff}/\mu_B$  je bezrozměrné) který je dán vztahem

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

kde  $g_j$  je gyromagnetický faktor

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

a je celkový moment hybnosti, jenž je definován součtem spinového ( $S$ ) a orbitálního ( $L$ ) momentu hybnosti

$$J = S + L \quad (3)$$

V souvislosti s magnetickým momentem se zavádí pojem magnetizace  $\vec{M}$ . Je to magnetický moment na jednotku množství látky – objem [ $\text{Am}^{-1}$ ], hmotnost [ $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ ] či látkové množství [ $\text{Am}^2\text{mol}^{-1}$ ]. Vztah pro objemovou magnetizaci

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (4)$$

Vliv materiálu na účinky magnetického pole popisuje permeabilita  $\mu$  [ $\text{Hm}^{-1}$ ], která je charakterizována vztahem

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (5)$$

kde  $B$  [T] je magnetická indukce a  $H$  [ $\text{Am}^{-1}$ ] je intenzita magnetického pole.

Magnetická susceptibilita  $\chi$  (magnetická vnímavost) popisuje změnu magnetizace při změně magnetického pole<sup>11</sup>

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

## 2.3. Magnetické materiály

Látky se dělí na dvě základní skupiny podle jejich chování v nehomogenním magnetickém poli – paramagnetické a diamagnetické látky.

### 2.3.1. Diamagnetika

Diamagnetické látky mají spárované elektrony ve valenční vrstvě, což vede k tomu, že jejich spinové a orbitální momenty hybnosti jsou zcela vykompenzovány a výsledný magnetický moment mikročastic je tedy nulový. Vložením diamagnetika do vnějšího magnetického pole se v něm indukuje slabý magnetický moment, který působí proti vnějšímu magnetickému poli a látka se snaží přesunout do místa s nižší intenzitou magnetického pole – je z magnetického pole vypuzována. Tento indukovaný magnetický moment existuje jen v přítomnosti vnějšího magnetického pole.

Magnetická susceptibilita diamagnetických látek  $\chi_{dia}$  nabývá záporných hodnot a není závislá na teplotě a ani na intenzitě magnetického pole. Diamagnetické látky jsou nejrozšířenějšími magnetickými materiály na Zemi a je to vlastnost všech látek, které mají párové elektrony. Mezi látky vykazující diamagnetismus patří např. organické látky, inertní plyny,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$ .<sup>12</sup>

### 2.3.2. Paramagnetika

Paramagnetické látky nemají spárované elektrony ve valenční vrstvě, což na rozdíl od diamagnetických látek vede k tomu, že magnetický moment mikročastic těchto látek má nenulovou hodnotu, ale přesto vlivem tepelného pohybu a tím způsobené náhodné orientace, je celkový magnetický moment nulový. Vložením paramagnetika do vnějšího magnetického pole se uspořádají orbitální momenty hybnosti elektronů a jsou orientovány ve směru vnějšího

magnetického pole, čímž ho zesilují a snaží se přesunout do oblasti s vyšší intenzitou magnetického pole – jsou do magnetického pole vtahovány.

Magnetická susceptibilita paramagnetických látek  $\chi_{para}$  nabývá vždy kladných hodnot a je stejně jako u diamagnetik je nezávislá na intenzitě magnetického pole, avšak je závislá na teplotě. Tuto závislost popisuje Curieho zákon,

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

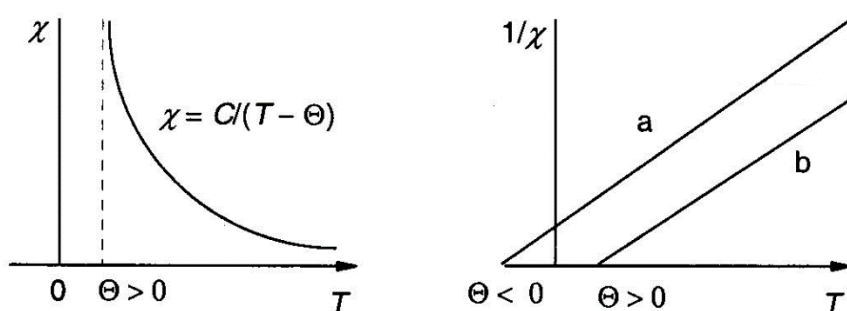
kde  $C$  je Curieho konstanta [ $\text{K m}^3 \text{mol}^{-1}$ ]. Teplotní závislost u reálných paramagnetik lépe popisuje Curie-Weissův zákon

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (8)$$

ve kterém navíc vystupuje Weissova konstanta  $\theta$  [K], která může nabývat kladných i záporných hodnot, což udává odchylky od ideálního paramagnetismu. Kladné hodnoty vypovídají o feromagnetických interakcích a záporné o antiferomagnetických interakcích.

Curieho konstanta  $C$  a Weissova konstanta  $\theta$  se empiricky určují z grafu na základě linearizované formy rovnice 8, jenž je popisován rovnicí přímky

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} \quad (9)$$



Obrázek 4: Grafické znázornění Curie-Weissova zákona pro paramagnetické látky (vlevo) a linearizované znázornění Curie-Weissova zákona pro paramagnetické látky (vpravo), a - záporná hodnota  $\theta$ , b - kladná hodnota; obrázek převzatý z literatury<sup>12</sup>

U ideálních paramagnetik je závislost magnetizace na magnetickém poli popsána Brillouinovou funkcí

$$B = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (10)$$

přičemž

$$x = \frac{g\mu_B J B}{k_B T} \quad (11)$$

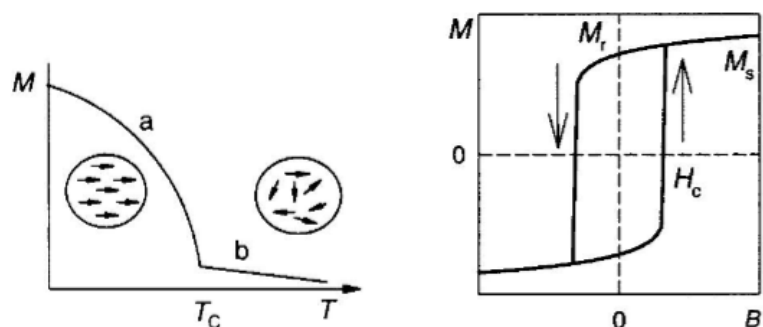
Mezi paramagnetické látky patří například molekulové radikály, O<sub>2</sub>, některé oxidy, Al, Na a Mg.

Zvláštním případem paramagnetických látek jsou feromagnetické, aniferomagnetické a ferimagnetické látky, které vykazují magnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost. Jejich magnetické momenty se orientují i při vystavení slabému vnějšímu magnetickému poli a dosahují saturační magnetizace. Po odstranění tohoto pole se vzniklá orientace nemění.

Feromagnetické látky mají souhlasně uspořádané magnetické momenty elektronů v malém objemu ( $10^{-6} - 10^{-2} \text{ cm}^3$ ), který je nazýván magnetickou doménu. Výsledné magnetické momenty jsou náhodně uspořádány a vlivem vnějšího magnetického pole se domény orientují ve směru magnetického pole. Orientované domény existují jen do určité teploty, která se nazývá Curieho  $T_C$ . Při jejím dosažení látka přechází v paramagnetika (obr. 5). Typickými feromagnetiky jsou některé přechodné kovy (například Fe, Co, Ni) anebo sloučeniny (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>13</sup>

Nejdůležitější vlastností feromagnetických látek je magnetická hystereze (obr. 5), což je děj, kdy magnetizační křivka při poklesu vnějšího magnetického pole směřuje jinou cestou než při jeho nárůstu. Magnetizace přetrvávající v nepřítomnosti magnetického pole se nazývá remanentní magnetizace  $M_r$  [ $\text{Am}^{-1}$ ]. Tento jev umožňuje magnetických paměťovým médiím nést informaci.

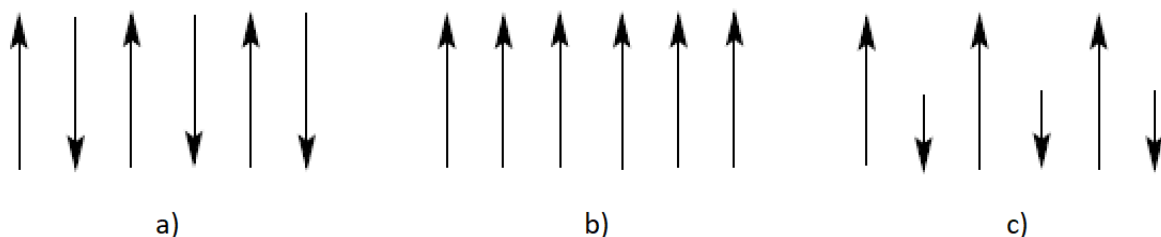




Obrázek 5: Teplotní závislost magnetizace feromagnetika, a – feromagnetická fáze, b - paramagnetická fáze (vlevo), Ukázka magnetické hystereze (vpravo); obrázek převzatý z literatury <sup>12</sup>

Antiferomagnetické látky mají antiparalelně orientované magnetické momenty elektronů v doménách, takže jsou úplně vykompenzovány a jejich celkový magnetický moment je nulový. Při překročení tzv. Neélovoy teploty látka přechází z antiferomagnetické fáze do paramagnetické fáze. Antiferomagnetikem je například FeMn a NiO.

Ferimagnetické látky mají částečně zkompenzované magnetické momenty, protože jejich krystalová struktura je tvořena dvěma podmřížkami, jejichž výsledné magnetické momenty mají různou velikost. <sup>14</sup>



Obrázek 6: Schéma uspořádání magnetických momentů v magnetických materiálech; a – antiferomagnetikum, b - feromagnetikum, c – ferimagnetikum

## 2.4. Molekulový magnetismus

Tradiční magnetické materiály vykazující magnetické uspořádání jsou založeny na magnetických doménách. Jedna magnetická doména obsahuje řádově  $10^{15}$  atomů a jejich další miniaturizace vede ke ztrátě jejich magnetických vlastností. Proto jedním z možných řešení tohoto problému mohou být nové magnetické materiály – tzv. jednomolekulové magnety, u kterých by nejmenší počet nositelů magnetických vlastností mohl klesnout na méně než  $10^3$  atomů, což by znamenalo miniaturizaci o  $10^{12}$  atomů. <sup>12</sup>

## 2.4.2. Jednomolekulové magnety

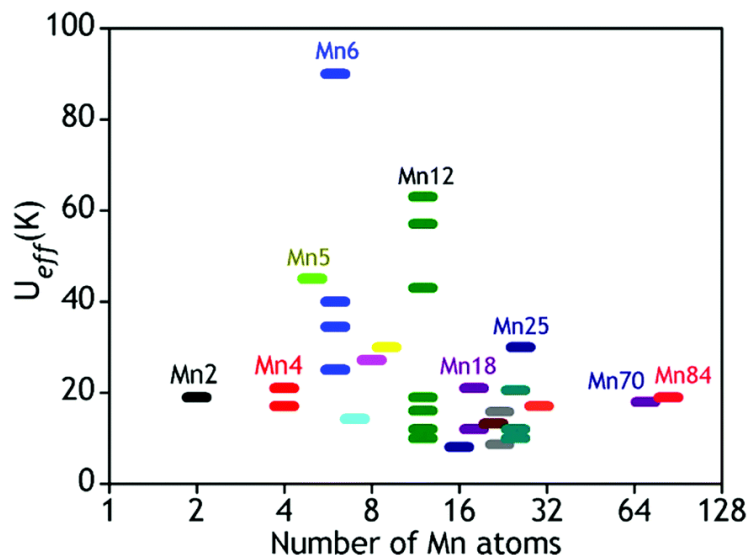
Jednomolekulové magnety jsou koordinační sloučeniny vykazující pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulového původu, magnetickou hysterezi a blokovací teplotu. Mohou tedy být zmagnetizovány vystavením vnějšímu magnetickému poli a po jeho odstavení zůstávají po určitou dobu nadále zmagnetizovány. Tento jev vykazuje samotná molekula a není potřeba mezimolekulových interakcí na rozdíl od klasických magnetických materiálů. Mezi další nesporné výhody jednomolekulových magnetů patří také to, že je můžeme rozpustit v rozpouštědle nebo je vložit do matrixu (například polymeru) a přitom neztratí své vlastnosti.<sup>15</sup>

Pomalá relaxace magnetizace vzniká v případě, že existuje dostatečně vysoká energetická bariéra  $U_{eff}$  [K], pod kterou může být informace zapsaná. Energetická bariéra závisí na celkovém spinu základního stavu  $S$  a na axiálnímu parametru magnetické anizotropie  $D$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Tento vztah je popsán následujícími vzorci (Rovnice 12 pro celočíselné  $S$  a Rovnice 13 pro neceločíselné  $S$ )

$$U_{eff} = |D|S^2 \quad (12)$$

$$U_{eff} = |D| \left( S^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (13)$$

Prvním objeveným SMM v roce 1993 byla vícejaderná sloučenina  $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O_2)_4] \cdot MeCO_2H \cdot 4H_2O$ , zjednodušeně označovaná jako  $[Mn_{12}OAc]$ , jehož základní spinový stav je  $S = 10$ . a tato látka vykazuje pomalou relaxaci magnetizace a magnetickou hysterezi.<sup>16</sup> V přípravě SMM se zpočátku vycházelo z předpokladu, že klíčovým parametrem je  $S$ , což vedlo k syntéze látek s co největším počtem centrálních atomů. Tento předpoklad narušil fakt, že  $D$  je nepřímo úměrné  $S^2$ , což vyplývá z definice tenzoru spin-orbitálního spřáhnutí.<sup>17</sup> Zároveň vysoký počet magnetických center může snižovat velikost celkové axiální anizotropie (obr. 7) co je způsobeno skládáním orientací os anizotropie jednotlivých center.<sup>18</sup>

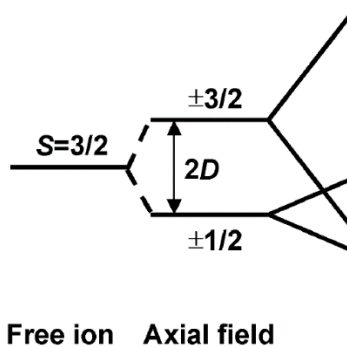


Obrázek 7: Zobrazení energetických bariér  $U_{eff}$  v závislosti na počtu centrálních atomů Mn SMM; obrázek převzatý z literatury<sup>19</sup>

Magnetickou anizotropii způsobuje štěpení v nulovém poli (ZFS z anglického Zero-Field Splitting). Jedná se o odstranění degenerace spinových multipletů v důsledku spin-orbitální a spin-spinové interakce. K tomuto jevu dochází v systémech, kde základní spinový stav je  $S > 1/2$  a je uskutečňován při absenci vnějšího magnetického pole.<sup>20</sup> Spinový Hamiltonián  $\hat{H}$  pro štěpení v nulovém poli má tvar,

