

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



**Tetrakoordinované kobaltnaté sloučeniny  
s Schiffovými ligandy připravenými kondenzací  
2-acetylpyridinů a anilinů**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Kateřina Havlíčková
Studijní obor:	Chemie pro vzdělávání
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.

Olomouc 2024

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

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

V Olomouci dne 29. 4. 2024

.....

Kateřina Havlíčková

(podpis)

### **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a provedení teoretických výpočtů a rentgenové strukturní analýzy. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Ondřeji Františkovi Fellnerovi za dohled a rady při práci, doc. Ing. Ivanu Šalitrošovi, Ph.D. za magnetická měření a zpracování magnetických dat a paní Pavle Richterové za měření elementární analýzy. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za velkou podporu.

Tato práce vznikla díky institucionální podpoře Univerzity Palackého.

## Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Kateřina Havlíčková

Název práce: Tetrakoordinované kobaltnaté sloučeniny s Schiffovými ligandy připravenými kondenzací 2-acetylpyridinů a anilinů

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2024

### Abstrakt:

Tato práce se zabývá syntézou, strukturní a magnetickou charakterizací tetrakoordinovaných kobaltnatých komplexů o složení  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$  kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand a X je (pseudo)halogenid. Připravené látky byly charakterizovány pomocí analytických metod (prášková rentgenová difrakce, elementární analýza, IČ spektroskopie a UV/VIS spektroskopie) a teoretických výpočtů. Pro jednu komplexní sloučeninu bylo provedeno magnetochemické měření pro zjištění, zda se jedná o SIMs; byly prokázány magnetické vlastnosti, avšak se nejedná o dynamický magnet. Dále se práce zaměřuje na halogenové interakce syntetizovaných komplexů jako využití pro ukládání SMMs ve formě tenkých vrstev na funkční povrchy potencionálních magnetických zařízení. Jako výsledek byl potvrzen nekovalentní charakter halogenové vazby, přítomnost tzv.  $\sigma$ -díry a trend v síle vazby směrem  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ .

Klíčová slova: kobalt, Schiffovy ligandy, magnetismus, jednomolekulové magnety, halogenová vazba

Počet stran: 49

Jazyk: Čeština

## Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Kateřina Havlíčková

Title: Tetracoordinated Co(II) compounds with Schiff ligands prepared by condensation of 2-acetylpyridines and anilines

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, Czech Republic

Supervisor: Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.

Year of presentation: 2024

### Abstract:

This bachelor thesis deals with the synthesis, structural and magnetic characterization of the tetracoordinated Co(II) compounds with general formula  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$ , where L is Schiff base as bidentant ligand and X is (pseudo)halide. The prepared compounds were characterised by analytical methods (powder X-ray diffraction, elementary analysis, IR spectroscopy, UV/VIS spectroscopy) and theoretical calculations. One of them was analysed and measured by AC and DC magnetometry to determine if it was SIMs; the compound have shown magnetic properties, but not to be dynamic magnets. Furthermore, the thesis focuses on halogen interactions of synthesized complexes as for a potential usage in the process of deposition of SMMs in the form of thin films on potential magnetic devices' functional surfaces. As a result, the non-covalent character of the halogen bonding, the presence of the so-called  $\sigma$ -hole and the trend in bond strength towards  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  were confirmed.

Keywords: cobalt, Schiff base ligands, magnetism, single-molecule magnets, halogen bonding

Number of pages: 49

Language: Czech

# Obsah

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1. Cíle práce.....	1
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>3</b>
2.1. Koordinační sloučeniny.....	3
2.1.1. Teorie ligandového a krystalového pole .....	3
2.2. Magnetismus .....	5
2.2.1. Další magnetické veličiny a materiálové vztahy .....	7
2.3. Magnetické materiály .....	8
2.3.1. Diamagnetika .....	8
2.3.2. Paramagnetika .....	8
2.3.3. Magneticky uspořádané materiály .....	9
2.4. Molekulový magnetismus .....	10
2.4.1. Jednomolekulové magnety .....	10
2.4.1.1. Magnetická anizotropie .....	11
2.4.1.2. Relaxační mechanismy .....	12
2.4.1.3. Historie .....	14
2.4.2. Jednoiontové magnety .....	15
2.4.3. Tetrakoordinované Co (II) SIMs .....	16
2.4.4. Halogenová vazba a SMMs.....	19
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>21</b>
3.1. Instrumentace .....	21
3.1.1. Rentgenová difrakční analýza .....	21
3.1.2. SQUID magnetometr.....	21
3.1.3. Další použité analýzy .....	22
3.1.4. Použité teoretické výpočty .....	22
3.2. Seznam použitých chemikálií.....	23

3.3	Syntéza sloučenin .....	24
<b>4.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>27</b>
4.1	RTG strukturní analýza komplexů .....	27
4.2	Další analýzy – IČ a UV-Vis spektroskopie .....	33
4.3	Magnetická analýza komplexů.....	36
4.4	Halogenové interakce komplexů.....	38
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>44</b>
<b>6.</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>45</b>
<b>7.</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b>	
<b>8.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK</b>	
<b>9.</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b>	
<b>10.</b>	<b>PŘÍLOHY</b>	

# 1. ÚVOD

Magnetické materiály zaujímají významné místo v našem každodenním životě; od technologií pro ukládání dat, elektronice až po komunikační zařízení a lékařské vybavení. Poptávka po těchto hmotách byla většinou uspokojena intermetalickými materiály vzácných zemin jako například  $\text{SmCo}_5$  a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , které patří mezi dosud známé nejsilnější magnety.<sup>[1]</sup>

V poslední době se však nová technologie vyvíjí a zahrnuje obrovské změny včetně snahy neustále miniaturizovat elektrotechnická a paměťová zařízení se zachováním co největšího možného úložného prostoru. Proto je v současnosti v centru zájmu výzkum molekulárních magnetů, resp. molekulárních magnetických materiálů.

Tyto jednomolekulové magnety (zkráceně SMMs z anglického jazyka *Single Molecule Magnets*) jsou vlastnostmi podobné klasickým magnetům. K uložení informací jim ale stačí jediná molekula. SMMs jsou d- a f-blokové komplexy, které mají schopnost udržet magnetizaci po relativně dlouhou dobu v nepřítomnosti magnetického pole, vždy při nízkých teplotách. Byly klasifikovány podle různých kritérií například dle zařazení do bloku periodické tabulky, ve které se nacházejí jejich kovové ionty, počtu kovových center v molekulární struktuře nebo typu ligandů navázaných na centrální atomy. Jednomolekulové magnety by mohly být využívány v technologii kvantových počítačů a jako vysokopaměťové jednotky, jelikož některé SMMs dokážou vykazovat kvantovou koherenci s dlouhými relaxačními časy při vysokých teplotách.<sup>[2]</sup> Zaměření je také na jejich supramolekulární ukládání na funkční povrchy ve formě tenkých vrstev pomocí halogenových vazeb pro potencionální magnetická zařízení.<sup>[3]</sup> Dosud nejlepším nasyntetizovaným SMM je komplex dysprosia objeven v roce 2018, který vykazuje magnetickou hysterезi nad 80 K, což je teplota vyšší než teplota varu kapalného dusíku (77,4 K) a díky tomu je usnadněna jeho potenciální aplikace.<sup>[4]</sup>

## 1.1. Cíle práce

Cílem této práce bylo:

1. Vypracovat literární rešerši týkající se jednomolekulového magnetismu u tetrakoordinovaných kobaltnatých komplexů s bidentátními ligandy.
2. Příprava kobaltnatých komplexů o složení  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$  a  $[\text{Co}(\text{L})_2\text{A}_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand, X je (pseudo)halogenid a A je aniont.



3. Podílet se na charakterizaci připravených sloučenin dostupnými analytickými metodami, měření a analýza jejich magnetických vlastností ve spolupráci s vedoucím práce a dalšími zaměstnanci katedry anorganické chemie.
4. Podílet se na interpretaci získaných výsledků s ohledem na strukturu připravených látek.
5. Výsledky práce zpracovat formou bakalářské práce. Rozsah práce 30-40 stran.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Koordinační sloučeniny

Některé koordinační sloučeniny jako například kyanokomplexy  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  nebo komplexní sloučeniny obsahující amoniak jako ligand patří mezi nejdéle známé chemické látky. Popsat a vysvětlit stavbu těchto sloučenin a charakter jejich vazeb se pokoušeli chemici již v 18. století. Nejúspěšnější z nich byl švýcarský chemik Alfred Werner, který v roce 1914 navrhl rozdělit sloučeniny na sloučeniny prvního a vyšších řádů.<sup>[5]</sup>

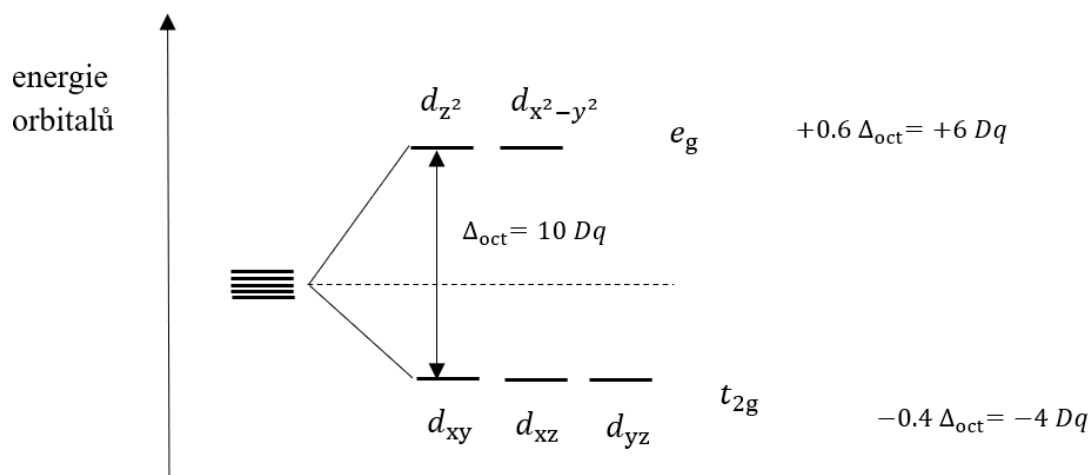
Koordinační sloučeniny jsou tvořeny centrálním atomem (iontem) kovu Me, který interaguje s částicemi obsahujícími volné elektronové páry, tzv. ligandy L a L'. Elektronové páry ligandů (donorů) jsou poskytovány centrálnímu atomu (akceptoru), který má alespoň jeden volný orbital, a vážou se prostřednictvím tzv. koordinačně kovalentní vazby neboli donor akceptorové vazby, čímž vzniká složená částice  $[Me(L)_n(L')_m]$ . Počet vazeb (nikoli ligandů) poté udává koordinační číslo sloučeniny. Centrální atomy jsou nejčastěji přechodné prvky s kladným oxidačním číslem, pouze ojediněle jsou v oxidačním stavu záporném nebo nulovém. Jelikož centrální atom i ligandy mohou nést elektrický náboj, rozlišujeme komplexní sloučeniny s kladným nábojem, záporným nábojem nebo elektroneutrální. Na základě počtu donorových atomů v ligandu je dělíme na jednodonorové, dvoudonorové nebo vícedonorové; dle počtu vazeb pak dále na jednovazné (monodentátní), dvojevazné (bidentátní) a vícevazné.<sup>[6]</sup>

#### 2.1.1. Teorie ligandového a krystalového pole

Koordinačně kovalentní vazbu komplexních sloučenin můžeme charakterizovat pomocí teorií krystalového a ligandového pole.

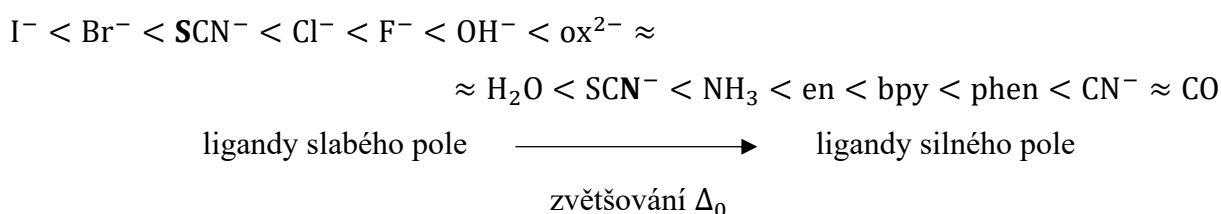
Teorie krystalového pole (zkráceně CFT z anglického jazyka *Crystal Field Theory*) je elektrostatický model, který uvažuje elektrony ligandů pouze jako zdroj elektrostatického pole vyskytujícího se kolem centrálního atomu kovu. Mezi centrálním atomem a ligandy není uvažována žádná kovalentní interakce a ligandy jsou brány jako bodové náboje.<sup>[7, 8]</sup> Na základě této skutečnosti se energetické hladiny degenerovaných d orbitalů centrálního atomu vlivem elektrostatického odpuzování s elektrony ligandů štěpí.<sup>[9]</sup> Tyto orbitály dělíme na axiální  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  (energetická hladina  $e_g$ ) a neaxiální  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (energetická hladina  $t_{2g}$ ). Axiální atomové orbitály míří přímo k ligandům a neaxiální atomové orbitály směřují mezi ligandy;

tímto jsou axiální orbitály více destabilizovány než neaxiální. <sup>[7, 8]</sup> Jako příklad lze uvést štěpení oktaedrického krystalového pole, jehož schéma je vykresleno na obrázku č.1.