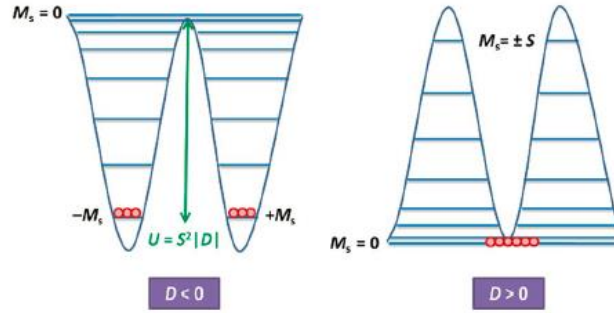
$$\hat{H} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (14)$$

kde  $D$  je parametr axiálního ZFS,  $E$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je parametr rhombického ZFS,  $\hat{S}$  je operátor velikosti spinu a  $\hat{S}_a^2$  je operátor ve směru dané osy (např.  $\hat{S}_z^2$  operátor velikosti spinu ve směru osy  $z$ ). Parametr  $D$  (viz obr. 8) charakterizuje částečné rozštěpení spinových mikrostavů za vzniku Kramersových dubletů a parametr  $E$  vyjadřuje úplné odstranění degenerace spinových multipletů – štěpí Kramersovy dublety. Z hodnot těchto parametrů se dá určit velikost magnetické anizotropie.<sup>21</sup>



Obrázek 8: Štěpení  $S=3/2$  (např.  $\text{Co}^{II}$ ) v přítomnosti nulového pole s vyznačením axiálního parametru magnetické anizotropie; obrázek převzatý z literatury<sup>21</sup>

Parametr axiální magnetické anizotropie může nabývat záporných (lehká osa) a kladných (lehká rovina) hodnot. Energetická bariéra existuje vždy, když  $D$  nabývá záporných hodnot. Nabývá-li  $D$  kladných hodnot, pak u většiny známých SMM bariéra nevzniká.<sup>2</sup> (viz obr. 9) Nicméně byly připraveny SMM, které i přes kladnou hodnotu  $D$  vykazovaly pomalou relaxaci magnetizace. Takové látky však relaxují jiným způsobem než je klasický Orbachův proces.<sup>22</sup>



Obrázek 9: Energetická bariéra překlopení spinu pro  $D < 0$  (vlevo) a  $D > 0$  (vpravo), kde  $M_s$  je Kramersův dublet; obrázek převzatý z literatury<sup>2</sup>

Pomalá relaxace magnetizace se určuje měřením AC susceptibility ve střídavém magnetickém poli. Při tomto měření dochází ke štěpení magnetické susceptibility na reálnou složku  $\chi_M'$  (fázovou) a na imaginární složku  $\chi_M''$  (mimofázovou), která závisí na úhlové frekvenci  $\omega$  [ $\text{rad s}^{-1}$ ] se kterou magnetické pole osciluje. Magnetizace se opoždí se střídáním pole, pokud látka vykazuje pomalou relaxaci magnetizace, a tím pádem se velikost reálné složky snižuje a imaginární složky naopak zvyšuje. Imaginární složka dosahuje maxima při nízkých frekvencích  $f$  [Hz] střídavého pole, přičemž z frekvence, která přísluší maximu  $\chi_M''$ , lze vypočítat relaxační čas  $\tau$  [s] ze vztahu

$$\omega\tau = 2\pi f\tau = 1 \quad (15)$$

Měřením frekvence dynamické susceptibility při několika různých teplotách je vztah mezi relaxačním časem a teplotou definován Arrheniovým vztahem

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{U_{eff}}{k_B T} \quad (16)$$

kde  $T$  [K] je teplota maxima teplotní křivky při frekvenci střídavého pole s příslušným  $\tau$  a  $\tau_0$  je předexponenciální faktor.<sup>23</sup>

### 2.4.3. Jednoiontové magnety

Jednomolekulové magnety s jedním spinovým centrem nazýváme jedno-iontové magnety (SIM z anglického Single-Ion Magnets).<sup>23</sup> Z počátku bylo syntetizováno velké množství polyjaderných komplexů s centrálními atomy V, Mn, Fe, Co a Ni.<sup>16</sup> Jak již bylo zmíněno zvyšování počtu magnetických center nevedlo k výraznému zvýšení  $U_{eff}$  (obr. 7) a tyto SMM nepřekročily blokovací teplotu 4,5 K.<sup>21</sup> To se změnilo v roce 2003, kdy byly připraveny první jedno-iontové magnety  $[DyPc]^-$  a  $[TbPc]$  (Pc = ftalocyanin), které nabývaly podstatně vyšších blokovacích teplot (10 K).<sup>24</sup> Objev těchto SIM vedl k hlubšímu výzkumu lanthanoidových komplexů a v roce 2017 byl připraven  $[Dy(Cp^{ttt})_2][B(C_6F_5)_4]$  ( $Cp^{ttt}$  = 1,2,4-tri(terc-butyl)cyklopentadien) relaxující při teplotě 60 K. To je k dnešnímu dni nejvyšší teplota, při které dochází k relaxaci magnetizace a hlavně se tato teplota blíží k 77 K, tedy teplotě kapalného dusíku.<sup>25</sup>

V roce 2010 objeven první SIM s 3-d přechodným prvkem a to Fe(II),<sup>26</sup> který zaměřil pozornost zkoumání jednojaderných komplexů 3-d kovů a v roce 2011 byl připraven první SIM Co(II).<sup>27</sup> Byly také syntetizovány i další SIM 3-d přechodných prvků v různých oxidačních číslech – například Mn(III),<sup>28</sup> Fe(I),<sup>29</sup> Fe(III),<sup>30</sup> Ni(I)<sup>31</sup> a Ni(II).<sup>32</sup> Tyto komplexy jsou nejjednoduššími modely, na kterých je možno pozorovat vlastnosti jednomolekulových magnetů.

### 2.4.4. Kobalt (II)

Vhodným paramagnetickým centrem pro přípravu SIM je kobalt v oxidačním čísle II ( $S = 3/2$ ). V základním stavu je Co(II) působením ZFS štěpen na dva Kramersovy dublety  $|3/2 \pm 3/2 \rangle$  a  $|3/2 \pm 1/2 \rangle$ . Tyto dublety jsou od sebe odděleny energií rovnou  $2D$  (obr. 8).<sup>33</sup> V případě, že je přítomna rhombická anizotropie, vzdálenost mezi Kramersovými dublety vzrůstá podle vztahu  $\sqrt{2(D^2 + 3E^2)}$ . Do kategorie tzv. Kramersových dubletů kovů patří komplexy Co(II) a Dy(III), které poskytují zajímavé výsledky v oblasti jednomolekulového magnetismu. Spin-orbitální spřáhnutí v komplexech Co(II) sice není tak silné jako u komplexů Dy(III), ale oproti nim se anizotropie těchto komplexů dá výrazně měnit silou a symetrií krystalového pole. Jejich teoretická analýza je navíc mnohem jednodušší než u Dy(III). Toto pravidlo obecně platí i v porovnání SIMs 3-d přechodných prvků a lanthanoidů.<sup>34</sup> Pomalá

relaxace magnetizace byla zaznamenána u SIMs Co(II) v tri, tetra, penta a hexa, hepta a dokonce i oktakoordinaci.

#### 2.4.5. Jednoiontové magnety Co(II)

Tato práce je zaměřena na hexa a hepta koordinované SIM Co(II), které budou podrobněji rozebrány v následující kapitole. V této kapitole jsem stručně rozebral podle mého názoru nejzajímavější SIMs Co(II) s jinými koordinačními čísly než 6 a 7.

Mezi jediné známé trikoordinované Co(II) komplexy vykazující chování SIMs patří [Li(15-crown-5)][Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>], [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)] (THF = tetrahydrofuran) a [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(PCy)] (Cy = cyklohexyl). Koordinační sféra těchto komplexů má tvar rovnostranného trojúhelníku a dosahují poměrně vysokých hodnot magnetické anizotropie s  $D = -57,0; -72,0$  a  $-82,0$  cm<sup>-1</sup>. Jsou to palem indukované SIMs, které nabývají rozdílných hodnot  $U_{eff} = 23,1$  K (v 800 Oe DC pole); 26,0 K (v 600 Oe DC pole) a 27,5 K (v 750 Oe dc pole).<sup>35</sup>

Nejpočetnější skupinou SIMs Co(II), které nejsou palem indukované, najdeme mezi tetrakoordinovanými komplexy. Takovým SIM je například (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Co(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ((C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> = 4,5-dimerkapto-1,3-dithiol-2-thion; (Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup> = tetrafenylfosfonium), který má největší  $D = -161,0$  cm<sup>-1</sup> z tetra-koordinovaných SIMs, přičemž  $U_{eff} = 48,8$  K.<sup>36</sup> Dalším SIM je (HNEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Co(L)<sub>2</sub>] (H<sub>2</sub>L = 1,2-bis(methansulfonamido)benzen; HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup> = triethylamoniový kation) s  $D = -115,0$  cm<sup>-1</sup> a nejvyšší energetickou bariéru u SIMs Co(II)  $U_{eff} = 169,8$  K.<sup>37</sup> Za zmínku také stojí (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Co(SPh)<sub>4</sub>] a (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Co(SePh)<sub>4</sub>] (SPh<sup>-</sup> = thiofenolát; SePh<sup>-</sup> = selenofenolát), jejichž  $D = -62,0; -83,0$  cm<sup>-1</sup> a  $U_{eff} = 30,2; 27,3$  K.<sup>38</sup> Koordinační sféra všech výše zmíněných komplexů v tetra-koordinaci má tvar deformovaného tetraedru a všechny tyto SIMs vykazují pomalou relaxaci magnetizace bez přítomnosti vnějšího magnetického pole.

U pentakoordinovaných komplexů Co(II) rozlišujeme dvě hlavní uspořádání koordinační sféry – čtvercová pyramida (SPY) a trigonální pyramida (TBY). Tyto geometrie se dají rozlišit Addisonovým parametrem  $\tau_A$ ,

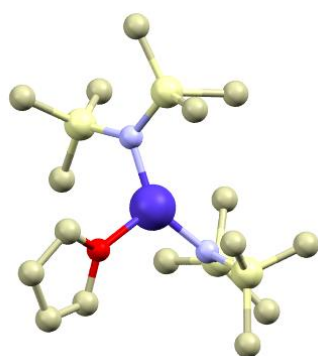
$$\tau_A = \frac{\beta - \alpha}{60} \quad (17)$$

kde  $\beta$  je největší a  $\alpha$  druhý největší úhel koordinačního polyedru. Addisonův parameter nabývá hodnot od 0 (ideální čtvercová pyramida) do 1 (ideální trigonální bipyramida).<sup>39</sup> Prostorové uspořádání koordinační sféry ovlivňuje velikost magnetické anizotropie a dokonce i to, jestli

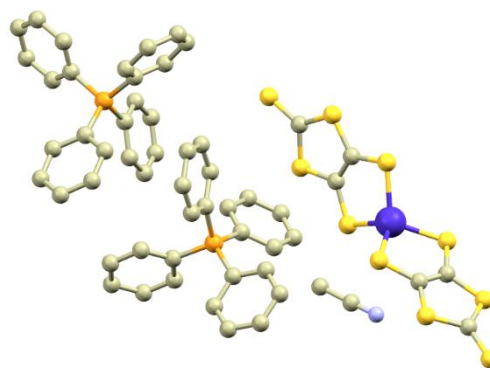
bude  $D < 0$  nebo  $D > 0$ . Geometrie SPY u SIMs Co(II) nabývá velkých záporných hodnot  $D$ , zatímco u TBY dosahuje malých záporných nebo kladných hodnot  $D$ .<sup>40</sup>

Prvními SIMs Co(II) byly pentakoordinované  $[\text{Co}(\{\text{ArN=CMe}\}_2(\text{NPh})(\text{NCS})_2)]$  a  $[\text{Co}(\{\text{ArN=CPh}\}_2(\text{NPh})(\text{NCS})_2)]$  ( $\{\text{ArN=C(R)}\}_2(\text{NPh})$  = 2,6-bis{1-[(2,6-diisopropylfenyl)imino]ethyl}pyridin) s tvarem deformované čtvercové pyramidy. Tyto SIM jsou polem indukované. Mají  $D = -28,2; -28,2 \text{ cm}^{-1}$  a energetická bariéra je  $U_{\text{eff}} = 16,0; 24,0 \text{ K}$  (v 2000 Oe DC pole).<sup>27</sup> Dalším příkladem penta-koordinovaných komplexů může být série čtyř polem indukovaných SIM **1-4**  $[\text{Co}(\text{L}_3\text{A-D})\text{Cl}_2]$ , kde **1**  $\text{L}_3\text{A} = \text{N,N}'\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylfenyl})\text{pyridin-}2,6\text{-dikarboximidoyl dichlorid}$ ; **2**  $\text{L}_3\text{B} = \text{N,N}'\text{-bis}(2,6\text{-dimethylfenyl})\text{pyridin-}2,6\text{-dikarboximidoyl dichlorid}$ ; **3**  $\text{L}_3\text{C} = \text{N,N}'\text{-bis}(4\text{-chloro-}2,6\text{-dimethyl-fenyl})\text{pyridin-}2,6\text{-dikarboximidoyl dichlorid}$  a **4**  $\text{L}_3\text{D} = \text{N,N}'\text{-bis}(2,6\text{-diisopropyl})\text{pyridin-}2,6\text{-dikarboximidoyl dichlorid}$ . Tyto komplexy vytváří přechod tvaru koordinačního polyedru od téměř ideální až k velmi deformované čtvercové pyramidě, což odpovídá i změnám Addisonova parametru (**4**  $\tau_A = 0,09$ ; **3**  $\tau_A = 0,22$ ; **2**  $\tau_A = 0,31$ ; **1**  $\tau_A = 0,38$ ). Komplexy **3** a **4** vykazují záporných hodnot  $D = -43,9; -41,3 \text{ cm}^{-1}$ , zatímco **1** a **2** nabývají kladných hodnot  $D = 45,7; 38,4 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>41</sup>

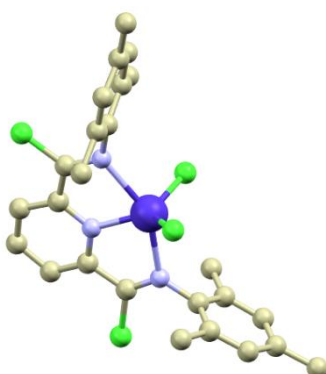
Oktakoordinace je většinou omezena na velké kovové ionty těžších f-prvků, zatímco u 3-d prvků se vyskytuje velmi zřídka.<sup>42</sup> Prvním takovým SIM Co(II) komplexem byl  $[\text{Co}(\text{12C4})_2](\text{I}_3)_2(\text{12C4})$  ( $\text{12C4} = 12\text{-crown-}4$ ) s prostorovým uspořádáním koordinačního polyedru ve tvaru deformované čtvercové antiprismy. Nabýval  $D = -37,6 \text{ a cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff}} = 24,5 \text{ K}$  (v 500 Oe DC pole).<sup>43</sup> Dalšími SIMs Co(II) v oktakoordinaci jsou například ze série  $[\text{Co}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}_1 = \text{dimethylester kyseliny } 1,10\text{-phenanthrolin-}2,9\text{-dikarboxylové}$ );  $[\text{Co}(\text{L}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}_2 = \text{dibutylester kyseliny } 1,10\text{-phenanthrolin-}2,9\text{-dikarboxylové}$ );  $[\text{Co}(\text{L}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}_3 = \text{dimethylester kyseliny } 2,2'\text{-bipyridin-}6,6'\text{-dikarboxylové}$ );  $[\text{Co}(\text{L}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}_4 = \text{dibutylester kyseliny } 2,2'\text{-bipyridin-}6,6'\text{-dikarboxylové}$ ) vykazující  $D = -29,4; -40,5; -22,0; -15,8 \text{ cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff}} = 44,0; 20,0; 18,0; 31,0 \text{ K}$  (v 500 Oe DC pole).<sup>42</sup>



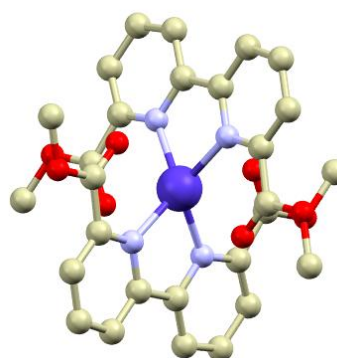
[Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} (THF)]



(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Co(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]



[Co(L<sub>3</sub>A-D)Cl<sub>2</sub>]



[Co(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Obrázek 10: Příklady molekulových struktur tri, tetra, penta a oktakoordinovaných SIMs Co(II). Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená), C (bílá), Si (světle žlutá), S (žlutá), P (oranžová), Cl (zelená)

#### 2.4.6. Hexakoordinované Co(II) SIMs

Zatímco se SIMs s menším koordinačním číslem než 6 převážně vyznačovaly axiální magnetickou anizotropií ( $D < 0$ ), látky vykazující chování jedno-molekulových magnetů s koordinačním číslem 6 a 7 jsou charakteristické lehkou rovinnou anizotropií ( $D > 0$ ).<sup>44</sup> Je známo malé množství SIMs se záporným  $D$ , které mohou vykazovat magnetické chování bez přítomnosti externího pole, kdežto nám známé SIMs s kladným  $D$  jsou vždy polem indukované magnety.<sup>45</sup>

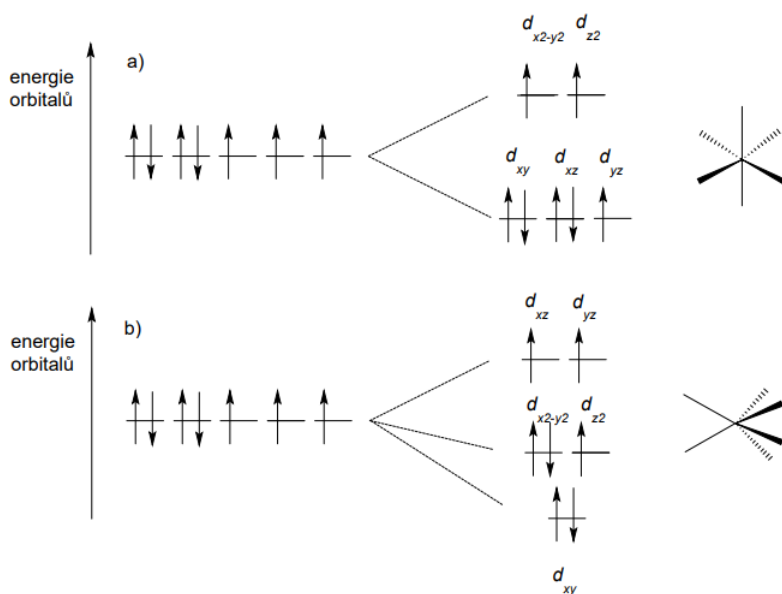
Hexa-koordinované koordinační sloučeniny můžeme dělit podle tvaru koordinačního polyedru (tab. 1). V této práci se budeme zabývat jen (pseudo)symetriemi koordinačních polyedrů  $O_h$  a  $D_{3h}$ , přičemž  $O_h$  odpovídá oktaedrickému uspořádání (OC-6) a  $D_{3h}$  náleží tvaru trigonálního prismatu (TRP-6).<sup>46</sup>



Označení	Tvar	Symetrie
HP-6	Šestiúhelník	$D_{6h}$
PPY-6	Pentagonální pyramida	$C_{5v}$
OC-6	Oktaedr	$O_h$
TRP-6	Trigonální prisma	$D_{3h}$
JPPY-5	Johnsonova pentagonální pyramida (J2)	$C_{5v}$

Tabulka 1: Rozdělení tvarů koordinačních polyedrů u hexa-koordinovaných komplexů<sup>46</sup>

První SIM Co(II) s deformovaným oktaedrickým tvarem koordinačního polyedru z roku 2012 byl *cis*-[Co(dmphen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·0.25EtOH (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-fenantrolin). Tento SIM nabýval  $D = 98,0 \text{ cm}^{-1}$ . Vykazoval tedy lehkou rovinnou anizotropií.<sup>47</sup> Od objevu tohoto komplexu bylo připraveno velké množství SIM Co(II) s deformovaným oktaedrickým uspořádáním. Všechny tyto SIM jsou polem indukované a vykazují  $D > 0$ .<sup>45</sup> Bylo zjištěno, že hodnota  $D$  závisí na typu použitého ligandu, stupni degenerace a na *cis/trans* geometrii. U deformovaného oktaedrického uspořádání koordinačního polyedru můžeme pozorovat dva druhy  $D > 0$ . V obou případech  $D$  nabývá vysokých kladných hodnot, ale v prvním případě je poměr  $E/D$  je vysoký ( $E/D > 0,2$ ), což způsobuje axiální typ magnetické anizotropie i v případě  $D > 0$  a tyto SIMs relaxují klasickým Orbachovým procesem. Ve druhém případě je tento poměr nízký ( $E/D < 0,2$ ) a tyto SIMs již relaxují jinou cestou (tab. 2), která zatím není jednoznačně pochopena.<sup>48</sup>



Obrázek 11: Štěpení d orbitalů v ideální (a)  $O_h$  symetrii a (b) v  $D_{3h}$  symetrii pro Co(II)

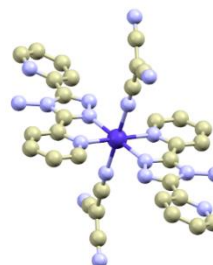
Č.	Komplex	Tvar	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$U_{\text{eff}}$ [K]	Ref.
1	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	OC-6	$57,0^a$	0,31	187,0 (různé Oe)	49
2	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{tcm})_2]$	OC-6	$48,0^b$	0,27	86,2 (3000 Oe)	50
3	$\text{cis-}[\text{Co}(\text{dmphen})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{EtOH}$	OC-6	$98,0^b$	0,09	23,3(1000 Oe)	47
4	$[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ClAn})] \cdot \text{EtOH}$	OC-6	$65,9^b$	0,16	(1000 Oe)	51
5	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$	OC-6	$117,8^a$	0,09	19,5 (1000 Oe)	52
6	$[\text{Co}(\text{bzpy})_4\text{Cl}_2]$	OC-6	$106,0^b$	-	-	53
7	$[\text{Co}(\text{bzpy})_4(\text{NCS})_2]$	OC-6	$90,5^b$	-	27,7 (4000 Oe)	53
8	$[\text{Co}(3,5\text{-dnb})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (C2/c)	OC-6	$58,0^b$	0,00	28,1 (1000 Oe)	45
	$[\text{Co}(3,5\text{-dnb})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (P2 <sub>1</sub> /c)	OC-6	$68,0^b$	0,22	30,3 (1000 Oe)	45
9	$[\text{Co}(2\text{-Himap})_2]$	OC-6	$36,7^b$	0,05	14,0 (2000 Oe)	48
10	$[\text{Co}(9\text{Accm})_2(\text{py})_2]$	OC-6	$74,1^b$	0,02	-	54
11	$[\text{Co}(9\text{Accm})_2(2,2'\text{-bpy})]$	OC-6	$24,1^b$	-0,08	-	54
12	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tcap})_2$	OC-6	$34,9^b$	0,33	80,3 (1000 Oe)	55
13	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{nodcm})_2$	OC-6	$31,0^b$	0,33	71,6 (1000 Oe)	55
14	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{MeOH})_2](\text{pcp})_2$	OC-6	$37,8^b$	0,31	85,7 (1000 Oe)	55
15	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{nca})_2]$	OC-6	$41,4^b$	0,23	89,0 (1000 Oe)	55
16	$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2]$	OC-6	$37,7^b$	0,14	77,4 (1000 Oe)	55
17	$[\text{Co}(\text{PyBox})_2](\text{ClO}_4)_2$	OC-6	$61,1^b$	0,09	14,8 (2000 Oe)	56
18	$[\text{Co}(\text{pzoX})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$	TRP-6	$-82,0^b$	0,00	152,0 (ZFM)	57
19	$[\text{Co}(\text{L}_1)]$	TRP-6	$-31,0^b$	$\sim 0,00$	80,5 (1200 Oe)	58
20	$(\text{HNEt}_3)(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2)$	TRP-6	$-115,0^b$	0,02	102,0 (ZFM)	59

Tabulka 2: Příklady hexakoordinovaných komplexů Co(II). Kód zkratk: d-OCT = deformovaný oktaedr, TAP = trigonální antiprisma, TP = trigonální prisma. <sup>a</sup> = fit z EPR dat, <sup>b</sup> – fit z magnetometrických dat, ZFM = zeťo field magnet (jednomolekulový magnet vykazující pomalou relaxaci magnetizace při absenci pole)

Základní spinový stav u trigonálních prismat se štěpí na tři odlišné energetické hladiny (Obr. 11, symetrie E'). Na rozdíl od oktaedrické geometrie, kde je základní stav štěpen na dvě různé energetické hladiny (Obr.11, symetrie základního stavu T<sub>1g</sub>), vede tato konfigurace k velkým a záporným hodnotám  $D$  s malou nebo žádnou rhombicitou.<sup>55</sup>



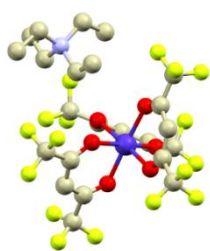
1 -  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



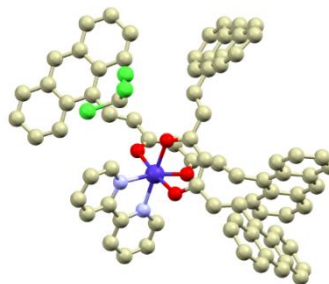
2 -  $[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{tcm})_2]$

Obrázek 12: Příklady molekulových struktur hexakoordinovaných SIMs Co(II). Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená), C (bílá), F (žlutá), Cl (zelená), B (růžová)

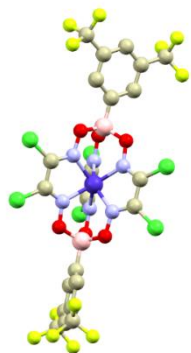
Tyto podmínky jsou výhodné k tomu, aby trigonálně prismatické komplexy Co(II) vykazovaly pomalou relaxaci magnetizace, což je zřejmé z doted' publikovaných dat (tab. 2). Jako příklad můžeme uvést trigonálně prismatické komplexy s klatrochelátovým typem ligandu [Co(pzox)<sub>3</sub>(BPh)]Cl a [Co(L<sub>1</sub>)] (tab. 2).



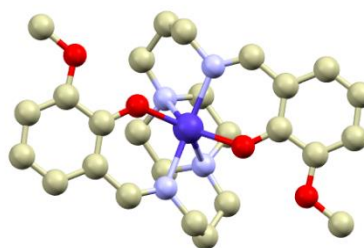
5 - Et<sub>4</sub>N[Co(hfac)<sub>3</sub>]



11 - [Co(9Accm)<sub>2</sub>(2,2'-bpy)]



18 - [Co(pzox)<sub>3</sub>(BPh)]Cl



19 - [Co(L<sub>1</sub>)]

Obrázek 133: Příklady molekulových struktur hexakoordinovaných SIMs Co(II). Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená), C (bílá), F (žlutá), Cl (zelená), B (růžová)

Vysvětlení zkratk ligandů: acac = acetylaceton; abpt = 4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazol; tcm = trikyanomethanidový anion; dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-fenanthrolin; bpy = 2,2'-bipyridin; ClAn<sup>2-</sup> = chloranilát; hfac = hexafluoracetylacetonát; bzpy = 4-benzylpyridin; 3,5-dnb = 3,5-dinitrobenzoová kyselina; py = pyridin; 2-Himap = o-[(1H-imidazol-2-yl)methylidenamino]fenol; 9Accm = 1,7-(di-9-anthracenyl)-1,6-heptadien-3,5-dion; tcap = 1,1,3,3-tetrakyno-2-azapropenid; nodcm = nitrodiakyanomethanid; pcp = 1,1,2,3,3-pentakyanopropenid; nca = nitrokyanamid; PyBox = pyridin-2,6-bis(oxazolin); Tpm = tris(pyrazol-1-yl)methan; pzox = pyrazoloximát; H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> = 6,6-((1Z)-piperazin-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl)bis(azanylyliden))bis(methanylyliden))bis(2-methoxyfenol); H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> = R-4-bromo-2-((2-hydroxy-1-fenylethylimino)methyl)

## 2.4.7. Heptakoordinované Co(II) SIMs

Stejně jako hexakoordinované SIM Co(II) i heptakoordinované komplexy můžeme dělit podle symetrie jejich koordinačního polyedru (tab. 3). Z těchto tvarů je pro nás nejvíce zajímavá  $D_{5h}$  symetrie tvaru pentagonální bipyramidy (PBPY-7),<sup>60</sup> která se nejčastěji objevuje u připravených SIM.