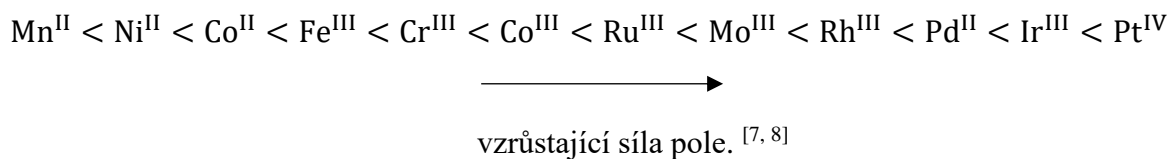
Obrázek č. 1: Štěpení d orbitalů v oktaedrickém krystalovém poli.

Rozdíl energií orbitalů v energetických hladinách  $e_g$  a  $t_{2g}$  je značen  $\Delta_0$  nebo také  $10 Dq$  (označení  $Dq$  vychází z matematického zápisu CFT). Velikost rozdílu je určena silou krystalového pole a pomocí tohoto parametru můžeme dělit pole na slabé a silné. Síla krystalového pole roste podle spektrochemické řady ligandů následovně (ion  $\text{SCN}^-$  se může vázat jak atomem síry, tak atomem dusíku):



Spektrochemická řada závisí na donorových vlastnostech ligandu, kde  $\pi$  donorové ligandy (halogeny) mají nejslabší ligandové pole,  $\sigma$  donorové ligandy se nachází uprostřed řady a  $\pi$  akceptorové ligandy poskytují nejsilnější ligandové pole.

Podobně jsou seřazeny do spektrochemické řady ionty kovů, které nezávisí na ligandech:



Štěpení d orbitalů centrálního atomu komplexu charakterizuje také stabilizační energie krystalového pole (zkráceně CFSE z anglického jazyka *Crystal Field Stabilization Energy*) a párovací energie  $E_p$ . Párovací energie je energie potřebná ke změně dvou elektronů s paralelním spinem na dvojici elektronů se spárovanými spiny v degenerovaných orbitalech. V případě, kdy má centrální atom konfiguraci  $3d^4$  až  $3d^7$  rozlišujeme v závislosti na velikosti  $\Delta_0$  a  $E_p$  dvě možná uspořádání elektronů v orbitalech. V oktaedrických komplexech vzniká vysokospinová ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) nebo nízkospinová konfigurace ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ).<sup>[9]</sup> Pro vysokospinovou konfiguraci je podmínkou vzniku  $\Delta_0 < E_p$  pro slabé krystalové pole a dále pro nízkospinová uspořádání  $\Delta_0 > E_p$  pro silné krystalové pole.

Teorie ligandového pole (zkráceně LFT z anglického jazyka *Ligand Field Theory*) se obdobně jako teorie krystalového pole zabývá popisem d orbitalů, avšak bere v úvahu kovalentní charakter koordinační vazby a nezabývá se tedy vazbou jako čistě iontovou.<sup>[7, 8]</sup>

## 2.2. Magnetismus

Magnetismus je základní fyzikální jev související s magnetickým polem, které v mikrosvětě vzniká díky elektronům a jádrům atomů.

Každý elektron má svůj vlastní (vnitřní) moment hybnosti, který nazýváme spinový moment hybnosti  $\vec{S}$  (neboli spin elektronu). Se spinem elektronu souvisí spinový magnetický dipólový moment  $\vec{\mu}_s$  vztahem

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m}\vec{S}, \quad (1)$$

kde  $e$  je elementární náboj ( $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  C) a  $m$  je hmotnost elektronu ( $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg). Záporné znaménko upozorňuje na opačný směr šíření  $\vec{\mu}_s$  vůči  $\vec{S}$ . Samotnou hodnotu spinu nelze experimentálně měřit, avšak můžeme se zaměřit pouze na jednu jeho složku ve směru osy z, pak můžeme psát vztah

$$S_z = m_s \hbar \text{ pro } m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (2)$$

kde  $m_s$  je spinové magnetické kvantové číslo a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta ( $\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1,05 \cdot 10^{-34}$  J · s). Znaménko poukazuje na skutečnost, že spin má dvě možné orientace. Stejný problém nastává u spinového magnetického momentu, kdy se opět musíme zaměřit pouze na jeho jednu složku

$$\mu_{s,z} = -\frac{e}{m}S_z, \quad (3)$$

a dále dosazením  $S_z$  ze vztahu (2) dostáváme

$$\mu_{s,z} = \pm \frac{e\hbar}{2m} S_z. \quad (4)$$

Na pravé straně rovnice ve vztahu (4) zlomek nazýváme tzv. Bohrov magneton  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}. \quad (5)$$

Pomocí Bohrova magnetonu je vyjadřována složka spinového magnetického dipólového momentu elektronu dle vztahu

$$\mu_{s,z} = \pm \mu_B. \quad (6)$$

Jelikož je elektron součástí atomu, můžeme mu také přiřadit orbitální moment hybnosti  $\vec{L}$  a orbitální magnetický dipólový moment  $\vec{\mu}_{\text{orb}}$ . Vztahy mezi těmito dvěma veličinami je podobný jako v případě spinu elektronu

$$\vec{\mu}_{\text{orb}} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (7)$$

a dále pro jeho složku ve zvoleném směru dle osy  $z$

$$L_z = m_l \hbar \text{ pro } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (8)$$

kde  $m_l$  je orbitální magnetické kvantové číslo a  $l$  je orbitální kvantové číslo. Orbitální magnetický dipólový moment vztažen na jeho složku můžeme vyjádřit jako

$$\mu_{\text{orb},z} = -m_l \frac{e\hbar}{2m} \quad (8)$$

a užitím Bohrova magnetonu

$$\mu_{\text{orb},z} = -m_l \mu_B. \quad [10] \quad (9)$$

Spinový i orbitální magnetický moment lze také vyjádřit pomocí gyromagnetického poměru. Pro orbitální magnetický moment platí vztah

$$\gamma_{\text{orb}} = \frac{e}{2m}, \quad (10)$$

velikost  $\mu_{\text{orb}}$  a možné složky magnetického momentu do daného směru osy  $z$

$$\mu_{\text{orb}} = \gamma_{\text{orb}} L, \quad (11)$$

$$\mu_{\text{orb},z} = \gamma_{\text{orb}} L_z \quad (12)$$

Obdobně můžeme vyjádřit gyromagnetický poměr pro spinový magnetický moment

$$\gamma_s = \frac{e}{m}. \quad [11] \quad (13)$$

Interakcí spinového a orbitálního momentu hybnosti vzniká celkový moment hybnosti elektronu  $\vec{J}$ , což můžeme zapsat následovně

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (14)$$

Výsledný magnetický moment atomu  $\vec{\mu}_m$  je vektorový součet všech orbitálních a spinových magnetických dipólových momentů elektronů. Magnetický moment jádra můžeme zanedbat, protože je velmi malý.<sup>[10]</sup>

### 2.2.1. Další magnetické veličiny a materiálové vztahy

Magnetická polarizace  $P_m(r)$ , resp. magnetizace  $M(r)$  vyjadřuje magnetický moment připadající na její jednotkový objem, kdy platí vztah

$$P_m(r) = \mu_0 M(r), \quad (15)$$

kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua.

Významnou magnetickou veličinou je magnetická susceptibilita  $\chi_m$ , která udává míru zmagnetizování látky v závislosti na intenzitě magnetického pole. Obecně lze tuto úměrnost zapsat pomocí vztahu

$$M(r) = \chi_m H(r), \quad (16)$$

kde  $M$  značí magnetizaci a  $H$  intenzitu magnetického pole. Kromě susceptibility  $\chi_m$  se někdy užívá i tzv. měrná susceptibilita  $\kappa_m$  daná vztahem

$$\kappa_m = \frac{\chi_m}{\rho_m}, \quad (17)$$

kde  $\rho_m$  je hustota materiálu.

Podobně můžeme také určit vztah mezi magnetickou indukcí a intenzitou magnetického pole vyjádřeného jako

$$B(r) = \mu_0 H(r) + P_m(r) = \mu_0 (1 + \chi_m) H(r), \quad (18)$$

kde veličina  $\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$  se nazývá permeabilita a veličina  $\mu_r = 1 + \chi_m$  relativní permeabilita.

Na základě magnetické susceptibility a permeability lze rozdělit magnetické materiály na diamagnetika, paramagnetika a feromagnetika. Pokud pro hodnotu platí  $\mu_r > 1$ , je látka paramagnetická,  $\mu_r < 1$  diamagnetická nebo  $\mu_r \gg 1$  feromagnetická. Dělení dle magnetické susceptibility je podrobně popsáno v kapitole magnetické materiály.<sup>[11]</sup>

## 2.3. Magnetické materiály

Magnetické látky můžeme rozdělit na dvě skupiny, a to látky silně magnetické (feromagnetika) a slabě magnetické. Na základě chování v nehomogenním magnetickém poli dělíme látky slabě magnetické dále na diamagnetika a paramagnetika.

### 2.3.1. Diamagnetika

Diamagnetické látky mají spárované všechny valenční elektrony, tudíž jsou jejich spinové a orbitální magnetické momenty vyrovnány a jejich výsledný magnetický moment je nulový. V případě, kdy vložíme diamagnetikum do nestacionárního magnetického pole dochází k jeho zeslabení a látka je vytlačována směrem ven. Hodnota magnetické susceptibility diamagnetických látek je záporná a nezávisí na teplotě ani na intenzitě magnetického pole. Diamagnetismus je vlastností celé hmoty a diamagnetická susceptibilita pouze spoluutváří susceptibilitu výslednou. Příkladem diamagnetických látek je většina organických látek, inertní plyny nebo  $H_2O$ .<sup>[11, 8]</sup>

### 2.3.2. Paramagnetika

Látky paramagnetické obsahují nepárové elektrony a při interakci s nestacionárním magnetickým polem dochází k zesílení pole a jejich vtahování do něj. Magnetická susceptibilita těchto látek nabývá hodnot kladných a mění se s teplotou. Tuto závislost vyjadřuje tzv. Curieův zákon, který má tvar

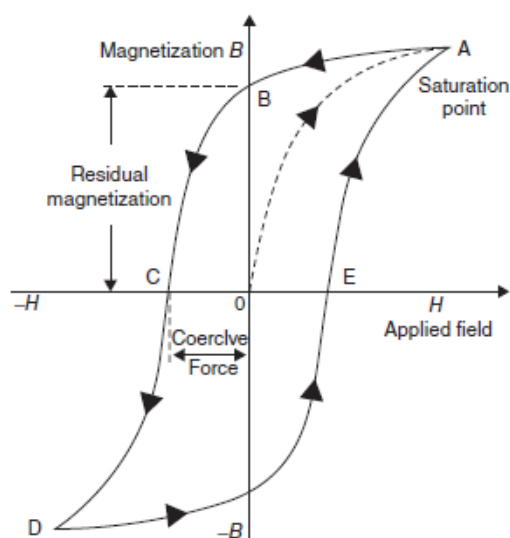
$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (19)$$

kde  $T$  je absolutní teplota a  $C$  je Curieova konstanta, daná konkrétně pro každou látku. Absolutní hodnoty  $\chi_m$  slabě magnetických látek se pohybují v rozmezí  $10^{-6}$  až  $10^{-3}$ . Mezi paramagnetika můžeme zařadit například hliník, mangan, chrom nebo platinu.

Pokud jsou částice paramagnetických látek velmi blízko sebe (kovy) nebo jsou odděleny částicemi, které jim umožňují vzájemné působení, dochází k interakci jejich magnetických momentů a vzniká u látek chování feromagnetické nebo antiferomagnetické.<sup>[11, 8]</sup>

### 2.3.3. Magneticky uspořádané materiály

Na rozdíl od látek paramagnetických a diamagnetických je feromagnetismus jev, který je závislý na uspořádání atomů v krystalové mřížce. Interakce magnetických momentů mohou být feromagnetické (spiny jsou paralelně) nebo antiferomagnetické (spiny jsou antiparalelně). Magnetická uspořádanost se projevuje tvorbou magnetických domén a v každé doméně je směr všech spinů stejný. Magnetické domény bez přítomnosti magnetického pole mají výsledný směr svých momentů vůči sobě náhodný (jedná se o výsledné momenty každé domény). Jakmile aplikujeme dostatečně silné magnetické pole dochází k zmagnetizování a reorientaci momentů stejným směrem. Magnetizace těchto látek je tedy závislá na intenzitě magnetického pole. U feromagnetik se projevuje magnetická bistabilita, což je vyjadřováno tzv. hysterezní smyčkou (obrázek č. 2).<sup>[11, 8]</sup>



Obrázek č. 2: Schématické znázornění hysterezní smyčky, převzato z [12].

Charakteristickou veličinou je pro tyto látky Curieova teplota  $T_C$ , jakmile feromagnetikum zahříváním dosáhne této teploty stává se paramagnetikem. Nad Curieovou teplotou se feromagnetické materiály řídí podle tzv. Curieho – Weissova zákona:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)}, \quad (20)$$

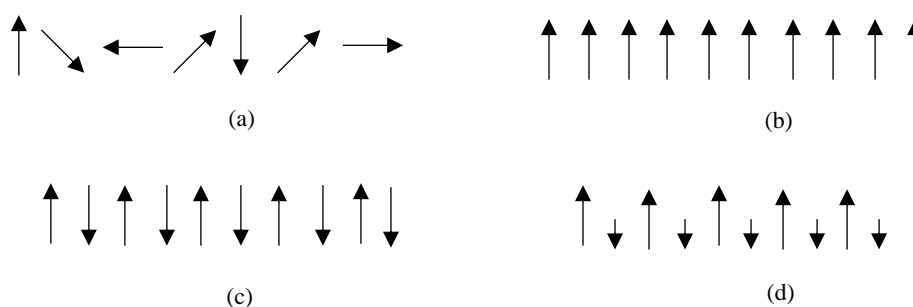
kde  $\theta$  je Weissova konstanta a  $C$  je Curieho konstanta. V mnoha případech se Weissova konstanta rovná Curieově teplotě a Curieho – Weissův zákon může být přepsán na tvar:

$$\chi = \frac{C}{(T-T_C)}. \quad (21)$$

Klasickými příklady feromagnetického materiálu jsou železo, kobalt a nikl.