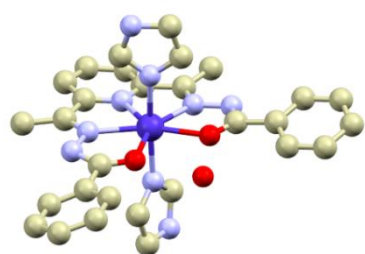
Označení	Tvar	Symetrie
HP-7	Sedmiúhelník	$D_{7h}$
HPY-7	Hexagonální pyramida	$C_{6v}$
PBPY-7	Pentagonální bipyramida	$D_{5h}$
COC-7	Zastřešený oktaedr	$C_{3v}$
CTPR-7	Zastřešené trigonální prisma	$C_{2v}$
JPBPY-7	Johnsonova pentagonální bipyramida (J13)	$D_{5h}$
JETPY-7	Podlouhlá trojúhelníková pyramida (J7)	$C_{3v}$

Tabulka 3: Rozdělení tvaru koordinačních polyedrů u heptakoordinovaných komplexů<sup>60</sup>

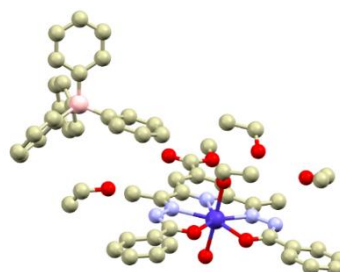
Č.	Komplex	Tvar	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E/D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$U_{\text{eff}}$ [K]	Ref.
21	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{dapb})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$	PBPY-7	32,0 <sup>b</sup>	0,00	81,2 (1000 Oe)	61
22	$[\text{Co}(15\text{-pydienN5})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	PBPY-7	24,6 <sup>b</sup>	0,00	29,8 (1000 Oe)	61
23	$[\text{Co}(\text{dapb})(\text{im})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	PBPY-7	24,8 <sup>b</sup>	0,00	89,6 (1000 Oe)	61
24	$[\text{Co}(\text{tbp})_3(\text{NO}_3)_2]$	PBPY-7	35,8 <sup>c</sup>	0,00	25,5 (1000 Oe)	62
25	$[\text{Co}(\text{isq})_3(\text{NO}_3)_2]$	PBPY-7	35,7 <sup>c</sup>	0,05	15,8 (1200 Oe)	62
26	$[\text{Co}(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$	PBPY-7	34,0 <sup>b</sup>	0,00	24,3 (1000 Oe)	63
27	$[\text{Co}(\text{HL}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH}))\text{BPh}_4\cdot 3\text{EtOH}]$	PBPY-7	27,7 <sup>b</sup>	-	-	64
28	$[\text{Co}(\text{dapbhH}_2)(\text{SCN})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PBPY-7	15,9 <sup>b</sup>	0,00	-	65
29	$[\text{Co}(\text{dapbh})(\text{H}_2\text{O})_2]$	PBPY-7	13,1 <sup>b</sup>	0,00	-	65
30	$[\text{Co}(\text{L}_5)\text{Cl}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	PBPY-7	38,0 <sup>b</sup>	0,00	-	66
31	$[\text{Co}(\text{L}_5)\text{Br}_2]$	PBPY-7	41,0 <sup>b</sup>	0,00	6,1 (1000 Oe)	66
32	$[\text{Co}(\text{L}_5)\text{I}_2]$	PBPY-7	35,0 <sup>b</sup>	0,00	6,5 (2000 Oe)	66
33	$[\text{Co}(\text{tdmmb})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BF}_4]_2$	PBPY-7	25,6 <sup>b</sup>	0,04	42,2 (1500 Oe)	67
34	$[\text{Co}(\text{tdmmb})(\text{CN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PBPY-7	17,4 <sup>b</sup>	0,04	48,9 (1500 Oe)	67
35	$[\text{Co}(\text{tdmmb})(\text{NCS})_2]$	PBPY-7	26,4 <sup>b</sup>	0,00	49,2 (1500 Oe)	67
36	$[\text{Co}(\text{tdmmb})(\text{SPh})_2]$	PBPY-7	34,6 <sup>b</sup>	0,05	54,7 (1500 Oe)	67

Tabulka 4 : Příklady heptakoordinovaných komplexů Co(II) vykazujících chování SIM. Kód zkratk: <sup>a</sup> – fit z EPR dat, <sup>b</sup> – fit z magnetometrických dat, <sup>c</sup> – fit z HFEPR dat

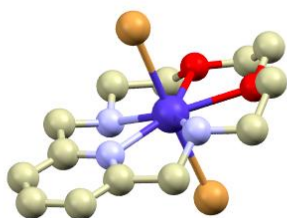
Heptakoordinované komplexy s geometrií pentagonální bipyramidy (symetrie  $D_{5h}$ ) vykazují velmi vysokou kladnou hodnotu  $D$  s malým poměrem  $E/D$ . Jak můžeme vidět z tabulky, tak jsou všechny polem indukované (tab. 4). Proces jejich relaxace stejně jako u hexakoordinovaných komplexů není znám.<sup>66</sup>



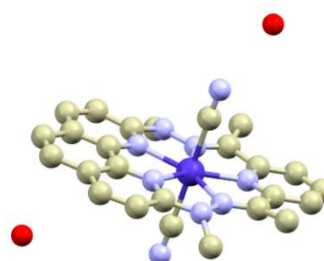
23 -  $[\text{Co}(\text{dapb})(\text{im})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



27 -  $[\text{Co}(\text{HL}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH}))\text{BPh}_4] \cdot 3\text{EtOH}$



31 -  $[\text{Co}(\text{L}_5)\text{Br}_2]$



34 -  $[\text{Co}(\text{tdmb})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Obrázek 144: Příklad molekuloých struktur heptakoordinovaných SIMs Co(II). Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená), C (bílá), Br (světle hnědá) a B (růžová)

Vysvětlení zkratk ligandů:  $\text{H}_2\text{dapb}$  = 2,6-diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazin); 15-pydienN5 = 2,13-dimethyl-3,6,9,12-tetraaza-1(2,6)-pyridinacyklotridecafan-2,12-dien;  $\text{tbp}$  = 4-terc-butylpyridin;  $\text{isq}$  = isochinolin;  $\text{L}_3$  = {3,12-bis(2-methylpyridin)-3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeca-1,14,16-trien;  $\text{HL}_4$  = 2,6-diacetyl-4-karboxymethyl-pyridin bis(benzoylhydrazon);  $\text{L}_5$  = 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeca-1(18),14,16-trien;  $\text{tdmb}$  = 1,3,10,12-tetramethyl-1,2,11,12-tetraaza[[3](2,6)-pyridin[3](2,9)-1,10-fenanthrolinofan-2,10-dien

## 3. Instrumentace

### 3.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza XRD (XRD z anglického X-ray diffraction) je nedestruktivní metoda, jejíž pomocí se dá určit struktura krystalických látek – ať již anorganických či organických. Princip této metody spočívá v tom, že meziatomové vzdálenosti v krystalech jsou zhruba srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření ( $10^{-10}$  až  $10^{-9}$  m). Při ozáření krystalu dochází k difrakci záření, z čehož lze určit tzv. absolutní struktura molekuly – poloha atomů, vazebné délky a úhly v krystalové mřížce. Difrakce záření je popsána Braggovou rovnicí,

$$2d \sin(\alpha) = n \lambda \quad (18)$$

kde  $d$  je vzdálenost mřížkových rovin v krystalu,  $\alpha$  je úhel dopadu rentgenového záření,  $\lambda$  je vlnová délka záření a  $n$  je kladné celé číslo. Hlavní podmínkou pro použití této metody je měření na monokrystalu. Po průchodu monokrystalem se na detektoru objeví tzv. difrakční obrazec. Analyzovaný krystal se ozáří z mnoha úhlů a z difrakčních obrazců se následně Furierovou analýzou zjistí absolutní struktura molekuly.<sup>68</sup>

V případě, že se místo monokrystalu podaří připravit prášek (mikrokrystal), se používá XRD na prášcích, která je založena na podobném principu jako XRD na monokrystalu. Prášek na rozdíl od monokrystalu obsahuje všechny krystalové orientace a vzorek se tedy nemusí nechávat rotovat. Z difrakčního záznamu lze určit, jestli látka odpovídá již dříve připravené struktuře určenou difrakcí na monokrystalu.<sup>69</sup>

### 3.2. SQUID magnetometrie

SQUID (SQUID z anglického Superconducting QUantum Interference Device) neboli supravodivé kvantově interferenční zařízení je velice citlivý přístroj na měření magnetických vlastností. Magnetometr měří indukovaná napětí při průchodu magnetického vzorku cívkou v širokém intervalu teploty ( $T = 1,8 - 400$  K) i pole ( $B = -7$  až  $+7$  T). Přístroj se skládá ze supravodivého magnetu, supravodivé cívky, supravodivého pláště a detektoru SQUID. Ten je založen na Josephsonově jevu a kvantování toku v supravodivé smyčce.

SQUID využívá dva základní módy detekce, ve kterých se dá měřit odezva vzorku – DC (DC z anglického Direct Current) a AC (Alternating Current). Při DC detekci je vzorek vystaven stejnosměrnému magnetickému poli. Z tohoto měření se dá vyhodnotit magnetický moment vzorku. Při AC módu se vzorek vystavuje malému měnícímu se magnetickému poli o určité frekvenci. Výstupní informací tohoto měření je pomalá relaxace magnetizace.<sup>12</sup>

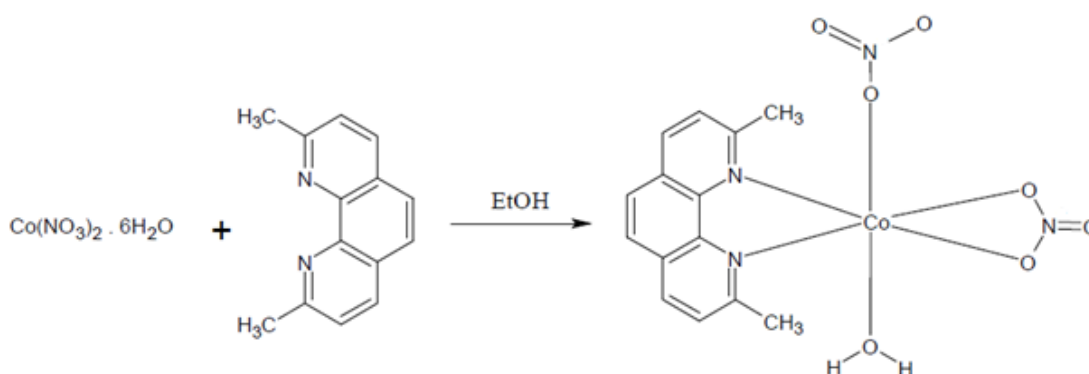




6,7 anebo by mohly vykazovat semikoordinaci. Pro přípravu takovéto série nitrato komplexů Co(II) byl zvolen bidentátní N-donorový ligand 2,2'-bichinolin.

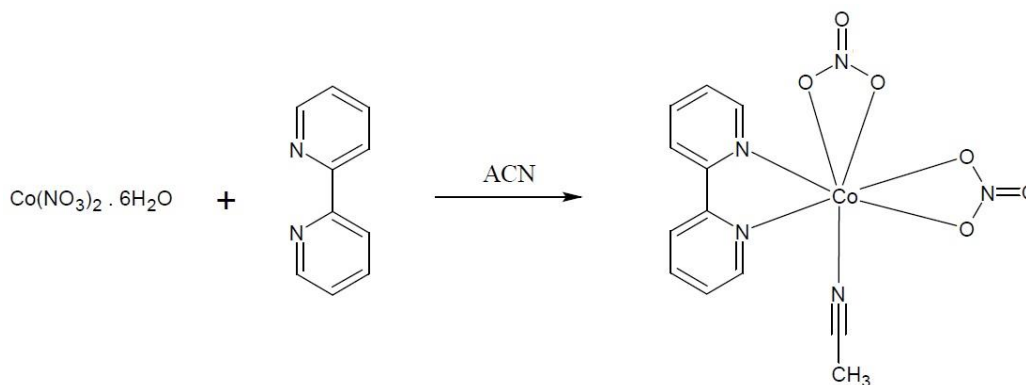
## 4.2. Syntéza již publikovaných sloučenin

Komplexní sloučenina  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  dále jako **1a** byla připravena reakcí neokuproinu (21 mg; 0,1 mmol) výše popsáno jako neo a hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (29 mg; 0,1 mmol) v 5 ml ethanolu zahříváno pod zpětným chladičem po dobu 30 minut. Poté byl roztok krystalizován pomalou difuzí diethyletheru.



Obrázek 16: Rovnice syntézy komplexu  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , kde (neo) = neokuproin

Vzhledem k tomu, že ke komplexní sloučenině  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$  (dále **1b**) nebyl doposud publikován postup přípravy, syntézu jsem uskutečnil následujícím postupem. **1b** byla připravena reakcí 2,2'-bipyridinu (100 mg; 0,6 mmol) a hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (186 mg; 0,6 mmol) v 10 ml acetonitrilu zahříváno pod zpětným chladičem po dobu 30 minut. Poté byl roztok krystalizován pomalou difuzí diethyletheru.



Obrázek 177: Rovnice syntézy komplexu  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$ , kde (bpy) = 2,2'-bipyridin, (ACN) = acetonitril

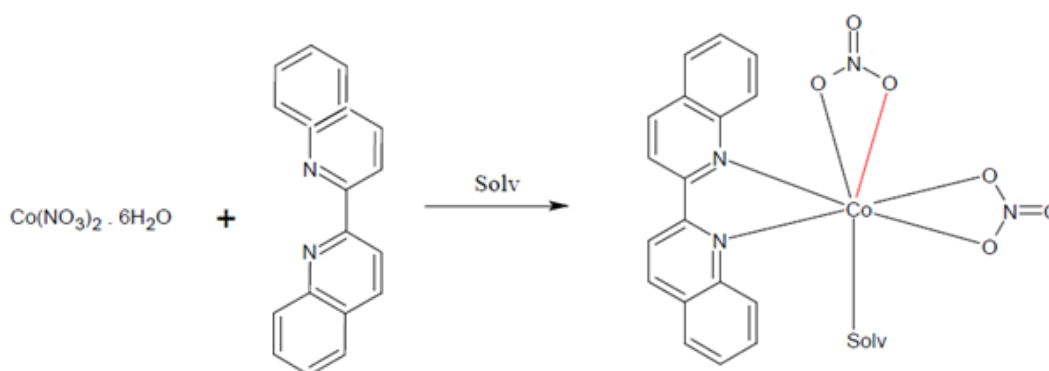
Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro:

[Co(neo)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], **1a**, (složení C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>CoO<sub>7</sub>N<sub>4</sub>; M<sub>r</sub> = 409,23 g/mol): C = 40,96 % (41,09 %); H = 3,43 % (3,45 %); N = 13,80 % (13,69 %).

[Co(bpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ACN)], **1b**, (složení C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CoO<sub>6</sub>N<sub>5</sub>; M<sub>r</sub> = 380,19 g/mol): C = 37,73 % (37,91 %); H = 2,61 % (2,92 %); N = 18,16 % (18,42 %).

### 4.3. Syntéza [Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(solv)]

Komplexní sloučeniny byly připraveny reakcí ligandu 2,2'-bichinolinu (100 mg; 0,39 mmol) a hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (113,5 mg; 0,39 mmol) v roztocích různých rozpouštědel (12 ml, isobutylalkohol pro **2a**, methanol pro **2b**, ethanol pro **2c**, propargylalkohol pro **2d**, allylalkohol pro **2e** a benzylalkohol pro **2f**) zahříváno pod zpětným chladičem po dobu 60 minut. Poté byl roztok zfiltrován a krystalizován difuzí diethyletheru. V rozmezí jednoho až sedmi dnů se z roztoku vyloučily krystalky. Pokud doba krystalizace přesáhla týden tak většinou vznikal jako vedlejší produkt reakce komplex [Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**2a**) a proto byla fázová čistota všech látek ověřována pomocí práškové RTG difrakce. Tato sloučenina lze připravit čistá stejným výše zmíněným postupem, ale za použití rozpouštědla isobutylalkohol.



Obrázek 188: Rovnice syntézy komplexů [Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(solv)], kde solv = Isobutylalkohol (**2a**), methylalkohol (**2b**), ethylalkohol (**2c**), propargylalkohol (**2d**), allylalkohol (**2e**) a benzylalkohol (**2f**)

Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro:

[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] dále **2a** (složení C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>r</sub> = 457,27 g/mol): C = 47,03 % (47,28 %); H = 2,88 % (3,09 %); N = 12,13 % (12,25 %),

[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)] (MeOH = methanol) dále **2b** (složení C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, M<sub>r</sub> = 471,30 g/mol): C = 48,02 % (48,42 %); H = 3,24 % (3,42 %); N = 11,46 % (11,89 %).

[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)] (EtOH = ethanol) dále **2c** (složení C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>r</sub> = 485,32 g/mol): C = 49,39 % (49,50 %); H = 3,74 % (3,74 %); N = 11,46 % (11,54 %).

[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PgOH)] (PgOH = propargylalkohol) dále **2d** (složení C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>r</sub> = 527,36 g/mol): C = 49,97 % (50,11 %); H = 3,79 % (3,82 %); N = 10,39 % (10,62 %).

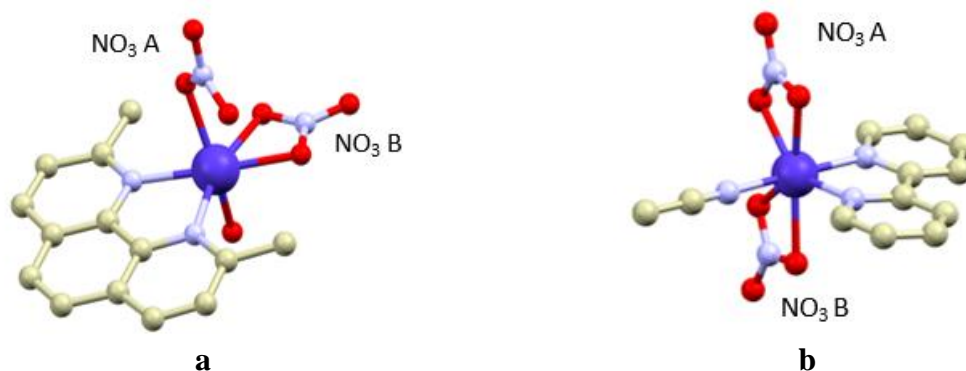
[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AyOH)] (AyOH = allylalkohol) dále **2e** (složení C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>r</sub> = 497,34 g/mol): C = 50,39 % (50,72 %); H = 3,51 % (3,65 %); N = 11,13 % (11,27 %).

[Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BzOH)] (BzOH = benzylalkohol) dále **2f** (složení C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sub>r</sub> = 579,44 g/mol): C = 53,73 % (53,89 %); H = 4,05 % (4,18 %); N = 9,58 % (9,67 %).

## 5. Výsledky a diskuze

### 5.1. Strukturální charakteristika sloučenin z krystalografické databáze

Látky **1a** a **1b**, u kterých krystalografická data již byla publikována předtím, byly charakterizovány elementární analýzou a jejich výsledky potvrdily předpokládaná složení  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  a  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$ . U těchto látek se podařilo připravit monokrystaly, které byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (obr. 19). Vzhledem k tomu, že struktura těchto látek již byla publikována, bylo cílem redeterminovat jejich strukturu při nízké teplotě (120 K).



Obrázek 199: Molekulové struktury komplexů **1a** a **1b**. Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená) a C (bílá)

Koordinaci sféru **1a** v ekvatoriální poloze tvoří bidentátně vázaný chelátový N-donorový ligand neokuproin a bidentátně vázaný chelátový nitrato-ligand (značen  $(\text{NO}_3)_\text{B}$ ). V axiální poloze je monodentátně vázán O-donorový ligand rozpouštědla a nitrato-ligand je také monodentátně vázán přes jeden atom kyslíku (značen  $(\text{NO}_3)_\text{A}$ ). (obr. 19)

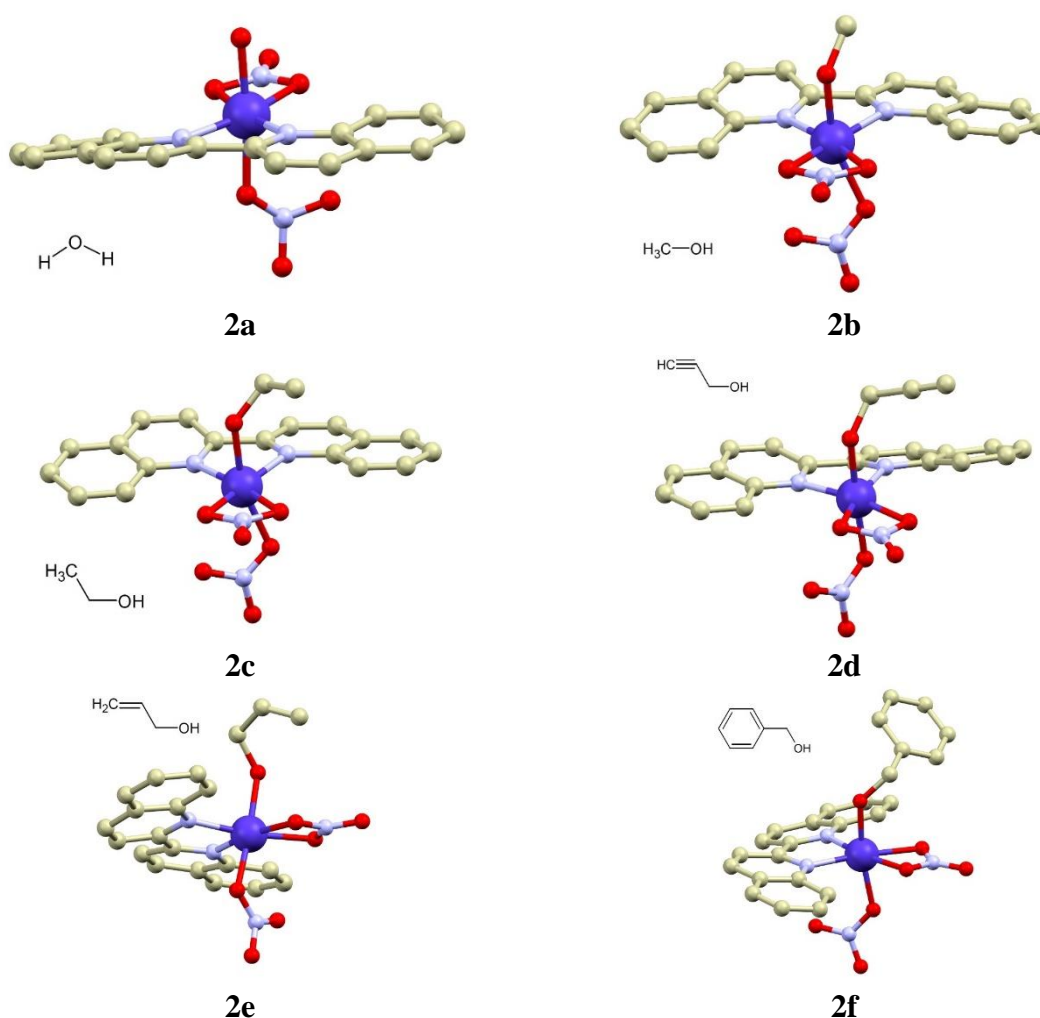
Při porovnání krystalografických údajů **1b** s již publikovaným komplexem **1b'** z krystalografické databáze bylo zjištěno, že prostorové grupy neodpovídají. Komplex připravený v této práci zaujímá prostorovou grupu  $P-1$ , zatímco grupa již publikovaného komplexu je monoklinická  $P2_1/c$ . Můžeme si všimnout i rozdílných vazebných vzdáleností, které jsou zejména patrné mezi centrálním atomem Co a nitrato ligandy  $\text{NO}_3^-$  (tab. 5).

Struktura	$d(\text{Co-N}(\text{ligand}))$	$d(\text{Co-O}(\text{NO}_3)_\text{A})$	$d(\text{Co-O}(\text{NO}_3)_\text{B})$	$d(\text{Co-N/O}(\text{solv}))$
<b>1a</b>	2,120 (2)	2,191 (2)	2,132 (3)	2,063 (2)
	2,135 (3)	2,562 (2)	2,311 (2)	
<b>1b</b>	2,103 (2)	2,202 (3)	2,236 (3)	2,075 (2)
	2,115 (4)	2,318 (3)	2,213 (3)	
<b>1b'</b>	2,093 (1)	2,363 (2)	2,263 (2)	2,079 (2)
	2,088 (2)	2,148 (2)	2,179 (1)	

Tabulka 5: Vazebné vzdálenosti v již připravených komplexech  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  a  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$ . Pozn. Vzdálenosti udávány v Å

## 5.2. Strukturální charakteristika $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$

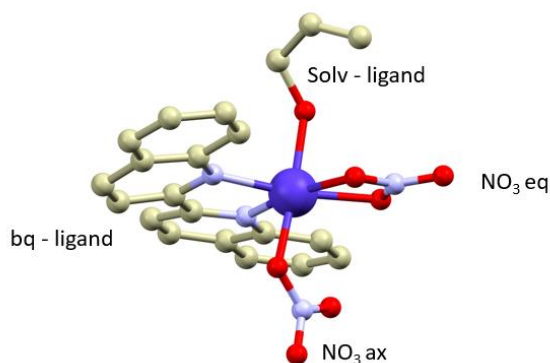
U nově syntetizovaných látek **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** a **2f** byla určena krystalová struktura monokrystalovou rentgenovou difrakční analýzou, která potvrdila předpokládané složení  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$ . (obr. 20).



Obrázek 2020: Molekulová struktura komplexů  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  se strukturálními vzorci rozpouštědel ((**2a**) – voda, (**2b**) – methylalkohol, (**2c**) – ethylalkohol, (**2d**) – propargylalkohol, (**2e**) – allylalkohol, (**2f**) – benzylalkohol). Atomy vodíku nejsou pro zvýšení přehlednosti zobrazeny. Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená) a C (bílá)

Koordinační sféru u sloučenin **2a** – **f** v ekvatoriální poloze tvoří bidentátně vázaný chelátový ligand 2,2'-bichinolin a bidentátně vázaný chelátový nitrato-ligand. Naproti tomu

v axiální poloze je monodentátně navázán O-donorový ligand rozpouštědla a nitrato-ligand je monodentátně vázán přes jeden atom kyslíku (obr. 21).



Obrázek 211: Grafické znázornění molekulové struktury komplexů typu  $[Co(bq)(NO_3)_2(solv)]$  s popiskem označujícím ligandy Vysvětlivky: (ax) = axiální poloha; (eq) = ekvatoriální poloha; (bq) = 2,2'-bichinolin; (solv) = solvent (rozpouštědlo); Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená) a C (bílá)

Vazebné délky mezi atomy dusíku 2,2'-bichinolinu a centrálním atomem Co(II) se pohybují ve vzdálenosti  $d(\text{Co-N}) = 2,10 - 2,12 \text{ \AA}$ , mezi centrálním atomem Co(II) a atomem kyslíku rozpouštědla  $d(\text{Co-O}) = 2,03 - 2,11 \text{ \AA}$ , mezi atomy kyslíků nitrato-ligandu v ekvatoriální poloze  $d(\text{Co-O}) = 2,13 - 2,20 \text{ \AA}$  a v axiální poloze vzdálenost jednoho atomu kyslíku k centrálnímu atomu nabývá hodnot  $d(\text{Co-O}) = 2,07 - 2,18 \text{ \AA}$  a u druhého  $d(\text{Co}\cdots\text{O}) = 2,79 - 3,24 \text{ \AA}$  (tab. 6). Tyto vzdálenosti již řadíme mezi nekovalentní interakce, jež můžeme srovnávat například se středně silnými nebo slabými vodíkovými vazbami.<sup>71</sup> I tyto velmi slabé nekovalentní interakce však ovlivňují tvar koordinační sféry, což vede ke změně ligandového pole (symetrie i síly). Nejvýrazněji vliv prodlužování  $\text{Co}\cdots\text{O}$  interakce ovlivňuje axiální *trans*-úhel  $\text{O-Co-O(solv)}$ , který se zkracováním této interakce vychyluje od hodnoty typické pro ideální oktaedr ( $180^\circ$ , obr. 22, vlevo nahoře) až po hodnoty  $154,6^\circ$  u semikoordinovaného komplexu **1a** ( $d(\text{Co}\cdots\text{O}) = 2,562(3) \text{ \AA}$ ). Pozorujeme také výrazné ovlivnění celkové úhlové distorze měřené parametrem  $\Sigma$ , který je definován jako suma absolutní hodnoty odchylek dvanácti *cis*-úhlů, oktaedru (v případě ideálního oktaedru je  $\Sigma = 0$ ). Pro sloučeniny s nejdelší  $\text{Co}\cdots\text{O}$  je  $\Sigma$  výrazně vyšší (nad  $145^\circ$ ).