Jak již bylo uvedeno ve feromagnetickém materiálu jsou domény magnetických dipólů uspořádány ve shodném směru. Uspořádání magnetických momentů v doméně pak určuje, o jaký typ magneticky uspořádané látky se jedná. Ve struktuře antiferomagnetik se střídají antiparalelně orientované magnetické momenty stejné velikosti, čímž se navzájem vykompenzují a výsledný magnetický moment je nulový. U ferimagnetické struktury můžeme vidět, že se jedná o podobné uspořádání, avšak velikost opačně orientovaných magnetických momentů není stejná, a tudíž výsledný moment není kompenzován.<sup>[11]</sup> Uspořádání magnetických momentů je znázorněno na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3: Schématické znázornění paramagnetismu (a), feromagnetismu (b), antiferomagnetismu (c) a ferimagnetismu (d).

## 2.4. Molekulový magnetismus

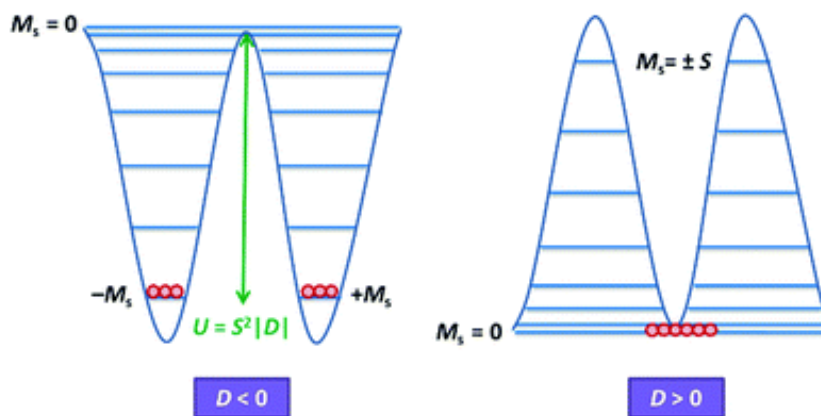
V případě běžných magnetických materiálů jsou nositeli informace magnetické domény, které jsou tvořeny  $10^{15}$  atomy, a při jejich další miniaturizaci dochází ke ztrátě magnetických vlastností. U jednomolekulových magnetů se jedná o molekulu obsahující typicky méně než  $10^3$  atomů, což by znamenalo zmenšení o  $10^{12}$  atomů, a to se zachováním důležitých magnetických vlastností.<sup>[13]</sup>

### 2.4.1. Jednomolekulové magnety

Jednomolekulové magnety (zkráceně SMMs z anglického jazyka *Single Molecule Magnets*) jsou koordinační sloučeniny vykazující pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulového původu. Tyto látky, vykazující magnetické chování blízké superparamagnetismu, mohou být zmagnetizovány vystavením vnějšímu magnetickému poli a po jeho odstranění zůstávají po určitou dobu ve zmagnetizovaném stavu. Tento jev vykazuje samostatná molekula a není třeba mezimolekulových interakcí jako u tradičních magnetů.<sup>[14]</sup>

Důležitým parametrem pro praktické použití jednomolekulových magnetů je tzv. blokovácí teplota  $T_B$  pod kterou vykazují látky magnetickou hysterezi a jsou magneticky bistabilní. Tento jev můžeme nejlépe popsat na diagramu potencionální energie dvou jam

(obrázek č. 4), kde jámy představují nejnižší úrovně energie  $\pm M_S$ . Podmínkou vzniku pomalé relaxace magnetizace molekul je dostatečně vysoká energetická bariéra  $U_{\text{eff}}$  [K] k převrácení směru spinu ze stavu  $+M_S$  do stavu  $-M_S$  (stavy odpovídají číslicím 1 a 0 dvojkové soustavy).<sup>[15]</sup>



Obrázek č. 4: Energetická bariéra překlopení magnetizace pro  $D < 0$  (vlevo) a  $D > 0$  (vpravo), převzato z [13].

Velikost energetické bariéry souvisí s celkovým spinem komplexu  $S$  a axiálním parametrem magnetické anizotropie  $D$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] pro celočíselné spiny vztahem

$$U_{\text{eff}} = S^2|D|, \quad (22)$$

a pro neceločíselné spiny

$$U_{\text{eff}} = (S^2 - 1/4)|D|. \quad (23)$$

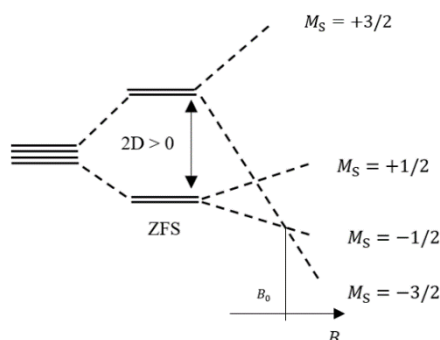
Axiální parametr magnetické anizotropie  $D$  nabývá kladných nebo záporných hodnot. Pokud  $D > 0$  jedná se o systém, kde nejmenší stavy  $M_S$  mají nižší energii než větší stavy  $M_S$ ; pro záporné hodnoty parametru naopak. Pro skutečné SMMs je  $D < 0$  (pomalá relaxace magnetizace může být i jiného původu s  $D > 0$  např. často u Co(II) komplexů), a tím se vytváří energetický rozdíl mezi  $M_S = S$  a  $M_S = S - 1$  nám známý právě jako  $U_{\text{eff}}$ .<sup>[13, 16]</sup>

#### 2.4.1.1. Magnetická anizotropie

Magnetickou anizotropii způsobuje štěpení v nulovém poli (zkráceně ZFS z anglického jazyka *Zero Field Splitting*). Jedná se o jev, kdy se štěpí energetické hladiny spinového multipletu v nepřítomnosti magnetického pole  $B$  v důsledku elektrostatického působení ligandů (viz. kapitola teorie ligandového a krystalového pole). Pro systémy  $S > 1/2$  a nižší symetrií spin-spinová interakce mezi elektronovými spiny odstraňuje  $(2S+1)$ -násobnou degeneraci základního stavu. Pro štěpení v nulovém poli je celkový spinový Hamiltonián  $\hat{H}$  vyjádřen jako

$$\hat{H} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}, \quad (24)$$

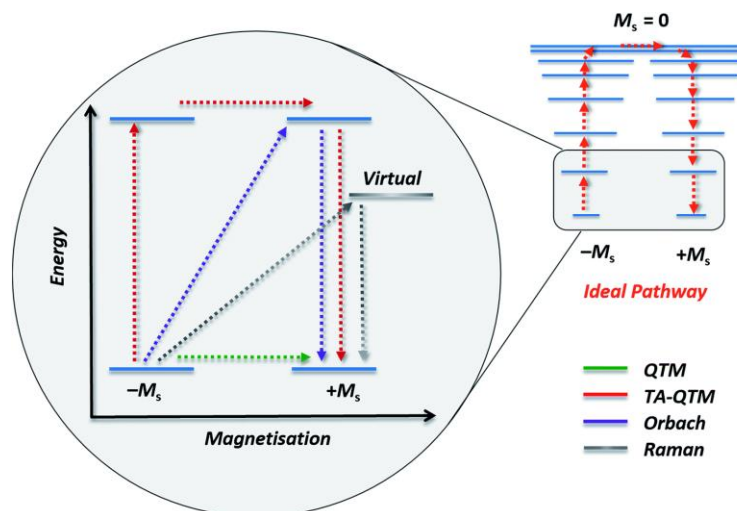
kde  $D$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je axiální parametr anizotropie,  $E$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je rhombický parametr anizotropie a  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  jsou projekce spinu podél os magnetizace. Příklad štěpení v nulovém poli pro systém  $S = 3/2$  je znázorněn na obrázku č. 5. [17, 18]



Obrázek č. 5: Příklad ZFS systému s  $S=3/2$ .

#### 2.4.1.2. Relaxační mechanismy

Pokud působíme na systém SMMs vnějším magnetickým polem, v molekule se vytváří magnetický dipólový moment, který je možný „přesměrovat“ překonáním bariéry  $U_{\text{eff}}$ . Jakmile přestaneme polem působit, systém se začne vracet do původního degenerovaného stavu. Existují tři základní možné relaxační mechanismy – přímý, Ramanův a Orbachův proces. Během přímého procesu dochází rovnou k přechodu z  $-M_S$  na  $+M_S$  a emisi fotonu. Orbachův proces zahrnuje absorpci fotonu, následně emisi fotonu a relaxaci z excitovaného stavu. Ramanův proces je analogický Orbachovu procesu s tím rozdílem, že dochází k relaxaci z virtuálního excitačního stavu. Relaxační procesy jsou znázorněny na obrázku č. 6.



Obrázek č. 6: Schématické znázornění relaxačních procesů v SMMs, převzato z [13].

SMMs můžou také vykazovat kvantové tunelování magnetizace (zkráceně QTM z anglického jazyka *Quantum Tunneling of Magnetization*), kde dochází k tunelování bariérou mezi energeticky nejnižšími  $M_S$  stavy, nebo tunelování mezi excitovanými stavy prostřednictvím tepelných nebo fotonových mechanismů (zkráceně TA-QTM z anglického jazyka *Thermally Assisted Quantum Tunneling of Magnetization*).<sup>[19, 20]</sup>

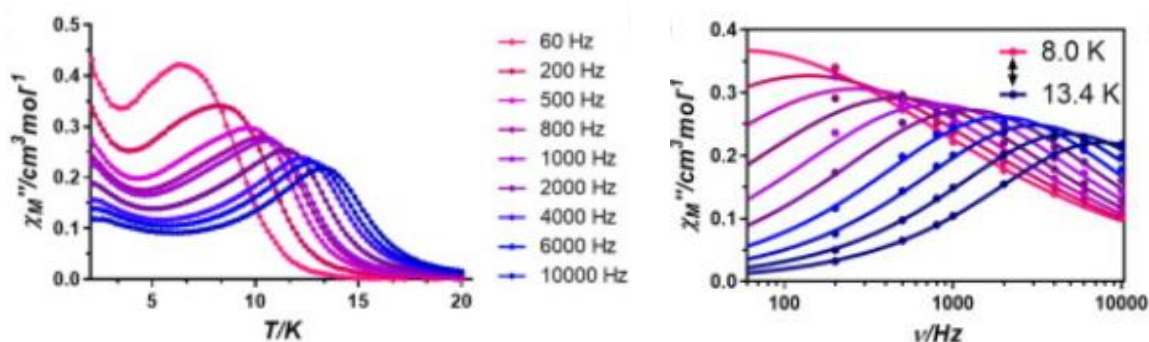
Pomalá relaxace magnetizace se stanovuje měřením AC (z anglického jazyka *Alternating Current*) susceptibility ve střídavém magnetickém poli. Magnetická susceptibilita se štěpí na reálnou (fázovou) složku  $\chi'_M$  a imaginární (mimofázovou) složku  $\chi''_M$  závislé na úhlové frekvenci magnetického pole  $\omega$  [ $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ]. Díky maximu imaginární složky, kterého dosahuje při nízkých frekvencích  $f$  [Hz], můžeme vypočítat relaxační čas  $\tau$  [s] magnetizace jednomolekulových magnetů pomocí vztahu

$$\omega\tau = 2\pi f\tau = 1. \quad (25)$$

Závislost mezi relaxačním časem a teplotou je definována Arrheniovým vztahem jako

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}, \quad (26)$$

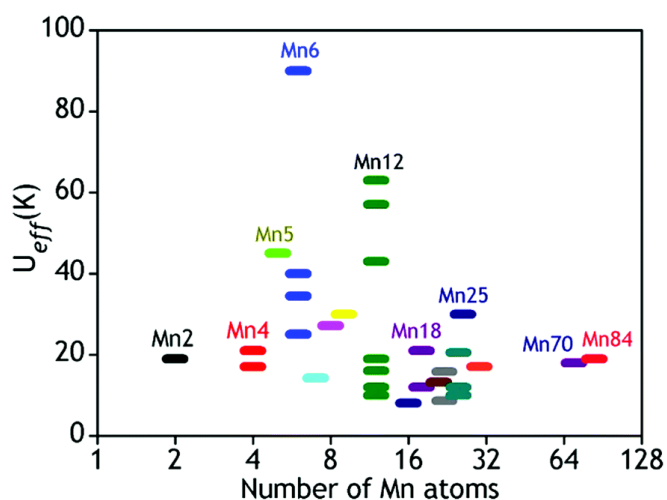
kde  $T$  [K] je teplota maxima teplotní křivky při frekvenci střídavého proudu,  $\tau_0$  je preexponenciální faktor a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$  J/K).<sup>[2, 17]</sup> Závislost je znázorněna na obrázku č. 7 vzorového komplexu  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .



Obrázek č. 7: Graf závislosti imaginární složky magnetické susceptibilitivity  $\chi''_M$  na teplotě  $T$  (vlevo) a na kmitočtu (vpravo) pro komplex  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , převzato z [13].