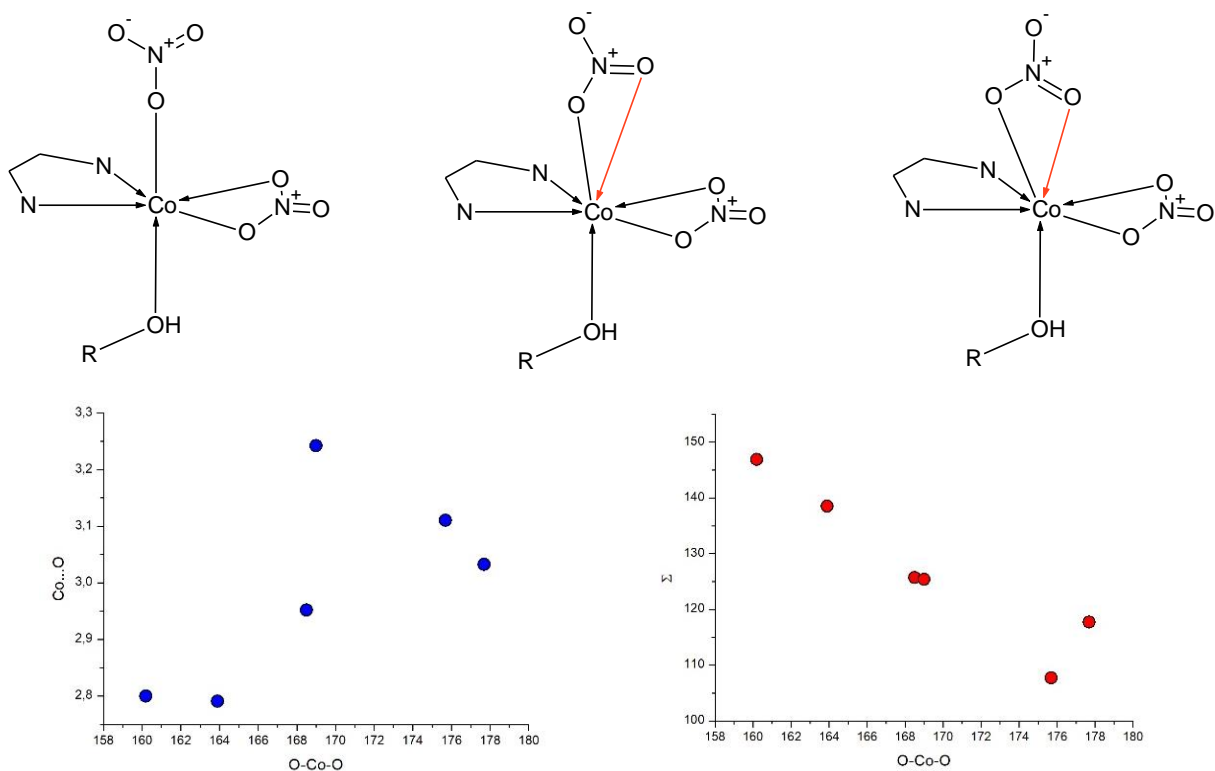
Struktura	$d(\text{Co-O}(\text{solv}))$	$d(\text{Co-N})$	$d(\text{Co-O}(\text{NO}_3)_{\text{eq}})$	$d(\text{Co-O}(\text{NO}_3)_{\text{ax}})$
<b>2a</b>	2,034 (2)	2,115 (2) 2,115 (2)	2,160 (2) 2,185 (2)	2,073 (2) 3,110 (4)
<b>2b</b>	2,079 (3)	2,106 (4) 2,114 (3)	2,194 (3) 2,160 (3)	2,173 (5) 2,800 (5)
<b>2c</b>	2,116 (4)	2,104 (3) 2,112 (4)	2,175 (3) 2,165 (3)	2,159 (5) 2,756 (6)
<b>2d</b>	2,070 (3)	2,109 (2) 2,101 (2)	2,196 (2) 2,132 (2)	2,113 (3) 3,032 (3)
<b>2e</b>	2,091 (4)	2,112 (4) 2,119 (4)	2,171 (4) 2,178 (4)	2,103 (4) 2,952 (5)
<b>2f</b>	2,089 (2)	2,105 (2) 2,097 (2)	2,168 (2) 2,167 (2)	2,095 (2) 3,242 (2)

Tabulka 6: Vazebné vzdálenosti v nově připravených komplexech  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{Solv})]$ . Pozn. Vzdálenosti udávány v Å

U připravených struktur na základě vazebných vzdáleností z rentgenostrukturní analýzy byl pomocí programu Shape 2.1 určen tvar koordinačního polyedru. Uvedené vypočítané hodnoty u všech komplexů nejlépe odpovídaly oktaedrickému tvaru koordinačního polyedru. (Příloha – tab. 10 a 11)

Struktura	$(\text{O-Co-O}(\text{solv}))_{\text{ax}} [^\circ]$	$(\text{N-Co-O})_{\text{eq}} [^\circ]$	$\Sigma [^\circ]$
<b>2a</b>	175,71 (6)	168,06 (6) 172,00 (6)	107,7
<b>2b</b>	160,22 (1)	168,81 (1) 169,79 (1)	146,9
<b>2c</b>	163,71 (3)	168,44 (2) 169,65 (2)	138,5
<b>2d</b>	177,71 (8)	171,12 (8) 167,32 (8)	117,7
<b>2e</b>	168,50 (1)	168,95 (1) 168,79 (1)	125,7
<b>2f</b>	168,98 (8)	169,51 (8) 170,58 (8)	125,4

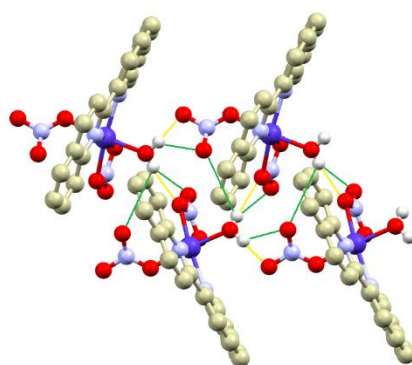
Tabulka 7: Vazebné úhly v chromoforu a parametr distorze cis-úhlů oktaedru  $\Sigma$  u látek strukturního typu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$



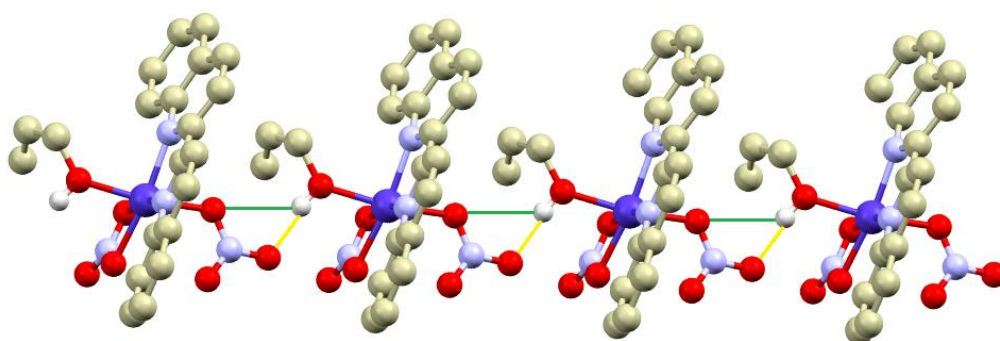
Obrázek 222: Schematické zobrazení přechodu mezi hexa a heptakoordinací u sloučenin  $[Co(bq)(NO_3)_2(solv)]$  (nahore); Zobrazení vztahu mezi axiálním trans-úhlem  $O-Co-O(solv)$  a vzdálenosti  $Co\cdots O$  monodentátně koordinovaného  $NO_3^-$  ligandu (dole vlevo) a parametru celkové úhlové distorze cis-úhlů oktaedru  $\Sigma$  (dole vpravo)

V připravených komplexech můžeme pozorovat dvě uspořádání komplexních molekul v krystalu pomocí  $O-H\cdots H$  vodíkových vazeb mezi rozpouštědlovými a dusičnanovými ligandy. První uspořádání je u látek, kde je ligandovým rozpouštědlem voda. V tomto uspořádání se tvoří 1-D řetězce žebříkového typu. Druhé uspořádání pozorujeme u látek, kde je rozpouštědlovým ligandem alkohol a tvoří se v nich čisté 1-D řetězce. Vodíkové vazby ve strukturách nabývají dvě rozdílné délky  $d_1(O\cdots O) = 2,64 - 2,72 \text{ \AA}$  a  $d_2(O\cdots O) = 2,80 - 3,02 \text{ \AA}$ . (obr. 23)





2a



2e

Obrázek 233: Uspořádání připravených komplexních molekul v krystalu pomocí vodíkových vazeb. 1 = voda; 2 = ostatní alkoholy, na obrázku AllylOH; Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), O (červená), C (bílá), žlutá spojnice  $d_1$  a zelená spojnice  $d_2$

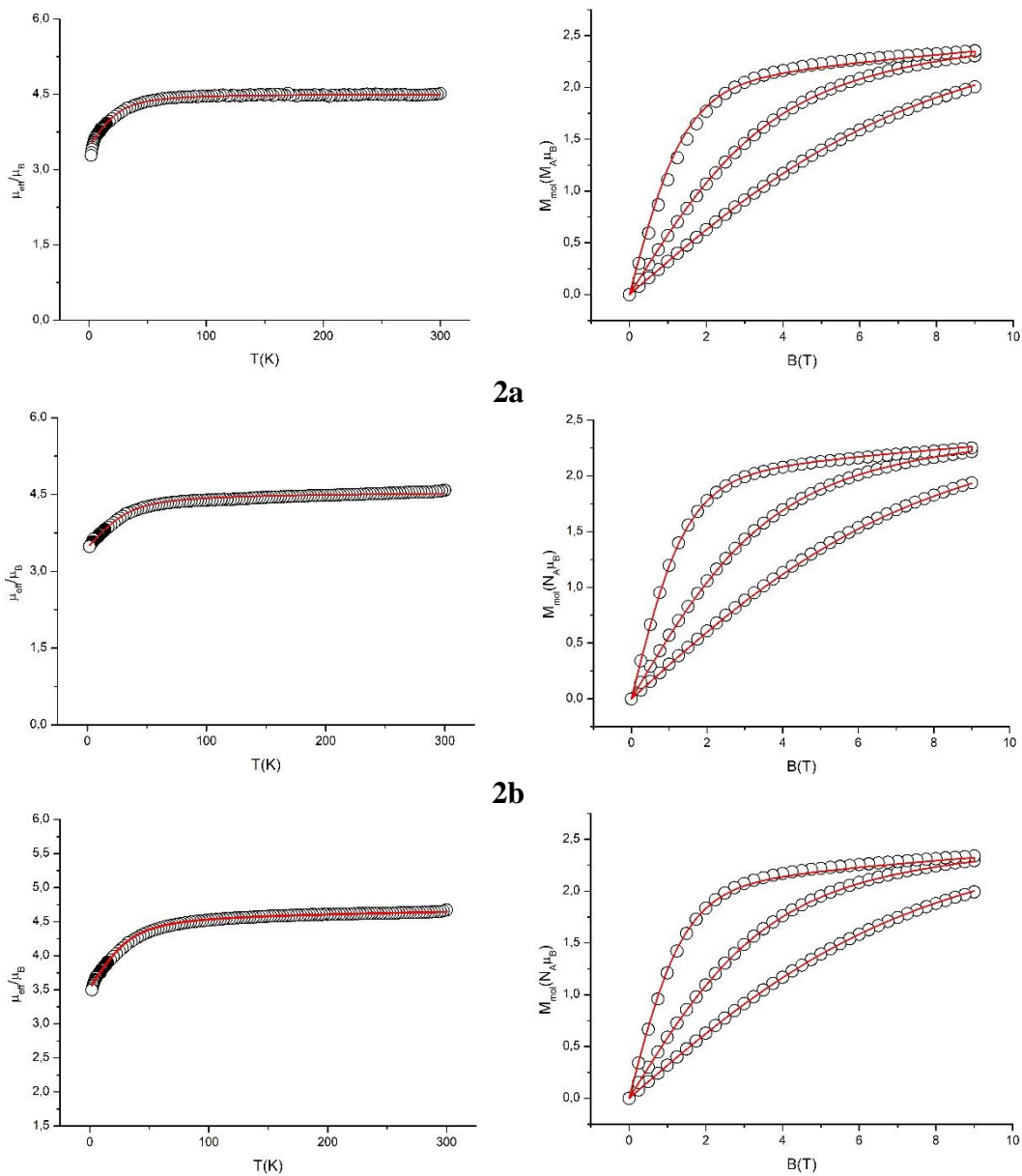
### 5.3. Magnetické vlastnosti [Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(solv)]

Všechny nově připravené látky **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** a **2f** byly podrobeny analýze magnetických vlastností ve stejnosměrném (DC) a měření ve střídavém (AC) magnetickém poli byly podrobeny látky.

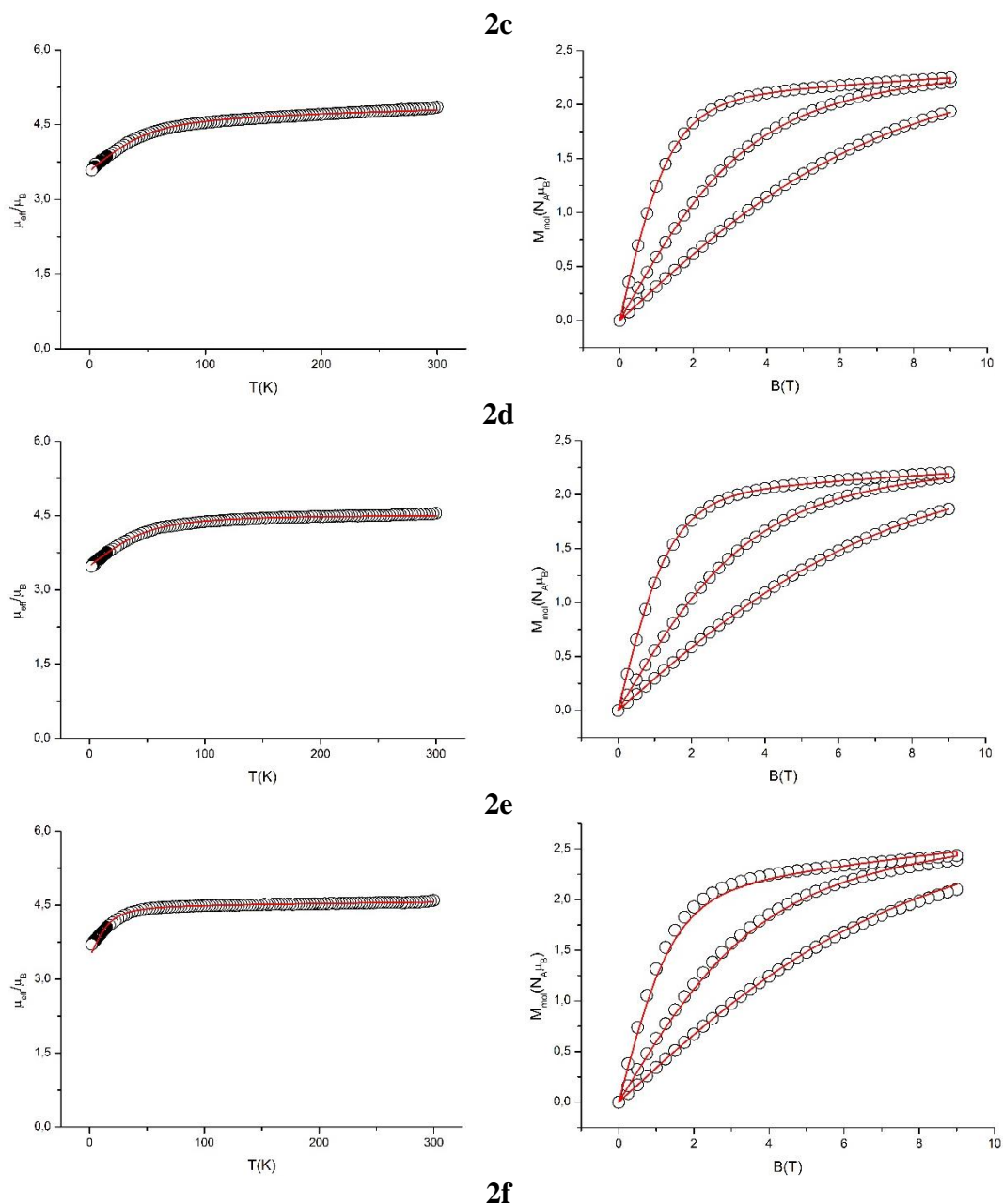
#### 5.3.1. DC měření

Při měření ve stejnosměrném magnetickém poli se zjišťovala závislost magnetického momentu na teplotě a změna molární magnetizace na poli při různých teplotách (2, 5 a 10 K). Závislostí magnetického momentu na teplotě se dá určit hodnota gyromagnetického faktoru  $g_2$  a také jestli v molekule probíhá štěpení v nulovém poli nebo dochází k antiferomagnetickým interakcím mezi molekulami. Oba dva jevy se projevují prudkým poklesem hodnot  $\mu_{eff}/\mu_B$  a dají se rozlišit proložením závislosti molární magnetizace na magnetickém poli při konstantní

teplotě Brillouinovou funkcí (Rovnice 10). Odchyłka experimentálních dat od Brillouinovy funkce určuje, že dochází ke štěpení v nulovém poli.



Obrázek 24: Grafy teplotní závislosti efektivního magnetického momentu a teploty (vlevo) a graf závislosti molární magnetizace na magnetickém poli při teplotách 2, 5 a 10 K (vpravo); Vysvětlivky: Kroužky = experimentální data, červená čára = fit



Obrázek 25: Grafy teplotní závislosti efektivního magnetického momentu a teploty (vlevo) a graf závislosti molární magnetizace na magnetickém poli při teplotách 2, 5 a 10 K (vpravo); Vysvětlivky: Kroužky = experimentální data, červená čára = fit

V grafech popisujících teplotní závislost efektivního magnetického momentu můžeme pozorovat u všech látek prudký pokles  $\mu_{eff}/\mu_B$  při teplotě okolo 50 K (obr. 24 a 25). Ze získaných dat se v programu MATLAB (easy spin modul) fitováním na spinový Hamiltonián (Rovnice 14) zjišťovaly hodnoty parametrů  $g_{iso}$ ,  $D$ , a  $E/D$ . (tab. 8)

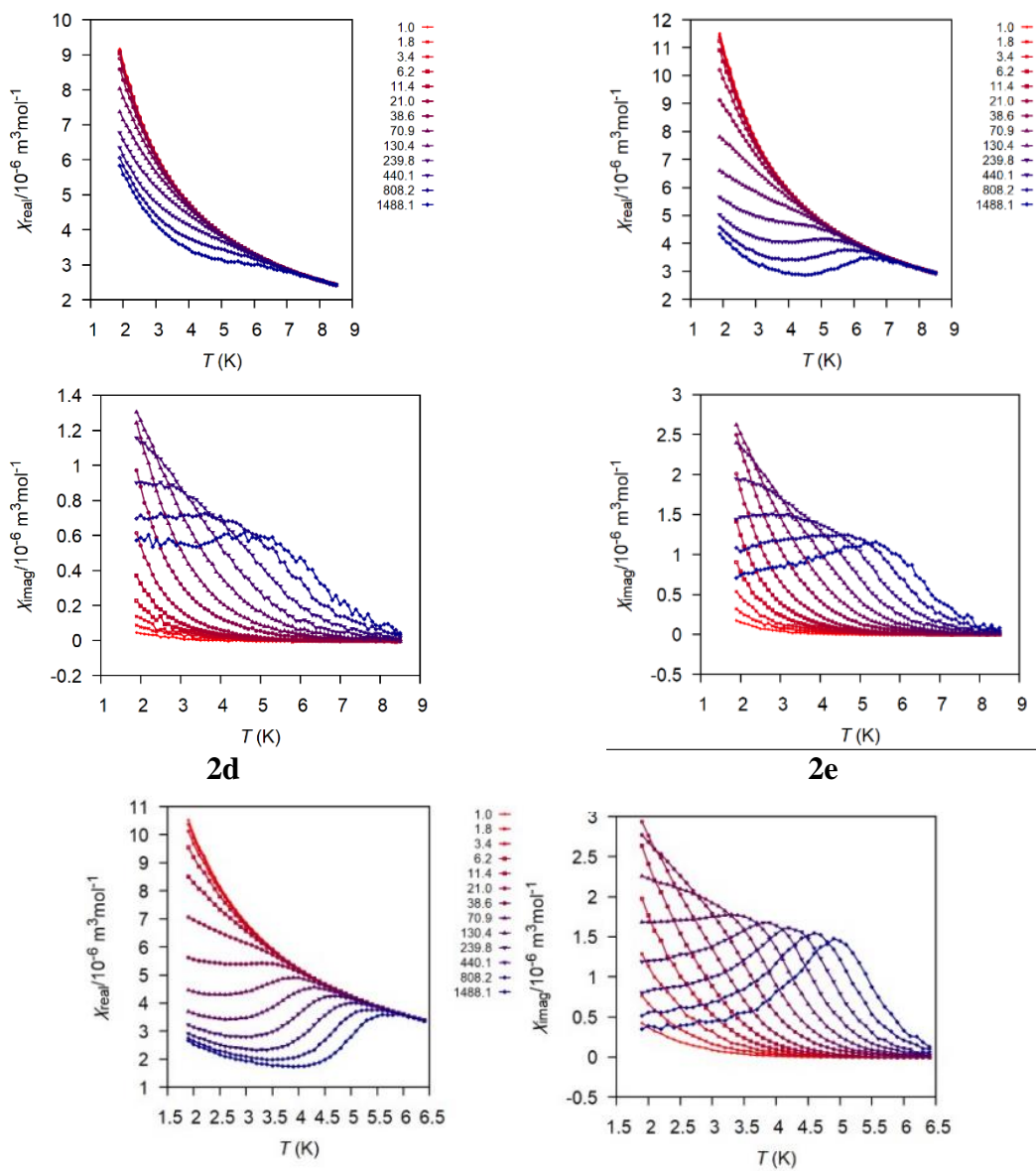
Struktura	$g_{iso}$	$D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E/D$
<b>2a</b>	2,320	24,8	0,00
<b>2b</b>	2,311	31,9	0,07
<b>2c</b>	2,357	31,3	0,00
<b>2d</b>	2,392	46,2	0,13
<b>2e</b>	2,330	46,0	0,10
<b>2f</b>	2,314	16,8	0,04

Tabulka 8: Hodnoty parametrů  $g_{iso}$ ,  $D$ ,  $E/D$  získané nafitováním statických magnetických dat pro komplexy strukturního typu  $[Co(bq)(NO_3)_2(soln)]$

### 5.3.2. AC měření

Měřením ve střídavém magnetickém poli se měří reálná  $\chi_M'$  a imaginární  $\chi_M''$  složka susceptibility. Průběhy  $\chi_M'$  a  $\chi_M''$  jsou u SIM frekvenčně závislé a s rostoucí frekvencí střídavého magnetického pole se maximum snižuje  $\chi_M''$  a zároveň se posouvá k vyšším hodnotám teploty.

Nejčastěji se pomalá relaxace magnetizace projevuje umístěním vzorku do slabého (pod 1 T) stacionárního magnetického pole. Takové látky se pak nazývají polem indukované jednomolekulové (jednoiontové) magnety. To je i případ látek **2d**, **2e** a **2f**, které v nulovém statickém poli nevykazují pomalou relaxaci magnetizace. Při měřeních v externím poli  $B = 0,1$  T již relaxaci vykazují (obr. 26) a tak je můžeme klasifikovat jako polem indukované SIMs.

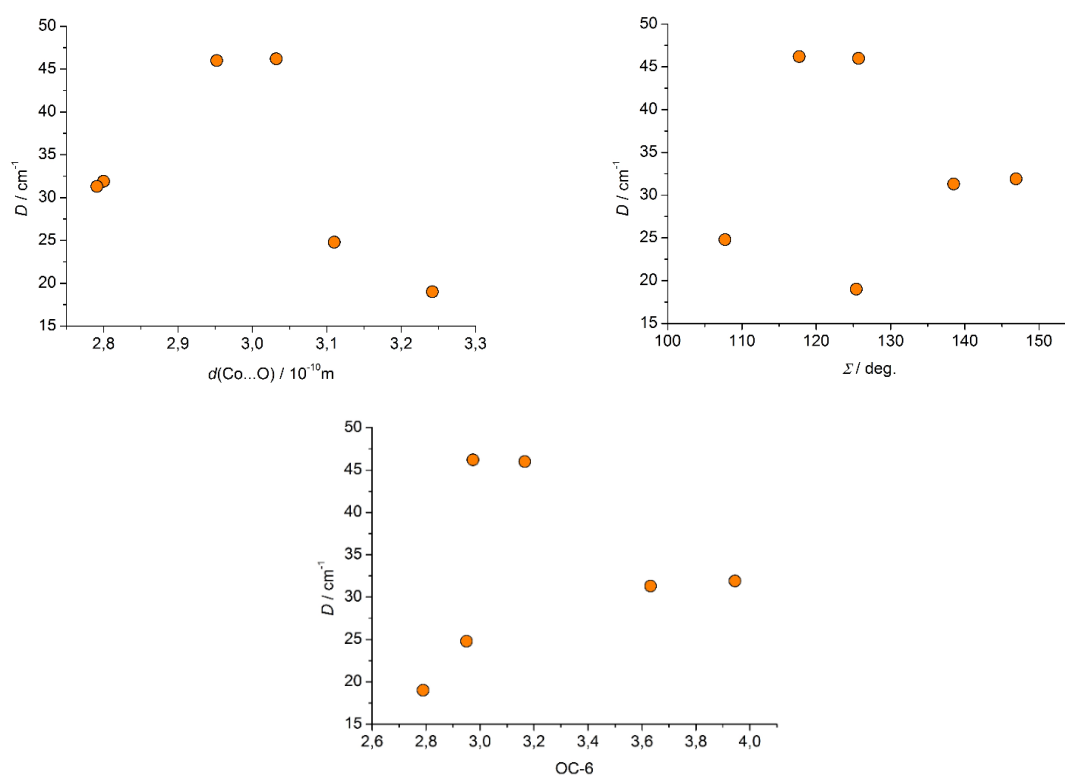


2f

Obrázek 246: Závislost reálné složky susceptibility (nahore) a imaginární složky susceptibility (dole) na teplotě

### 5.3.3. Magneto-strukturní vztah látek [Co(bq)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(solv)]

Pro látky **2a-2f** byla naměřena magnetická data a určena jejich krystalová struktura. Ze struktur **2a-2f** je zřejmé, že komplexní molekuly jsou hexakoordinované nebo hexakoordinované s nekovalentním kontaktem typu Co···O, který se projevuje nezanedbatelným vlivem na úhlovou deformaci koordinačních polyedrů (obr. 22 nahoře). Proto jsme se rozhodli prostudovat možné vztahy mezi vybranými strukturními parametry a parametrem axiální magnetické anizotropie  $D$ . Konkrétně byly do grafu vyneseny hodnoty experimentálně určených parametrů  $D$  jako funkce a) vzdálenosti Co···O, b)  $\Sigma$  úhlové distorze *cis*-úhlů, c) hodnoty koeficientů odchylky od ideální oktaedrické geometrie vypočteny programem SHAPE (obr. 27). Z připravených grafů je zjevné, že mezi těmito parametry není lineární závislost. Je však nutno podotknout, že ani u předtím publikovaných magnetostrukturních korelací pro komplexy Co(II) nebyla korelace lineární funkcí.<sup>72</sup>



Obrázek 25: Parametr  $D$  jako funkce vzdálenosti Co···O (vlevo nahoře),  $\Sigma$  úhlové distorze *cis*-úhlů (vpravo nahoře) a hodnoty koeficientů odchylky od ideální oktaedrické geometrie vypočteny programem SHAPE

## 6. Závěr

Podářilo se mi připravit šest nových sloučenin typu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  (bq = 2,2'-bichinolin; solv = O-donorový ligand rozpoučt) a dvě sloučeniny  $[\text{Co}(\text{neo})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (neo = neokuproin) a  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2(\text{ACN})]$  (bpy = 2,2'-bipyridin; ACN = acetonitril), které již byly znány z literatury, avšak u komplexu s acetonitrilem byl připraven nový polymorf. Všechny nově připravené sloučeniny byly podrobeny magnetické a strukturní charakterizaci metodou elementární analýzy, krystalovou a práškovou rentgenovou difrakcí a SQUID magnetometrií. Analýzou magnetických dat na spinový Hamiltonián bylo zjišřeno, že tyto sloučeniny nabývají velké magnetické anizotropie ne však axiálního, ale rovinného typu ( $D > 0$ ). Z měření dynamických magnetických vlastností byla zjišřena pomalá relaxace magnetizace v nenulovém externím poli u třech sloučenina (**2d**, **2e** a **2f**) a proto tyto sloučeniny můžeme klasifikovat jako polem indukované jednoiontové magnety.

## Použitá literatura

1. Benelli, C.; Gatteschi, D., *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*. Wiley: 2015.
2. 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.
3. Piquer, L. R.; Sanudo, E. C., Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets. *Dalton T* **2015**, 44 (19), 8771-8780.
4. (a) Yu, C.-J.; Graham, M. J.; Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Krzyaniak, M. D.; Wasielewski, M. R.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E., Long Coherence Times in Nuclear Spin-Free Vanadyl Qubits. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (44), 14678-14685; (b) Atzori, M.; Tesi, L.; Morra, E.; Chiesa, M.; Sorace, L.; Sessoli, R., Room-Temperature Quantum Coherence and Rabi Oscillations in Vanadyl Phthalocyanine: Toward Multifunctional Molecular Spin Qubits. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (7), 2154-2157; (c) Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E., Millisecond Coherence Time in a Tunable Molecular Electronic Spin Qubit. *ACS Central Science* **2015**, 1 (9), 488-492; (d) Warner, M.; Din, S.; Tupitsyn, I. S.; Morley, G. W.; Stoneham, A. M.; Gardener, J. A.; Wu, Z.; Fisher, A. J.; Heutz, S.; Kay, C. W. M.; Aepli, G., Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor. *Nature* **2013**, 503, 504; (e) Bader, K.; Dengler, D.; Lenz, S.; Endeward, B.; Jiang, S.-D.; Neugebauer, P.; van Slageren, J., Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit. *Nature Communications* **2014**, 5, 5304.
5. Klikorka, J.; Hájek, B.; Vojtinský, J., *Obecná a anorganická chemie*. Státní nakladatelství technické literatury Alfa: Praha, 1985.
6. Kameníček, J.; Šindelář, Z.; Pastorek, R.; Kašpárek, F., *Anorganická chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc, 1997.
7. Březina, F.; Pastorek, R., *Koordinační chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc, 1991.
8. Jursík, F., *Anorganická chemie kovů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2002.
9. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Anorganická chemie*. VŠCHT Praha: Praha, 2012.
10. Sedlák, B.; Štoll, I., *Elektrina a magnetismus*. Academia: Praha, 2002.
11. Boča, R., *Chémia koordinačných a organokovových zlúčenín*. Nakladateľstvo STU: Bratislava, 2011.
12. Boča, R., *Magnetické a elektrické vlastnosti látok*. Vydavateľstvo STU: Bratislava, 2010.
13. Hilzinger, R.; Rodewald, W., *Magnetic Materials*. Wiley: 2013.
14. Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press: 2010.
15. Layfield, R. A., Organometallic Single-Molecule Magnets. *Organometallics* **2014**, 33 (5), 1084-1099.
16. Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R., Single-Molecule Magnets. *MRS Bulletin* **2011**, 25 (11), 66-71.
17. Neese, F.; Pantazis, D. A., What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discussions* **2011**, 148 (0), 229-238.
18. Waldmann, O., A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46 (24), 10035-10037.
19. Goswami, S.; Mondal, A. K.; Konar, S., Nanoscopic molecular magnets. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, 2 (8), 687-712.
20. Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Springer-Verlag: 1986.