### 2.4.1.3. Historie

První zmínka o sloučenině, kterou dnes považujeme za SMM, byl v roce 1993 Mn (III) klastr  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , zkráceně označován jako  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ . Magnetickým měřením byla prokázána magnetická relaxace magnetizace s  $T_B \approx 3 \text{ K}$  a parametry  $S = 10$ ,  $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff}} = 60 \text{ K}$ .<sup>[21]</sup> Mezi lety 1990 až 2000 bylo syntetizováno mnoho sloučenin s metalickými systémy V, Mn, Fe, Co a Ni vykazující chování SMMs. I přes velké množství objevených sloučenin, byl vývoj směrem k vzrůstajícím hodnotám  $T_B$  a  $U_{\text{eff}}$  neustále pomalý.<sup>[22]</sup> Až v roce 2006 byla syntetizována sloučenina  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et} - \text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ , jejíž naměřené parametry  $T_B \approx 4,5 \text{ K}$  a  $U_{\text{eff}} = 86,4 \text{ K}$  byly o něco vyšší. Tímto byl zpochybněn předpoklad, že pro vývoj efektivnějších SMMs je vyžadován klastr s vysokými hodnotami celkového spinu  $S$ . Experimentálně bylo dokázáno, že hodnota  $U_{\text{eff}}$  není zvyšováno spolu s celkovým spinem  $S$  (závislost těchto dvou parametrů je znázorněna na obrázku č. 8). Časem bylo poukázáno také na skutečnost nepřímé úměrnosti parametru  $D$  vůči  $S$  dle vztahu (22). Z tohoto důvodu se vývoj SMMs přeorientoval na zvyšování parametru  $D$  (resp. jeho absolutní hodnoty).<sup>[23]</sup>

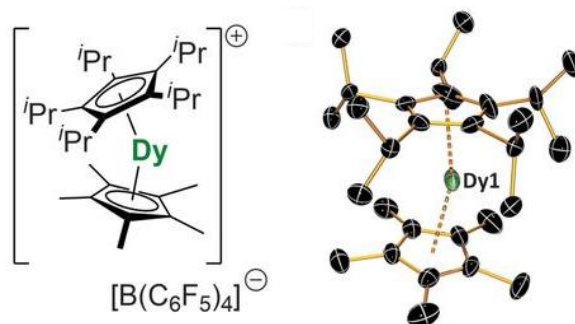


Obrázek č. 8: Závislost velikosti energetické bariéry  $U_{\text{eff}}$  na počtu centrálních atomů Mn, převzato z [24].

## 2.4.2. Jednoiontové magnety

Pokud koordinační sloučenina vykazuje pomalou relaxaci magnetizace, ale obsahuje pouze jedno paramagnetické centrum nazýváme tyto sloučeniny jednoiontové magnety (zkráceně SIMs z anglického jazyka *Single Ion Magnets*).

Jak bylo již dříve zmíněno velikost energetické bariéry  $U_{\text{eff}}$  nerostla vzhledem ke zvyšujícímu se počtu centrálních atomů, a proto nebylo potřeba nutně navyšovat parametr  $S$ . V roce 2003 byly syntetizovány první jedno-iontové magnety  $[\text{DyPc}_2]^-$  a  $[\text{TbPc}_2]^-$  (Pc = ftalocyanin), které vykazovaly pomalou relaxaci magnetizace a dosahovaly vyšší blokovací hodnoty (10 K). V roce 2010 byl objeven první SIM s 3-d přechodným prvkem Fe (II) a dále v roce 2011 byl připraven první SIM s Co (II).<sup>[25]</sup> Kromě těchto iontů byly syntetizovány i další SIM 3-d přechodných prvků jako např. Mn(III), Ni (I), Ni (II) nebo Cr(II). Další vyšší blokovací teploty 60 K bylo dosaženo v roce 2017.<sup>[26]</sup> Dosud nejvyšší dosažená blokovací teplota 80 K byla získána u metalického komplexu dysprosia (struktura je na obrázku č. 9).<sup>[4]</sup> Tímto jsme se již dostali nad teplotu kapalného dusíku (přibližně 77 K) a díky tomu může být uvažován jako chladicí médium.



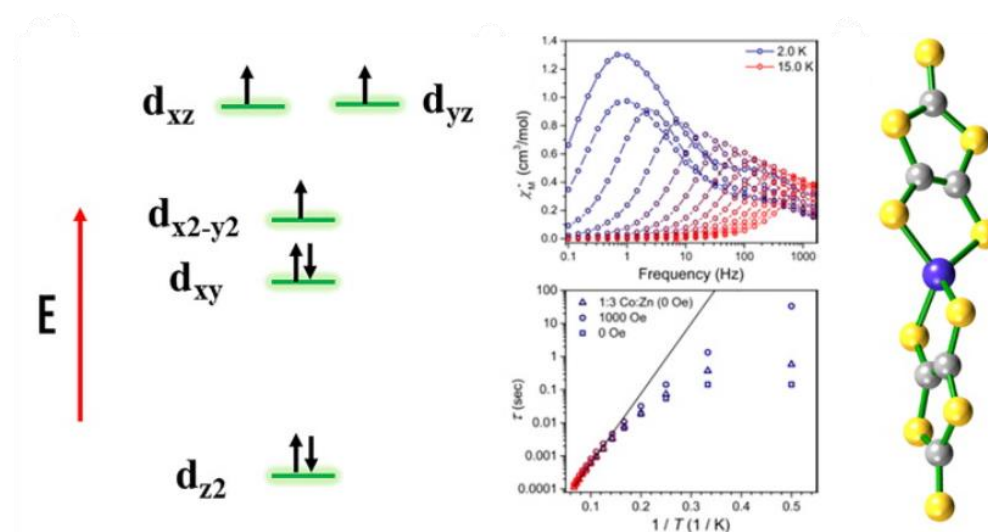
Obrázek č. 9: Struktura SMM komplexu dysprosia s blokovací teplotou 80 K, převzato z [4].

Kovy f-bloku a některé kovy d-bloku vytváří silné spin orbitální interakce (zkráceně SOC z anglického jazyka *Spin Orbital Coupling*) d-orbitalů a ligandů. Čím vyšší je tato interakce, tím větší je magnetická anizotropie. Z tohoto důvodu jsou i 4f prvky (Dy, Tb) lepší SIMs než 3d přechodné prvky. Na druhou stranu u 3d SIMs může být magnetická anizotropie mnohem více ovlivněna ligandovým polem. Díky této vlastnosti se zabýváme právě komplexem Co(II), který má zároveň z 3d prvků nejvýraznější SOC.<sup>[13]</sup>

### 2.4.3. Tetrakoordinované Co (II) SIMs

Komplexy s nižším počtem donorových atomů jsou výhodnou volbou pro SIMs, avšak jejich nevýhodou je nestabilita. Tetrakoordinované Co(II) jednomolekulové magnety poskytují slabé ligandové pole v porovnání s komplexy s vyšším počtem ligandů. Zároveň nabízí jednodušší syntézu vůči komplexům s ještě nižším koordinačním číslem z hlediska stability. Tetrakoordinované koordinační sloučeniny mají geometrický tvar tetraedru (popř. deformovaného tetraedru) a lze u nich naměřit jak kladné, tak záporné hodnoty  $D$ .<sup>[27]</sup>

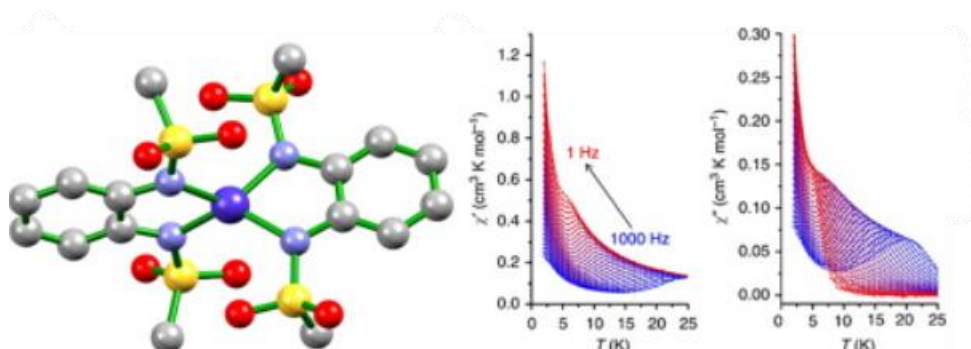
Nejčastěji uváděné jsou komplexy systému  $\{CoS_4\}$ , například komplex  $(Ph_4P)_2 [Co(SPh)_4]$  s naměřenou hodnotou  $D = -70 \text{ cm}^{-1}$ , která vede k energetické bariéře  $U_{\text{eff}} = 21 \text{ K}$ .<sup>[28]</sup> V roce 2014 byl objeven zajímavý vysokospinový komplex  $[Co(C_3S_5)_2]^{2-}$ , který vykazoval pomalou relaxaci magnetizace při absenci aplikovaného stejnosměrného pole s parametry  $D = -161 \text{ cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff}} = 33,9 \text{ K}$  (struktura komplexu je znázorněna na obrázku č. 10).<sup>[29]</sup> Oba výše uvedené komplexy odpovídají přibližně  $D_{2d}$  symetrii a mají blízko situované  $d_{xy}$  a  $d_{x^2-y^2}$  orbitály (obrázek č. 10), což vede k nízko položeným excitovaným elektronovým stavům, které přispívají k velkým hodnotám parametru  $D$ .<sup>[27]</sup>



Obrázek č. 10: Štěpení  $d$ -orbitalů komplexu  $\{CoS_4\}$  (vlevo), graf pomalé relaxace magnetizace (uprostřed) a molekulární struktura  $[Co(C_3S_5)_2]^{2-}$ . Barevný kód: Co (tmavě modrá), S (žlutá), C (šedá); (vpravo), převzato z [29].

Dalším typem tetrakoordinovaných komplexů vykazující vysoké hodnoty  $D$  jsou  $\{CoN_4\}$  nebo například syntetizovaný vysoce stabilní komplex  $(HNEt_3)_2[Co^{II}(pdms)_2]$ , kde  $H_2pdms = 1,2$  - bis(methansulfonamido)benzen, s naměřenou hodnotou  $D = -115 \text{ cm}^{-1}$  (struktura komplexu je znázorněna na obrázku č. 11).<sup>[30]</sup> Stejně jako předešlé komplexy mají slabé ligandové pole a blízko základní a excitovaný stav elektronů. Později byly objeveny komplexy

stejné skupiny s různými substituenty na sulfonamidovém ligandu, což nepatrně ovlivnilo hodnotu parametru  $D$ .



Obrázek č. 11: Molekulární struktura komplexu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdms})_2]^{2-}$ . Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (šedá), O (červená), S (žlutá) (vlevo) a naměřené závislosti reálné a imaginární složky na teplotě (vpravo), převzato z [30].

Známy jsou také tetrakoordinované komplexy Co(II) s naměřenými kladnými hodnotami  $D$  jako například  $[\text{Co}(\text{salbim})_2]$  s  $D = +68 \text{ cm}^{-1}$  nebo  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s  $D = +57 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[31]</sup> Přehled vybraných tetrakoordinovaných komplexů Co(II) je uveden v tabulce č. 1.<sup>[27]</sup>

Tabulka č. 1: Přehled některých tetrakoordinovaných Co(II) SIMs; kód zkratk:

$\text{pdms} = 1,2\text{-bis(methansulfonamido)benzen}$ ;  $\text{H}_2\text{L}^1 = \text{N,N'-bis}(p\text{-toluenesulfonyl)oxamid}$ ;  $\text{H}_2\text{L}^2 = \text{N,N'-difenyloxamid}$ ;  
 $\text{bmsab} = 1,2\text{-bis(methansulfonamido)benzen}$ ;  $\text{L}^4 = 9,9\text{-dimethyl-4,5-bis}(d\text{ifenylyl)fosfo xanten}$ ,  $\text{acac} = \text{acetylacetonát}$ ,  
 $\text{Hsalbim} = 2\text{-(1H-benzimidazol-2-yl)fenol}$ ;  $\text{Himl} = 2\text{-(2-imidazolyl)fenolát}$ ;  $\text{Himn} = 2\text{-(2-imidazoliny)fenolát}$ ;  
 $\text{Hthp} = 2\text{-(1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)fenolát}$ , převzato z [27].

Komplex	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$U_{\text{eff}}$ [K]	Ref.
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$	-70	21	28
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SePh})_4]$	-83	-	32
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$	-161	33,9	29
$(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{pdms})_2]$	-115,	118	30
$(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-144,1	46	33
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-130,8	58,41	-
$(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{bmsab})_2]$	-115	-	34
$[\text{Co}(\text{salbim})_2]$	+67	-	31



Pokračování tabulka č. 1: Přehled některých tetrakoordinovaných Co(II) SIMs; kód zkratk:

*pdms* = 1,2-bis(methansulfonamido)benzen;  $H_2L^1$  = N,N'-bis(*p*-toluenesulfonyl)oxamid;  $H_2L^2$  = N,N'-difenyloxamid;  
*bmsab* = 1,2-bis(methansulfonamido)benzen;  $L^4$  = 9,9-dimethyl-4,5-bis(difenyfosfo) xanten, *acac* = acetylacetonát,  
*Hsalbim* = 2-(1*H*-benzimidazol-2-yl)fenol; *Himl* = 2-(2-imidazolyl)fenolát; *Himn* = 2-(2-imidazoliny)fenolát);  
*Hthp* = 2-(1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)fenolát, převzato z [27].

Komplex	$D$ [cm <sup>-1</sup> ]	$U_{\text{eff}}$ [K]	Ref.
[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	+57	-	35
[CoL <sup>4</sup> (NCS) <sub>2</sub> ]	-16,2	20,9	36
[CoL <sup>4</sup> (Cl) <sub>2</sub> ]	-15,1	17,7	-
[CoL <sup>4</sup> (Br) <sub>2</sub> ]	-11,6	12,9	-
[CoL <sup>4</sup> (I) <sub>2</sub> ]	-7,3	6,3	-
[Co(Himl) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH]	-42	-	37
[Co(Himn) <sub>2</sub> ]	-38	-	-
[Co(Hthp) <sub>2</sub> ]	-35	61,9	-

Studie série tetraedrických komplexů [Co(EPh)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (E=O, S a Se) odhalila, že parametr ZFS se zvyšuje s těžšími donorovými atomy a tím vyvolává slabší pole s výraznou kovalencí.<sup>[38]</sup> To ovšem neplatí v každém případě; například systémy {CoP<sub>2</sub>X<sub>2</sub>} (X=Br, Cl, I, NCS) s objemnými ligandy, kde výměnné interakce byly zanedbatelné, vykazují menší velikosti  $D$  ( $D \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[37]</sup>

Důležitost a význam kovalence centrálního atomu kovu a ligandu potvrdilo 12 odlišných komplexů {CoX<sub>4</sub>} (X=O, S, Se) s různou substitucí ligandu. Primární i sekundární koordinační sféry byly měněny pro pochopení jejich vlivu na znaménko a velikost parametru  $D$ . Jako primární donorové atomy byly zvoleny prvky O/S/Se a sekundární sféra obsahovala prvky C/N/P, které poskytují pevnou strukturu kolem kovového centrálního atomu. Po nahrazení O za S a Se nebyla pozorována žádná změna parametru ZFS. Na druhou stranu přítomnost objemnějších substituentů vedla k výraznému narušení ideální symetrie D<sub>2d</sub>, což způsobilo menší hodnotu  $D$ . Dodržování D<sub>2d</sub> symetrie může tedy přinést velkou zápornou hodnotu  $D$ . Také bylo potvrzeno, že dva hlavní strukturální parametry jako úhel mezi dvěma ligandovými rovinami a polární úhel X-Co-X jsou zodpovědné za změnu velikosti parametru  $D$ .<sup>[39]</sup>

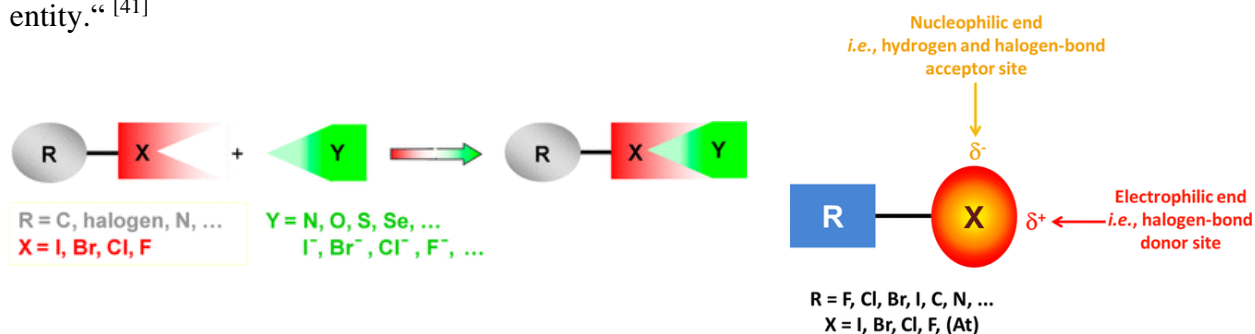
Mezimolekulární interakce mohou tedy ladit ligandové pole i strukturální parametry v okolí kovového centra, což může zase ovlivnit magnetickou anizotropii SMMs. Výzkum v tomto směru byl proveden u tetrakoordinovaných systémech {CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}. Série tří tetraedrických Co(II) komplexů [Co(Himl)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH], [Co(Himn)<sub>2</sub>] a [Co(Hthp)<sub>2</sub>]

(kde  $\text{Himl}^- = 2\text{-}(2\text{-imidazolyl})\text{fenolát}$ ;  $\text{Himn}^- = 2\text{-}(2\text{-imidazolinyl})\text{fenolát}$ ;  $\text{Hthp}^- = 2\text{-}(1,4,5,6\text{-tetrahydropyrimidin-2-yl})\text{fenolát}$ ) byla syntetizována a měřením byly prokázány hodnoty  $D = -42, -38$  a  $-35 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[37]</sup>

#### 2.4.4. Halogenová vazba a SMMs

Halogenovou vazbu (značena jako XB) řadíme mezi slabé nekovalentní vazebné interakce (supramolekulární). Halogeny mají vysokou hodnotu elektronegativity, tudíž si od méně elektronegativních atomů přitahují elektrony k sobě a ve vazbě vystupují jako donory elektronů (nukleofily). Důvodem možné interakce dvou záporně nabitých atomů (elektronegativního atomu) je nerovnoměrné rozložení elektronové hustoty v kovalentně vázaném atomu halogenu. Pomocí výpočtu elektrostatického potenciálu (zkráceně ESP z anglického jazyka *ElectroStatic Potential*) bylo zjištěno, že existují oblasti s vyšší elektronovou hustotou, kde je elektrostatický potenciál záporný, a oblast s nižší elektronovou hustotou (tzv.  $\sigma$ -díra) s kladnou hodnotou potenciálu.  $\sigma$ -díra je popisována velikostí a rozsahem; velikost je určována maximem ESP a rozsah je dán prostorovou velikostí. Síla halogenové vazby dle parametrů ESP obecně stoupá v řadě  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Problematika  $\sigma$ -díry byla plně charakterizována teprve nedávno a díky jejímu vysvětlení je možné chápat schopnost atomů halogenu interagovat s donory elektronů (nukleofily).<sup>[40]</sup>

Obecně je halogenová vazba značena jako  $\text{R-X}\cdots\text{Y}$  (obrázek č. 12), kde tři tečky značí XB,  $\text{R-X}$  je donor XB a X je atom halogenu kovalentně vázaný na skupinu R, který má na svém ESP povrchu elektrofilní oblast. Y značí akceptor XB (donor elektronové hustoty) v případě, kdy je X vázán více než jednou halogenovou vazbou. Dle IUPACu (z anglického jazyka *International Union of Pure and Applied Chemistry*) zní její definice „Halogenová vazba se vyskytuje v případech, kdy lze prokázat přitažlivé působení mezi elektrofilní oblastí na halogenovém atomu v molekulární entitě a nukleofilní oblastí jiné nebo téže molekulární entity.“<sup>[41]</sup>



Obrázek č. 12: Schématické znázornění halogenové vazby (vlevo) a rozložení náboje na kovalentně vázaném atomu halogenu (vpravo), převzato z [41].

Uplatnění halogenové vazby se ukázalo jako slibné pro ukládání SMMs ve formě tenkých vrstev na funkční povrchy potencionálních magnetických zařízení. Samouspořádání molekul na povrchu s využitím mezimolekulárních interakcí ukázalo mnoho výhod při zprostředkování uspořádaných supramolekulárních tenkých vrstev na površích. V rámci krystalového inženýrství lze při výrobě deponovaných vrstev SMMs zajistit kontrolu nad molekulárním uspořádáním, spinovou orientací nebo vzdáleností SMM do jedno-, dvou- nebo trojrozměrných spinových polí tak, aby bylo možné vyladit výsledné magnetické vlastnosti. V současnosti je zkoumána zejména realizace dvourozměrných (2D) spinových polí na substrátu. <sup>[3]</sup>

## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1. Instrumentace

#### 3.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (zkráceně XRD z anglického jazyka *X-ray diffraction*) je rychlá nedestruktivní fyzikální metoda sloužící k charakterizaci struktury sloučeniny. Metoda je založena na skutečnosti, že rentgenové záření má řádově stejnou vlnovou délku jako jsou vzdálenosti mezi atomy v pevných látkách. Na základě tohoto můžeme pozorovat difrakci, resp. rozptyl a následně interferenci záření při interakci s elektrony atomů tvořících krystalovou strukturu. Tato metoda se řídí tzv. Braggovou rovnicí, která má tvar

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (27)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření,  $n$  je řád difrakce,  $d$  jsou mezivrstevné vzdálenosti mezi atomy v krystalu a úhel  $\theta$  značí polovinu difrakčního úhlu (difrakční data jsou často měřena jako hodnoty  $2\theta$ ).

V případě práškové rentgenové difrakční analýzy měříme polykrystalický vzorek, tedy prášek. Jelikož orientace krystalů v prášku je náhodná, dochází při interakci s rentgenovým zářením k rozptylu všemi směry a výsledná změřená data vypovídají o intenzitách difrakcí jako funkcích úhlu  $2\theta$ . Z měření získáváme práškový difraktogram, který porovnáváme s naměřenou strukturou monokrystalu a díky tomu můžeme zkontrolovat nejen čistotu sloučeniny, ale i to zda syntéza vedla k přípravě dané sloučeniny.<sup>[8]</sup>

Pro charakterizaci sloučenin byl použit práškový RTG difraktometr MiniFlex600 (Rigaku). K získání krystalové struktury sloučenin byl použit monokrystalový RTG difraktometr XtaLAB Synergy-i (Rigaku) s mikrofokusem RTG zdrojem PhotonJet-i (Cu,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) a plošným detektorem HyPix Bantam.

#### 3.1.2. SQUID magnetometr

SQUID (z anglického jazyka *Super QUantum Interference Device*) neboli supravodivé kvantově interferenční zařízení je velmi citlivý přístroj na měření magnetických vlastností látek. Přístroj pracuje v rozsahu teplot 1,9 až 400 K a magnetické pole -7 až +7 T. Magnetometr se skládá ze supravodivého magnetu, měřicí cívky, SQUID detektoru a supravodivého magnetického pláště.

Zařízení SQUID využívá dva kvantové jevy, tj. Josephsonův jev a kvantování magnetického toku v supravodivé smyčce.<sup>[42]</sup> Aplikují se zde dva módy detekce. První je DC mód

(z anglického jazyka *Direct Current*), kdy se používá stejnosměrné magnetické pole a z naměřených dat získáváme magnetický moment vzorku. Druhou možností je AC mód (z anglického jazyka *Alternating Current*), kdy působí na vzorek malé magnetické pole s danou frekvencí a jako výsledek dostáváme informace o pomalé relaxaci magnetizace.<sup>[43]</sup>

Magnetická data připravených sloučenin v této práci byla měřena přístrojem SQUID magnetometer model XL-7.

### 3.1.3. Další použité analýzy

Sloučeniny byly dále charakterizovány pomocí UV-Vis spektroskopie, IČ spektroskopie a elementární analýzy.

UV-Vis spektroskopie je analytická metoda fungující na principu absorpce elektromagnetického záření v intervalu 200-800 nm molekulami vzorku. Během procesu měření dochází k interakci se zářením a excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů; při návratu elektronu do nižší energetické hladiny můžeme vidět doplňkovou barvu. Na získaném spektru tedy vidíme energetické přechody komplexní sloučeniny.<sup>[44]</sup> Pro analýzu byl použit přístroj UV-Vis spektrometr Cintra 3030 (GBC Scientific Instruments).

IČ spektroskopie se řadí také mezi spektrální analytické metody, kdy s analyzovaným vzorkem interaguje infračervená část elektromagnetického záření. Využívá se k identifikaci a kvantitativní analýze struktury vzorku na základě vibrací atomů a molekul zobrazených na získaném spektru.<sup>[44]</sup> Pro měření byl použit FT-IR spektrometr Jasco FT/IR – 4700.

Pro elementární analýzu sloučenin byl použit přístroj Thermo Scientific Flash 2000 Analyzátor, a dále pro syntézu sloučenin mikrovlnný reakční systém Monowave 300 (Anton Paar).

### 3.1.4. Použité teoretické výpočty

Na získání vlnových funkcí pro vybrané strukturní fragmenty byly použity výpočty DFT (z anglického jazyka *Density-Functional Theory*) v programu ORCA 4.2.1.; pro sloučeniny obsahující jako nejtěžší atom Br byl použit funkcionál B3LYP a báze def2-TZVP<sup>[45]</sup>, pro sloučeniny obsahující I relativisticky funkce DKH (z anglického jazyka *Double-Kroll-Hess*) a sada DKH-def2-TZVP.<sup>[46]</sup> Dále byl použit program Multiwfn na QT-AIM výpočty (z anglického jazyka *Quantum Theory of Atoms in Molecules*), vyhodnocení topologické elektronové hustoty a ELF výpočty (z anglického jazyka *Electron Localization Function*).<sup>[47]</sup>

### 3.2. Seznam použitých chemikálií

Použité chemikálie v této práci jsou shrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2: Seznam použitých chemikálií.