21. Murrie, M., Cobalt(ii) single-molecule magnets. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (6), 1986-1995.
22. Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; Alonso, P. J.; Camón, A.; Ruiz, E.; Luis, F., Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy. *Nature Communications* **2014**, *5*, 4300.
23. Craig, G. A.; Murrie, M., 3d single-ion magnets. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (8), 2135-2147.
24. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y., Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8694-8695.
25. Guo, F. S.; Day, B. M.; Chen, Y. C.; Tong, M. L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A., A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (38), 11445-11449.
26. Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R., Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (4), 1224-1225.
27. Jurca, T.; Farghal, A.; Lin, P.-H.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Richeson, D. S., Single-Molecule Magnet Behavior with a Single Metal Center Enhanced through Peripheral Ligand Modifications. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (40), 15814-15817.
28. Grigoropoulos, A.; Pissas, M.; Papatolis, P.; Psycharis, V.; Kyritsis, P.; Sanakis, Y., Spin-Relaxation Properties of a High-Spin Mononuclear MnIII O<sub>6</sub>-Containing Complex. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (22), 12869-12871.
29. Samuel, P. P.; Mondal, K. C.; Amin Sk, N.; Roesky, H. W.; Carl, E.; Neufeld, R.; Stalke, D.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Christian, J.; Ramachandran, V.; van Tol, J.; Dalal, N. S., Electronic Structure and Slow Magnetic Relaxation of Low-Coordinate Cyclic Alkyl(amino) Carbene Stabilized Iron(I) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (34), 11964-11971.
30. Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagyi, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, D. J., A Mononuclear Fe(III) Single Molecule Magnet with a 3/2↔5/2 Spin Crossover. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (33), 13651-13661.
31. Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K., Synthesis, Electronic Structure, and Magnetism of [Ni(6-Mes)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: A Two-Coordinate Nickel(I) Complex Stabilized by Bulky N-Heterocyclic Carbenes. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (37), 13640-13643.
32. Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Liu, J.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihéry, N., Giant Ising-Type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes: Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (8), 3017-3026.
33. Nemeč, I.; Herchel, R.; Kern, M.; Neugebauer, P.; van Slageren, J.; Trávníček, Z., Magnetic Anisotropy and Field-induced Slow Relaxation of Magnetization in Tetracoordinate Co(II) Compound [Co(CH(3)-im)(2)Cl(2)]. *Materials* **2017**, *10* (3), 249.
34. Nemeč, I.; Herchel, R.; Trávníček, Z., Two polymorphic Co(ii) field-induced single-ion magnets with enormous angular distortion from the ideal octahedron. *Dalton T* **2018**, *47* (5), 1614-1623.
35. Eichhöfer, A.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Bodenstein, T.; Weigend, F., Slow Magnetic Relaxation in Trigonal-Planar Mononuclear Fe(II) and Co(II) Bis(trimethylsilyl)amido Complexes—A Comparative Study. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (4), 1962-1974.

36. Fataftah, M. S.; Zadrozny, J. M.; Rogers, D. M.; Freedman, D. E., A Mononuclear Transition Metal Single-Molecule Magnet in a Nuclear Spin-Free Ligand Environment. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (19), 10716-10721.
37. Rechkemmer, Y.; Breitgoff, F. D.; van der Meer, M.; Atanasov, M.; Hakl, M.; Orlita, M.; Neugebauer, P.; Neese, F.; Sarkar, B.; van Slageren, J., A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. *Nature Communications* **2016**, *7*, 10467.
38. Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R., Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes [Co(EPh)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (EO, S, Se). *Polyhedron* **2013**, *64*, 209-217.
39. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C., Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2[prime or minute]-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, (7), 1349-1356.
40. Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E., Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289-290*, 379-392.
41. Nemeč, I.; Liu, H.; Herchel, R.; Zhang, X.; Trávníček, Z., Magnetic anisotropy in pentacoordinate 2,6-bis(arylazanylidene-1-chloromethyl)pyridine cobalt(II) complexes with chlorido co-ligands. *Synthetic Metals* **2016**, *215*, 158-163.
42. Xiang, J.; Liu, J.-J.; Chen, X.-X.; Jia, L.-H.; Yu, F.; Wang, B.-W.; Gao, S.; Lau, T.-C., Slow magnetic relaxation in a mononuclear 8-coordinate Fe(ii) complex. *Chemical Communications* **2017**, *53* (9), 1474-1477.
43. Chen, L.; Wang, J.; Wei, J.-M.; Wernsdorfer, W.; Chen, X.-T.; Zhang, Y.-Q.; Song, Y.; Xue, Z.-L., Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Eight-Coordinate Cobalt(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (35), 12213-12216.
44. 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.
45. Roy, S.; Oyarzabal, I.; Vallejo, J.; Cano, J.; Colacio, E.; Bauza, A.; Frontera, A.; Kirillov, A. M.; Drew, M. G. B.; Das, S., Two Polymorphic Forms of a Six-Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with Easy-Plane Anisotropy: Structural Features, Theoretical Calculations, and Field-Induced Slow Relaxation of the Magnetization. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (17), 8502-8513.
46. 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.
47. Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E., Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Six-Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Positive Anisotropy. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (38), 15704-15707.
48. Sertphon, D.; Murray, K. S.; Phonsri, W.; Jover, J.; Ruiz, E.; Telfer, S. G.; Alkas, A.; Harding, P.; Harding, D. J., Slow relaxation of magnetization in a bis-mer-tridentate octahedral Co(ii) complex. *Dalton T* **2018**, *47* (3), 859-867.
49. Gómez-Coca, S.; Urtizberea, A.; Cremades, E.; J Alonso, P.; Camon, A.; Ruiz, E.; Luis, F., *Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy*. 2014; Vol. 5, p 4300.
50. Herchel, R.; Váhovská, L.; Potočňák, I.; Trávníček, Z., Slow Magnetic Relaxation in Octahedral Cobalt(II) Field-Induced Single-Ion Magnet with Positive Axial and Large Rhombic Anisotropy. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (12), 5896-5898.
51. Ishikawa, R.; Horii, Y.; Nakanishi, R.; Ueno, S.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M.; Kawata, S., Field-Induced Single-Ion Magnetism Based on Spin-Phonon Relaxation in a

Distorted Octahedral High-Spin Cobalt(II) Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2016 (20), 3233-3239.

52. Palii, A. V.; Korchagin, D. V.; Yureva, E. A.; Akimov, A. V.; Misochko, E. Y.; Shilov, G. V.; Talantsev, A. D.; Morgunov, R. B.; Aldoshin, S. M.; Tsukerblat, B. S., Single-Ion Magnet Et<sub>4</sub>N[CoII(hfac)<sub>3</sub>] with Nonuniaxial Anisotropy: Synthesis, Experimental Characterization, and Theoretical Modeling. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (19), 9696-9706.

53. Rajnák, C.; Titiš, J.; Moncol, J.; Renz, F.; Boča, R., Field-Supported Slow Magnetic Relaxation in Hexacoordinate CoII Complexes with Easy Plane Anisotropy. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (11), 1520-1525.

54. Diaz-Torres, R.; Menelaou, M.; Roubeau, O.; Sorrenti, A.; Brandariz-de-Pedro, G.; Sanudo, E. C.; Teat, S. J.; Fraxedas, J.; Ruiz, E.; Aliaga-Alcalde, N., Multiscale study of mononuclear CoII SMMs based on curcuminoid ligands. *Chem Sci* **2016**, 7 (4), 2793-2803.

55. Vahovska, L.; Vitushkina, S.; Potocnak, I.; Travnicek, Z.; Herchel, R., Effect of linear and non-linear pseudohalides on the structural and magnetic properties of Co(ii) hexacoordinate single-molecule magnets. *Dalton T* **2018**, 47 (5), 1498-1512.

56. Ding, Z.-Y.; Meng, Y.-S.; Xiao, Y.; Zhang, Y.-Q.; Zhu, Y.-Y.; Gao, S., Probing the influence of molecular symmetry on the magnetic anisotropy of octahedral cobalt(ii) complexes. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2017**, 4 (11), 1909-1916.

57. Novikov, V. V.; Pavlov, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M.-E.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Winpenny, R. E. P., A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (31), 9792-9795.

58. Peng, Y.; Bodenstern, T.; Fink, K.; Mereacre, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K., Magnetic anisotropy of a CoII single ion magnet with distorted trigonal prismatic coordination: theory and experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18 (43), 30135-30143.

59. Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S., Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(ii) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier. *Chem Sci* **2013**, 4 (4), 1802-1806.

60. Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Alvarez, S., Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9 (6), 1281-1295.

61. Huang, X.-C.; Zhou, C.; Shao, D.; Wang, X.-Y., Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Cobalt(II) Compounds with Pentagonal Bipyramid Geometry. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53 (24), 12671-12673.

62. Chen, L.; Chen, S.-Y.; Sun, Y.-C.; Guo, Y.-M.; Yu, L.; Chen, X.-T.; Wang, Z.; Ouyang, Z. W.; Song, Y.; Xue, Z.-L., Slow magnetic relaxation in mononuclear seven-coordinate cobalt(ii) complexes with easy plane anisotropy. *Dalton T* **2015**, 44 (25), 11482-11490.

63. Antal, P.; Drahoš, B.; Herchel, R.; Trávníček, Z., Late First-Row Transition-Metal Complexes Containing a 2-Pyridylmethyl Pendant-Armed 15-Membered Macrocyclic Ligand. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Seven-Coordinate Cobalt(II) Compound. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (12), 5957-5972.

64. Schleife, F.; Rodenstein, A.; Kirmse, R.; Kersting, B., Seven-coordinate Mn(II) and Co(II) complexes of the pentadentate ligand 2,6-diacetyl-4-carboxymethyl-pyridine bis(benzoylhydrazone): Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 374 (1), 521-527.

65. Dey, M.; Dutta, S.; Sarma, B.; Deka, R. C.; Gogoi, N., Modulation of the coordination environment: a convenient approach to tailor magnetic anisotropy in seven coordinate Co(ii) complexes. *Chemical Communications* **2016**, 52 (4), 753-756.

66. Drahoš, B.; Herchel, R.; Trávníček, Z., Impact of Halogenido Coligands on Magnetic Anisotropy in Seven-Coordinate Co(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (9), 5076-5088.
67. Shao, D.; Zhang, S.-L.; Shi, L.; Zhang, Y.-Q.; Wang, X.-Y., Probing the Effect of Axial Ligands on Easy-Plane Anisotropy of Pentagonal-Bipyramidal Cobalt(II) Single-Ion Magnets. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (21), 10859-10869.
68. Vacík, J., *Obecná chemie*. Státní pedagogické nakladatelství: 1986.
69. Dorset, D. L., X-ray Diffraction: A Practical Approach. *Microscopy and Microanalysis* **2005**, *4* (5), 513-515.
70. Brown, D. S.; Lee, J. D.; Melsom, B. G. A.; Hathaway, B. J.; Procter, I. M.; Tomlinson, A. A. G., The structure of Cu(en)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and an infrared spectral criterion for "semi-coordinated" polyanions. *Chemical Communications (London)* **1967**, (8), 369-371.
71. Steiner, T., The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (1), 48-76.
72. Titiš, J.; Boča, R., Magnetostructural D Correlations in Hexacoordinated Cobalt(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (22), 11838-11845.

## Přílohy

Struktura	Prostorová grupa	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V [Å <sup>3</sup> ]	T [K]
<b>1a</b>	$P2_1/n$	11,103 (4)	10,717 (3)	14,727 (3)	90,00	110,938 (10)	90,00	1636,7	120
<b>1b</b>	$P-1$	8,4499 (14)	10,027 (2)	10,457 (2)	118,245 (7)	95,523 (6)	98,347 (7)	758,277	120
<b>1b'</b>	$P2_1/c$	10,8753 (11)	16,6610 (17)	8,3565 (9)	90,00	93,751 (2)	90,00 (0)	1510,9	120
<b>2a</b>	$P2_1/c$	11,003 (2)	21,600 (4)	7,917 (2)	90,00 (3)	103,45 (3)	90,00 (3)	1829,99	120
<b>2b</b>	$P-1$	7,384 (5)	8,360 (7)	16,500(12)	81,87 (3)	87,539 (19)	82,08 (2)	998,409	120
<b>2c</b>	$P-1$	7,537 (4)	8,239 (4)	17,208 (7)	80,169 (12)	82,921 (16)	84,701 (18)	1042,07	120
<b>2d</b>	$P2_1/n$	7,308 (4)	15,943 (8)	17,226 (5)	90,00 (0)	98,356 (12)	90,00 (0)	1985,72	120
<b>2e</b>	$P-1$	7,348 (8)	8,125 (11)	17,58 (2)	79,12 (6)	80,64 (4)	86,60 (5)	1016,54	120
<b>2f</b>	$P2_1/c$	7,5521 (5)	19,7923 (15)	16,1695 (12)	90,00 (0)	101,411 (0)	90,00 (0)	2369,14	120

Tabulka 99: Základní krystalografická data

Struktura	HP-6	PPY-6	OC-6	TRP-6	JPPY-6
<b>1a</b>	22,425	17,791	5,019	10,401	20,183
<b>1b</b>	27,452	18,360	5,726	8,602	21,080
<b>1b'</b>	32,491	18,623	5,950	7,797	22,634
<b>2a</b>	24,271	24,243	2,950	16,043	27,151
<b>2b</b>	22,373	20,714	3,945	12,124	23,427
<b>2c</b>	21,934	21,287	3,632	12,969	24,553
<b>2d</b>	23,271	22,526	2,974	15,229	25,479
<b>2e</b>	23,823	21,493	3,166	12,592	24,974
<b>2f</b>	25,192	25,162	2,789	14,609	28,637

Tabulka 10: Data z programu Shape 2.1 pro tvar koordinačního polyedru připravených komplexů typu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})]$  v případě hexakoordinace

Struktura	HP-7	HPY-7	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETPY-7
<b>1a</b>	31,287	18,486	7,946	3,334	3,610	11,261	19,920
<b>1b</b>	31,194	22,256	1,707	7,861	6,341	4,462	20,282
<b>1b'</b>	30,861	22,339	1,901	7,441	6,090	4,700	19,900
<b>2a</b>	26,138	22,087	8,044	5,084	5,638	10,988	15,931
<b>2b</b>	27,992	20,862	5,878	5,003	4,901	8,966	19,892
<b>2c</b>	28,556	21,227	6,014	4,255	4,509	9,014	18,908
<b>2d</b>	26,171	22,765	6,334	5,236	4,934	8,934	18,203
<b>2e</b>	26,812	21,114	5,912	4,934	5,282	8,756	18,078
<b>2f</b>	24,839	17,682	10,297	7,934	6,621	12,263	14,609

Tabulka 11: Data z programu Shape 2.1 pro tvar koordinačního polyedru připravených komplexů typu  $\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{solv})$  v případě heptakoordinace