Název chemikálie	Výrobce	Čistota	CAS číslo
2-acetyl-6-brompyridin	Apollo Scientific	97%	49669-13-8
2,6-diisopropylanilin	Sigma Aldrich	97%	24544-04-5
2,6-diethylanilin	Sigma Aldrich	98%	579-66-8
2,6-dimethylanilin	Sigma Aldrich	99%	87-62-7
2-ethyl-6-methylanilin	Sigma Aldrich	98%	24549-06-2
chlorid kobaltnatý hexahydrát	Lachema	p.a.	7791-13-1
bromid kobaltnatý hexahydrát	Lachema	p.a.	13762-12-4
jodid kobaltnatý	Thermo Scientific	99,5%	15238-00-3
methanol	PENTA	p.a.	67-56-1
toluen	Lach-Ner	p.a.	108-88-3
aceton	VWR Chemicals	99,5%	67-64-1

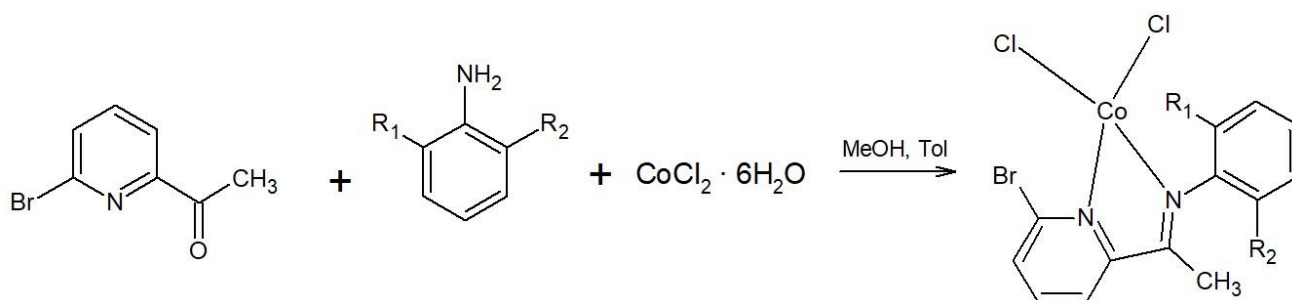
### 3.3 Syntéza sloučenin

Všechny komplexní sloučeniny  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand a X je (pseudo)halogenid, byly připraveny stejným, níže uvedeným, postupem. Značení jednotlivých syntéz je shrnuto v tabulce č. 3.

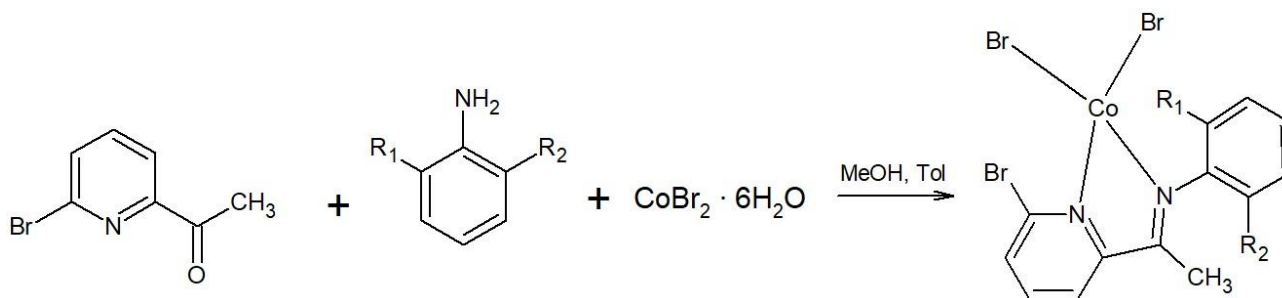
Tabulka č. 3: Přehled značení a použitých reaktantů s 2-acetyl-6-brompyridinem jednotlivých syntéz komplexních sloučenin  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$ .

REAKTANTY s 2-acetyl-6-brompyridinem	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoI}_2$
2,6-diisopropylanilin	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>
2,6-diethylanilin	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>
2,6-dimethylanilin	<b>1c</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>
2-ethyl-6-methylanilin	<b>1d</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>

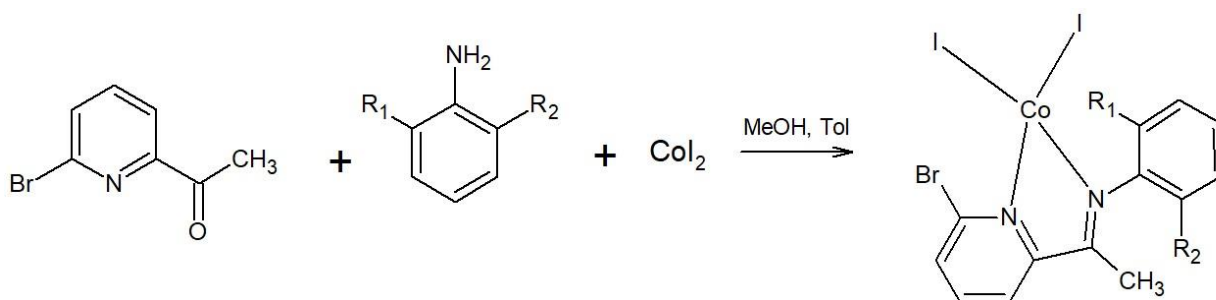
Komplexní sloučeniny byly připraveny reakcí 2-acetyl-6-brompyridinu (0,1 g; 0,5 mmol) spolu s 2,6-diisopropylanilinem (94,3  $\mu\text{l}$ ; 0,5 mmol) pro **1a**, **2a**, **3a**; 2,6-diethylanilinem (82,3  $\mu\text{l}$ ; 0,5 mmol) pro **1b**, **2b**, **3b**; 2,6-dimethylanilinem (61,6  $\mu\text{l}$ ; 0,5 mmol) pro **1c**, **2c**, **3c**; 2-ethyl-6-methylanilinem (69,8  $\mu\text{l}$ ; 0,5 mmol) pro **1d**, **2d**, **3d** a dále  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (118,9 mg; 0,5 mmol) pro **1a**, **1b**, **1c**, **1d**;  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (163,4 mg; 0,5 mmol) pro **2a**, **2b**, **2c**, **2d**;  $\text{CoI}_2$  (156,4 mg; 0,5 mmol) pro **3a**, **3b**, **3c**, **3d** ve směsi rozpouštědel toluen (5 ml) a methanol (5 ml). Reakční schémata jsou znázorněny na obrázcích č. 13, 14 a 15.



Obrázek č. 13: Rovnice syntézy komplexních sloučenin **1a** ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), **1b** ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), **1c** ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a **1d** ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).



Obrázek č. 14: Rovnice syntézy komplexních sloučenin **2a** ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), **2b** ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), **2c** ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a **2d** ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).



Obrázek č. 15: Rovnice syntézy komplexních sloučenin **3a** ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), **3b** ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), **3c** ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a **3d** ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).

Roztok byl promíchán na magnetické míchačce. Roztoky **1a**, **1b**, **1c**, **1d** byly zbarveny světle růžově; **2a**, **2b**, **2c**, **2d** světle fialově a **3a**, **3b**, **3c**, **3d** oranžovo-hnědě. Pro urychlení reakce byl roztok vložen do reakčního mikrovlnného syntetizéru (150°C, 30 min). Po vyjmutí byl roztok zfiltrován do víalky a přidán aceton (10 ml). Roztoky komplexů **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d** byly zbarveny tmavě modře a **3a**, **3b**, **3c**, **3d** tmavě zeleně. Víalka s perforovaným víčkem byla postavena do tmy a během 10 – 14 dnů vykrytalizovaly krystaly. V případě vyschnutí byla provedena rekrystalizace acetonem (zahříváno na 55°C); při usazené nezreagované soli kobaltu byl do roztoku přidán aceton, komplex rozpuštěn pomocí ultrazvuku a roztok dekantován (tento proces byl možný díky větší rozpustnosti komplexu v acetonu vůči soli kobaltu). Vzniklé krystaly byly změřeny pomocí RTG difrakční analýzy a poté odsáty na fritě za sníženého tlaku; krystalky/prášek byl použit pro další analýzy na charakterizaci komplexních sloučenin.



Výsledky elementární analýzy pro jednotlivé komplexy jsou uvedeny níže; výtěžky se pohybovaly do 20 – 25 %.

Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1a**) (složení  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrCl}_2\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 489,144$  g/mol): C% = 46,63 (46,65); H% = 4,68 (4,74); N% = 5,61 (5,73); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1b**) (složení  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 461,090$  g/mol): C% = 44,29 (44,28), H% = 4,03 (4,15), N% = 5,91 (6,08); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1c**) (složení  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 433,036$  g/mol): C% = 41,55 (41,60), H% = 3,44 (3,49), N% = 6,35 (6,47).

Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2a**) (složení  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 578,052$  g/mol): C% = 39,52 (39,48), H% = 3,88 (4,01), N% = 4,69 (4,85); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2b**) (složení  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 549,998$  g/mol): C% = 37,16 (37,12), H% = 3,37 (3,48), N% = 5,09 (5,09); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2c**) (složení  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{CoN}_2$ ,  $M_w = 521,944$  g/mol): C% = 34,67 (34,52), H% = 2,83 (2,90), N% = 5,31 (5,37).

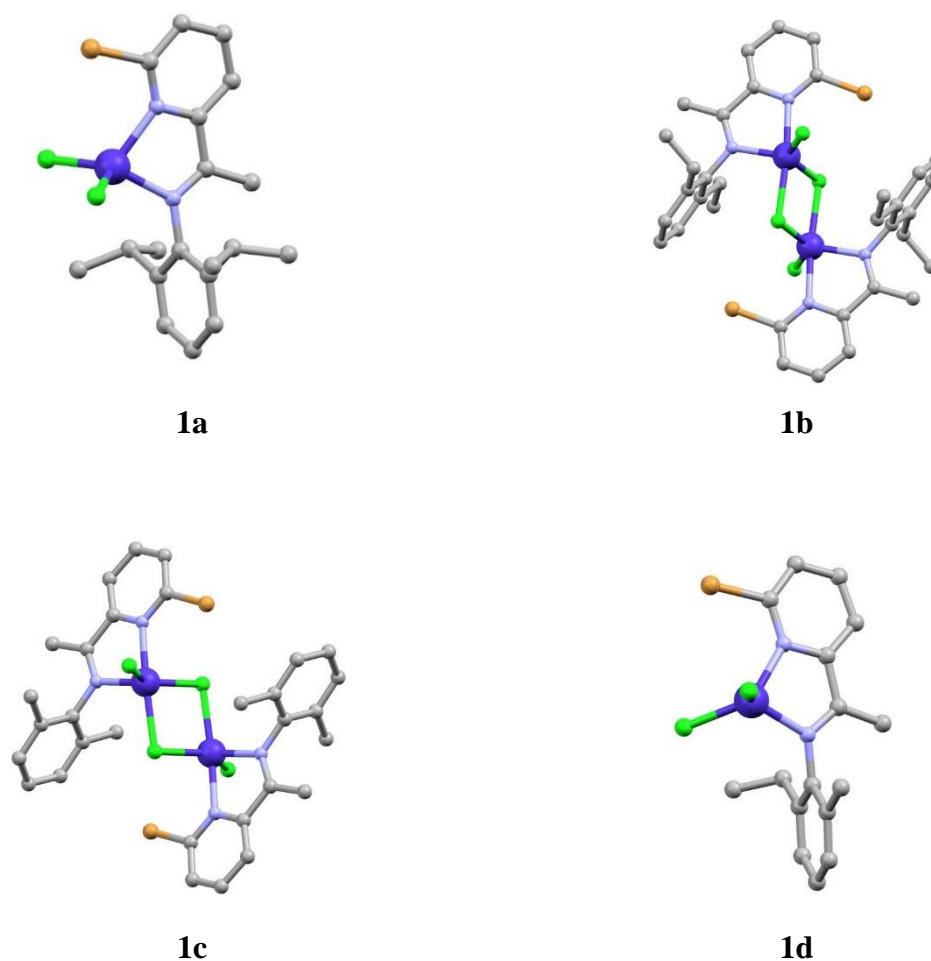
Výsledky elementární analýzy stanovené (vypočítané) pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3a**) (složení  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BrCoI}_2\text{N}_2$ ,  $M_w = 672,053$  g/mol): C% = 34,33 (33,96), H% = 3,46 (3,45), N% = 4,13 (4,17); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3b**) (složení  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrCoI}_2\text{N}_2$ ,  $M_w = 643,999$  g/mol): C% = 32,12 (31,71), H% = 2,83 (2,97), N% = 4,17 (4,35); pro komplex  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3c**) (složení  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrCoI}_2\text{N}_2$ ,  $M_w = 615,945$  g/mol): C% = 29,75 (29,25), H% = 2,36 (2,45), N% = 4,29 (4,55).

V rámci této bakalářské práce byla vyzkoušena i příprava komplexů o složení  $[\text{Co}(\text{L})_2\text{A}_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand, X je (pseudo)halogenid a A je aniont. K některým výše uvedeným nasyntetizovaným kobaltnatým komplexům o složení  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$  (konkrétně **1a**, **1b**, **2a**, **2b** a **2c**; viz. tabulka č. 3) byl přidán přefiltrovaný roztok soli  $\text{NaBF}_4$  (2,1 násobek poloviny přidávané soli kobaltu) rozpuštěné v minimálním množství methanolu. Roztok byl přefiltrován a víálka byla postavena do tmy. Po pár dnech bylo pozorováno malé množství bílé sraženiny, pravděpodobně se jednalo o vysrážený  $\text{NaCl}$  pro **1a**, **1b**; nebo  $\text{NaBr}$  pro **2a**, **2b** a **2c**. Roztok byl proto přefiltrován a opět zůstal stát; po delší době však nebyla pozorována žádná změna (vznik krystalků). Na základě negativních výsledků jsem se v rámci práce zaměřila dále na podařené syntézy samotných komplexních sloučenin  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$ .

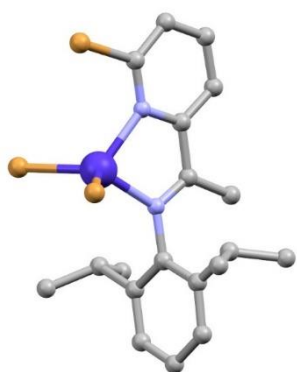
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 RTG strukturní analýza komplexů

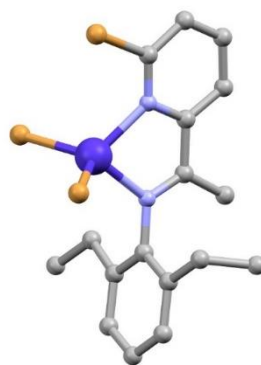
U všech 12 připravených komplexních sloučenin byla určena krystalová struktura pomocí RTG difraktometru a tím sesbírána difrakční data pro monokrystaly jednotlivých sloučenin. Pro látky **1a**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d** byly připraveny monomery – tetrakoordinované Co(II) komplexy s bidentátním ligandem a dvěma halogeny. Pro látky **1b** a **1c** se podařilo připravit dimery – pentakoordinované Co(II) komplexy s bidentátním ligandem, dvěma halogeny a můstkovým ligandem. Struktury komplexů jsou zobrazeny na obrázcích č. 16, 17 a 18 (práškové difraktogramy viz. příloha).



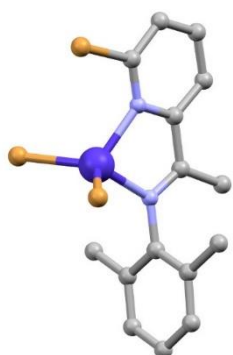
Obrázek č. 16: Struktury komplexů **1a**, **1b**, **1c**, **1d**. Barevný kód: Co (tmavě modrá), Cl (zelená), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).



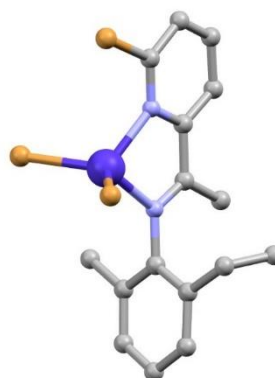
**2a**



**2b**

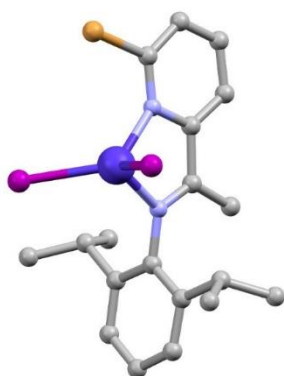


**2c**

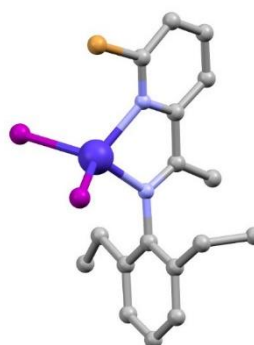


**2d**

Obrázek č. 17: Struktury komplexů **2a**, **2b**, **2c**, **2d**. Barevný kód: Co (tmavě modrá), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).



**3a**



**3b**



Obrázek č. 18: Struktury komplexů **3a**, **3b**, **3c**, **3d**. Barevný kód: Co (tmavě modrá), I (fialová), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

Nejdelší terminální vazba kobaltu s halogenem je Co–I pohybující se v rozmezí 2,54- 2,55 Å, dále Co–Br v rozmezí 2,35-2,36 Å a nejkratší vzdálenost Co–Cl 2,22- 2,35 Å. U komplexních sloučenin **1b** a **1c** jsou přítomny ve struktuře dimerů můstkové Co–Cl vazby v rozmezí 2,39-3,40 Å; můstkové vazby jsou u dimerů delší než terminální vazby. Dále vzdálenosti Co–N se pohybují v rozmezí 2,05-2,13 Å a Co–Br (vázaného na pyridinu) 3,41- 3,58 Å. Hodnoty vybraných strukturních parametrů jsou podrobně uvedeny níže v tabulkách č. 4, 5 a 6 (pro dimery) a 7, 8. Parametry Bravaisových buněk pro jednotlivé komplexy jsou shrnuty v tabulkách č. 9, 10 a 11 součástí přílohy.

Tabulka č. 4: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **1a** a **1d**. Vazebné vzdálenosti *d* jsou uvedeny v Angströmech (Å). Symbol <sup>a</sup> označuje průměrné hodnoty vazebných délek/úhlů.

Komplex	(Cl–Co–Cl) [°]	(N–Co–N) [°]	(Cl–Co–N) <sup>a</sup> [°]	d(Co–Cl) <sup>a</sup>	d(Co–N) <sup>a</sup>	d(Co–Br)
<b>1a</b>	113,59 (3)	80,37 (9)	111,305	2,218	2,056	3,502
<b>1d</b>	112,63 (4)	80,2 (11)	111,095	2,223	2,058	3,474

Tabulka č.5: Vybrané hodnoty strukturního parametru délky vazeb komplexů **1b** a **1c**. Vazebné vzdálenosti *d* jsou uvedeny v Angströmech (Å). Symbol <sup>a</sup> označuje průměrné hodnoty vazebných délek. Symbol <sup>1</sup> označuje parametry s halogeny terminální vazby a symbol <sup>2</sup> označuje parametry s halogeny můstkové vazby.

Komplex	d(Co–Cl) <sup>1</sup>	d(Co–Cl) <sup>2</sup>	d(Co–N) <sup>a</sup>	d(Co–Br)
<b>1b</b>	2,2705 (6)	2,3259 (5)	2,128	3,576
<b>1c</b>	2,2817 (6)	2,4117 (6)	2,105	3,501

Tabulka č. 6: Vybrané hodnoty strukturního parametru vazebných úhlů komplexů **1b** a **1c**. Symbol <sup>1</sup> označuje parametry s halogeny terminální vazby a symbol <sup>2</sup> označuje parametry s halogeny můstkové vazby.

Komplex	(Cl–Co–Cl) <sup>1</sup> [°]	(Cl–Co–Cl) <sup>2</sup> [°]	(N–Co–N) [°]	(Co–Cl–Co) [°]	(Cl–Co–N) <sup>1</sup> [°]	(Cl–Co–N) <sup>2</sup> [°]
<b>1b</b>	135,67 (2)	87,49 (2)	76,59 (7)	92,51 (2)	90,44 (5)	105,78 (5)
<b>1c</b>	139,75 (2)	86,49 (2)	77,28 (7)	93,51 (2)	91,17 (5)	107,88 (5)

Tabulka č. 7: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **2a**, **2b**, **2c** a **2d**. Vazebné vzdálenosti *d* jsou uvedeny v Angströmech (Å). Symbol <sup>a</sup> označuje průměrné hodnoty vazebných délek/úhlů a symbol <sup>3</sup> označuje vazbu s Br vázaným na pyridinu.

Komplex	(Br–Co–Br) [°]	(N–Co–N) [°]	(Br–Co–N) <sup>a</sup> [°]	d(Co–Br) <sup>a</sup>	d(Co–N) <sup>a</sup>	d(Co–Br) <sup>3</sup>
<b>2a</b>	113,20 (3)	80,69 (13)	111,38	2,352	2,049	3,506
<b>2b</b>	114,67 (2)	79,90 (10)	108,76	2,356	2,050	3,474
<b>2c</b>	114,69 (19)	80,22 (9)	109,02	2,362	2,052	3,453
<b>2d</b>	114,22 (4)	80,22 (17)	110,89	2,364	2,055	3,507

Tabulka č. 8: Vybrané hodnoty strukturních parametrů komplexů **3a**, **3b**, **3c** a **3d**. Vazebné vzdálenosti *d* jsou uvedeny v Angströmech (Å). Symbol <sup>a</sup> označuje průměrné hodnoty vazebných délek/úhlů.

Komplex	(I–Co–I) [°]	(N–Co–N) [°]	(I–Co–N) <sup>a</sup> [°]	d(Co–I) <sup>a</sup>	d(Co–N) <sup>a</sup>	d(Co–Br)
<b>3a</b>	110,02 (3)	80,64 (18)	112,465	2,554	2,045	3,515
<b>3b</b>	113,42 (3)	80,28 (15)	109,375	2,553	2,051	3,501
<b>3c</b>	112,53 (12)	81,0 (7)	114,130	2,547	2,064	3,407
<b>3d</b>	112,70 (12)	80,50 (16)	109,305	2,543	2,049	3,511

Pro určení tvaru molekuly (polyedru) byl použit software Shape 2.1, který počítá spojité parametry tvaru molekuly zkráceně CShM's (z anglického jazyka *Continuous Shape Measures*) díky zadaným vzdálenostem poloh jednotlivých atomů. Výsledek stanovuje o jaký tvar molekuly se jedná a také odchylky od dalších uspořádání stejného koordinačního čísla. Výpočty bylo zjištěno, že geometrie koordinačních polyedrů monomerů se pohybuje mezi tetraedrem (T-4) a vakantní trigonální bipyramidou (vTBPY-4). O koordinační uspořádání tetraedru se jedná pro komplexy **1a**, **1d**, **2a**, **2c**, **2d**, **3a**, **3c**, **3d** a o vakantní trigonální bipyramidu pro komplexy **2b**, **3b**; pro dimery **1b** a **1c** o trigonální bipyramidu (TBPY-5). Pro monomery se vypočítané hodnoty uspořádání čtverce pohybují v rozmezí 24,990-29,139; pro tetraedr 2,883-4,420; pro „houpačku“ 8,245-10,370 a vakantní trigonální bipyramidu 3,638- 4,408. Dále pro dimery uspořádání pentagon 30,020-30,728; vakantní oktaedr 4,048- 4,074; trigonální bipyramida 1,540-2,238; čtvercová pyramida 4,091-5,062 a Johnsova trigonální bipyramida 3,574-4,865. Výpočty programu Shape 2.1 jsou shrnuty v tabulkách č. 12 pro jednojaderné komplexy a č. 13 pro dimery.

Tabulka č. 12: Výpočty programu Shape 2.1, kde SP-4 je čtverec, T-4 tetraedr, SS-4 seesaw (houpačka) a vTBPY-4 je vakantní trigonální bipyramida, pro komplexy **1a**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3a**, **3b**, **3c** a **3d**.

Komplex	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4
<b>1a</b>	26,423	2,883	8,832	3,655
<b>1d</b>	25,734	2,998	8,500	3,867
<b>2a</b>	26,651	3,276	9,314	3,833
<b>2b</b>	24,990	3,708	8,245	3,638
<b>2c</b>	25,223	3,609	8,753	3,879
<b>2d</b>	26,261	3,357	8,705	3,897
<b>3a</b>	26,598	4,142	8,823	4,360
<b>3b</b>	25,545	4,420	8,542	4,398
<b>3c</b>	29,139	3,749	10,370	4,028
<b>3d</b>	25,200	4,349	8,456	4,408

Tabulka č. 13: Výpočty programu Shape 2.1, kde PP-5 je pentagon, vOC-5 vakantní oktaedr, TBPY-5 trigonální bipyramida, SPY-5 čtvercová pyramida a JTBPY-5 Johnsova trigonální bipyramida (J2), pro komplexy dimery **1b** a **1c**.

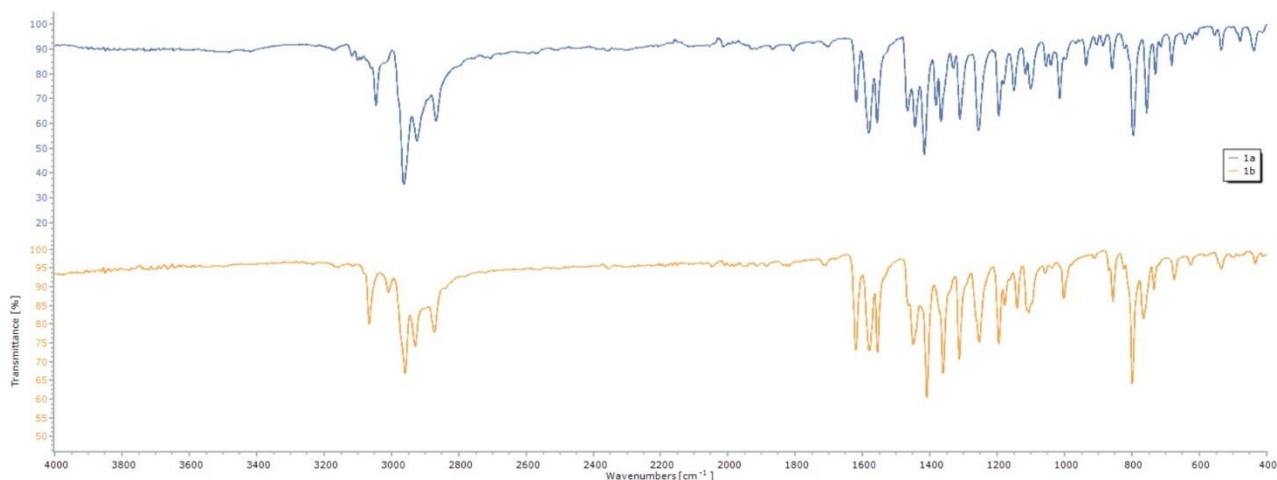
Komplex	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
<b>1b</b>	30,020	4,048	1,540	5,062	3,574
<b>1c</b>	30,728	4,074	2,238	4,091	4,865

Pro komplexní sloučeniny **1d**, **2d** a **3d** byly zjištěny pouze jejich struktury, nebylo dále získáno jejich dostatečné množství pro další analýzy. V případě komplexů **1c** a **3a** byla určena struktura, avšak práškový difraktogram nesouhlasil s vypočítaným záznamem; byla provedena elementární analýza, jejíž výsledky souhlasily; jedná se zde pravděpodobně o polymorfismus. Z tohoto důvodu nebyly prováděny pro tyto komplexy další analýzy.

U zbývajících sedmi připravených komplexních sloučenin **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2c**, **3b**, **3c** práškový difraktogram i elementární analýza souhlasily a proto byly provedeny další analýzy (UV-Vis spektroskopie, IČ spektroskopie).

## 4.2 Další analýzy – IČ a UV-Vis spektroskopie

Pro připravené komplexní sloučeniny **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2c**, **3b**, **3c** byla provedena IČ a UV-Vis spektroskopie. Výsledky IČ spektroskopie jsou zobrazeny na obrázcích č. 19, 20 a 21 (níže uveden pouze pro názornost obrázek č. 19, dále viz. příloha). Na IČ spektrech komplexů můžeme vidět přítomnost funkční skupiny C=N a také C=C jako píky v odpovídající oblasti vlnočtu  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; vazby C–C a C–N v oblasti  $600 - 1400\text{ cm}^{-1}$  a dále píky detekující vazby N–H a C–H v rozmezí  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek č. 19: Spektrum IČ pro komplexy **1a**, **1b** a jejich porovnání.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1a**): 437,8w; 533,2w; 682,7w; 729,9w; 755,8m; 795,7m; 858,3w; 936w; 1014m; 1055w; 1101m; 1150m; 1195m; 1256m; 1311m; 1367m; 1416m; 1467m; 1556m; 1581m; 1620m; 2867m; 2925m; 2963s; 3046m.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1b**): 433,9w; 534,2w; 624,8w; 674w; 734,7w; 766,6w; 798,3m; 856,1w; 1002w; 1106w; 1141w; 1195m; 1254m; 1313m; 1360m; 1409m; 1449m; 1555m; 1578m; 1620m; 2872w; 2932m; 2959m; 3012w; 3065w.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2a**): 436,1w; 477,3w; 534,2w; 681,4w; 728w; 755w; 794,2w; 857,2w; 934,7w; 1014w; 1098w; 1148w; 1194w; 1255w; 1310w; 1366w; 1415m; 1443w; 1465w; 1555w; 1578w; 1617w; 2163w; 2260w; 2865w; 2927w; 2962m; 3046w.



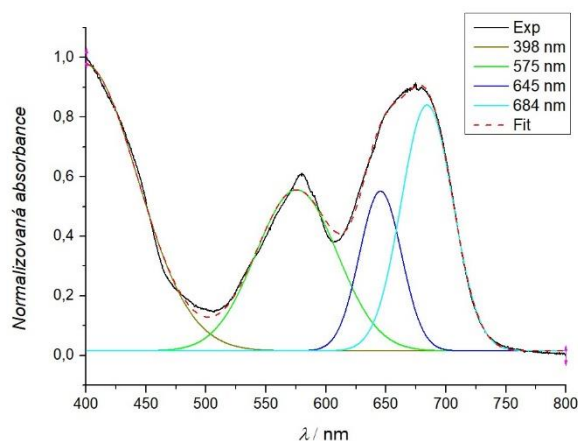
IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2b**): 425,2w; 532w; 681,3w; 768,5w; 790,7m; 857,4w; 910,6w; 1014w; 1097w; 1196w; 1259w; 1311w; 1367w; 1412m; 1442w; 1555w; 1579w; 1616w; 1709w; 1974w; 2869w; 2932w; 2970w; 3091w.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2c**): 426w; 523,7w; 577,3w; 625w; 680,4w; 732,6w; 786m; 856,6w; 917,7w; 1013w; 1095w; 1201w; 1258w; 1312w; 1367w; 1414m; 1445w; 1555w; 1585m; 1618w; 2853w; 2914w; 2968w; 3010w; 3048w; 3076w; 3168w.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3b**): 427,2w; 534,2w; 622,9w; 679,8w; 729,9w; 766,4w; 791,8m; 860,1w; 1012w; 1096w; 1116w; 1177w; 1196m; 1260m; 1313m; 1366m; 1411m; 1447m; 1555w; 1582m; 1614w; 1705w; 2871w; 2907w; 2931w; 2969m; 3011w; 3073w; 3174w.

IR (ATR,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3c**): 524,5w; 681,7w; 728,4w; 756,9w; 778,1m; 854,7w; 987,5w; 1014m; 1091w; 1113w; 1141w; 1175w; 1199m; 1259m; 1310m; 1363m; 1406m; 1438m; 1467w; 1522m; 1577m; 1610w; 2849w; 2913w; 2946w; 2981w; 3006w; 3077w; 3164w; 3546w.

UV-Vis spektra pro všechny tetrakoordinované komplexy byly naměřeny v tuhé fázi. Pro všechny komplexy byla výsledkem spektra charakteristická pro tetrakoordinované sloučeniny. Přechody d-d se objevují jako tři široké píky v typické oblasti 450 až 750 nm. V oblasti vlnových délek kratších než 450 nm jsou pravděpodobně pozorovány pásy přenosu náboje. Výsledná data UV-Vis spektra v oblasti 400-800 nm byla pro jednotlivé komplexy fitována Gaussovými funkcemi (v případě připraveného dimeru komplexu **1b** nebyla fitace možná) pro získání hodnot maximální absorpance (střed píku odpovídal vlnové délce). Již zmíněné viditelné tři d-d přechody odpovídají předpokládaným absorbcím tetraedrických Co(II) komplexů o  $C_{2v}$  pseudosymetrii - přechod  $A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$  pro ideální symetrii tetraedru  $T_d$ , kdy  $^4T_1(P)$  se dále štěpí na  $^4A_2(P)$ ,  $^4B_1(P)$  a  $^4B_2(P)$ .<sup>[48]</sup> Fitovaná spektra jednotlivých komplexů jsou uvedeny na obrázcích č. 22, 23 a 24 (níže uveden pouze pro názornost obrázek č. 22, dále viz. příloha).



**1a**

Obrázek č. 22: Spektrum UV-Vis pro **1a**.

UV-Vis ( $\lambda$ , nm) pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$  (**1a**): 396; 575; 645; 684; pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2a**): 415,2; 604,6; 657,3; 694,7; pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2b**): 422,6; 602,8; 659,6; 693,3; pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}_2]$  (**2c**): 410,4; 598,6; 607,2; 682,5; pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3b**): 472,6; 636,1; 690,1; 731,2; pro  $[\text{Co}(\text{L})\text{I}_2]$  (**3c**): 474,1; 630,1; 700,3; 736,9.

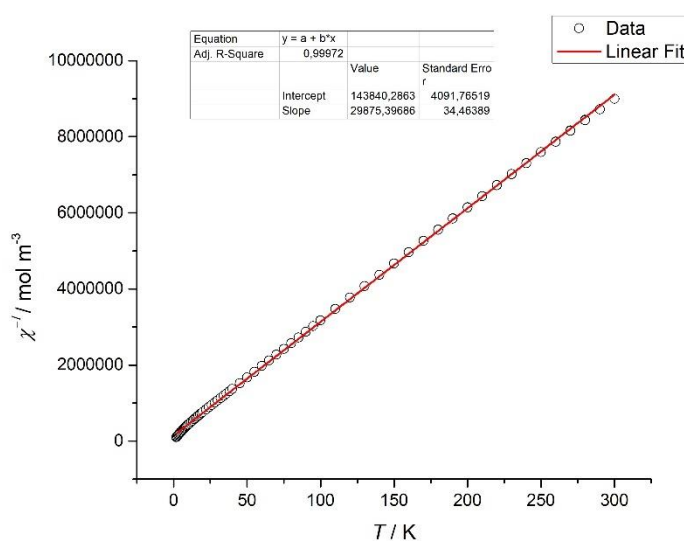
### 4.3 Magnetická analýza komplexů

Komplexní sloučeniny **1b**, **2b**, **2c** a **3c**, kterých se podařilo připravit dostatečné množství (více jak 30 mg pro základní charakterizaci a magnetická měření), byly poslány na magnetická měření prováděná pomocí SQUID magnetometru. Výsledky jsou dosud známy pro komplex monomeru **2b**.

U komplexu nebyl detekován AC signál do 1000 Hz při vložení do slabého stacionární magnetického pole a neprojevila se u něj pomalá relaxace magnetizace, tudíž se nejedná o SIM. Měření v DC módu ve stejnosměrném magnetickém poli se projevily u komplexu **2b** jeho magnetické vlastnosti. Pro magnetickou susceptibilitu byla provedena analýza dle Curie - Weissova vztahu užitím linearizovaného tvaru rovnice (20):

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (30)$$

Z jejich výsledků byla Curieova konstanta stanovena na  $3,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  a Weissova konstanta na  $-4,82 \text{ K}$ , což by mohlo odpovídat antiferomagnetické výměně nebo magnetické anizotropii, která se také projevuje poklesem magnetického momentu při nejnižších teplotách.<sup>[49]</sup> Vykreslení této závislosti je na obrázku č. 25.



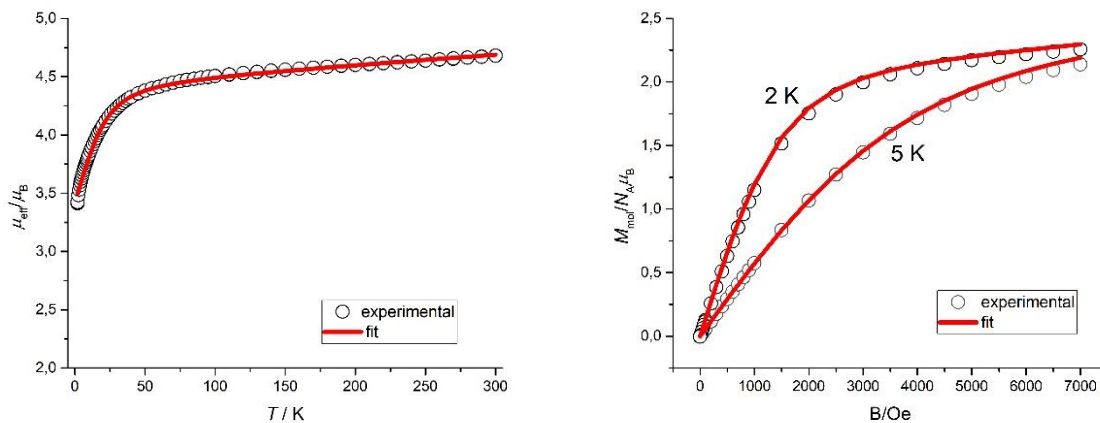
Obrázek č. 25: Analýza dat komplexu **2b** podle linearizovaného Curie – Weissova vztahu.

Pro Curieho paramagnety se dá odvodit vztah pro molární susceptibilitu  $\chi_{\text{mol}}$

$$\chi_{\text{mol}} = \mu_0 \frac{M_{\text{mol}}}{B} = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2 S(S+1) g^2}{k} \frac{1}{3} \frac{1}{T} = C_0 \frac{S(S+1) g^2}{3} \frac{1}{T} \quad (30)$$

kde  $g$  je  $g$ -faktor a  $N_A$  je Avogadrova konstanta ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )<sup>[43]</sup>. Hodnota parametru  $g$  poté vychází 2,383.

Závislost magnetického momentu na teplotě (obrázek č. 26, vlevo) a změna molární magnetizace na poli při různých teplotách (2 a 5 K) (obrázek č. 26, vpravo) byla fitována na spinový Hamiltonián dle vztahu (24) a byla zjištěna hodnota parametru  $D = \pm 20,1 \text{ cm}^{-1}$ , poměr  $E/D = 1,1 \cdot 10^{-3}$  a  $g_{\text{iso}} = 2,285$  .

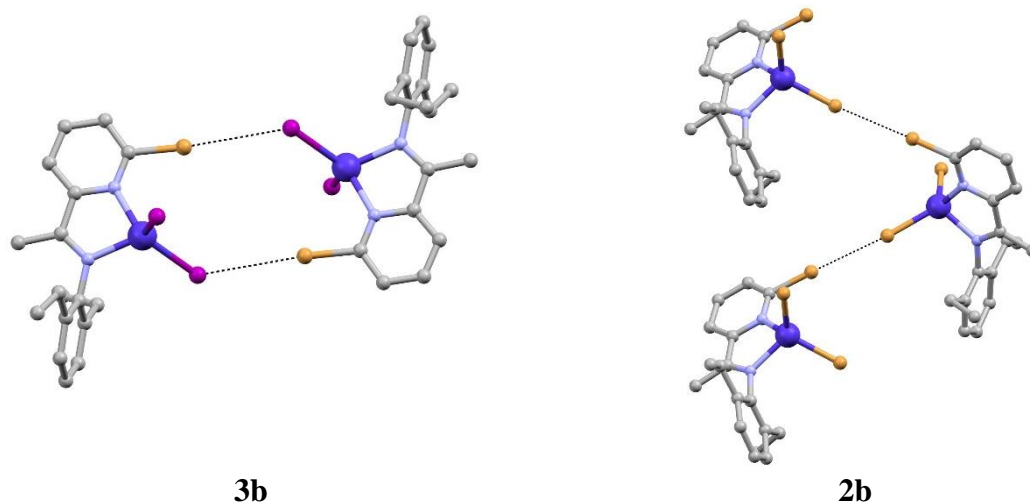


Obrázek č. 26: Graf závislosti magnetického momentu na teplotě (vlevo) a graf závislosti molární magnetizace na síle magnetického pole při teplotě 2 a 5 K fitováno spinovým Hamiltoniánem (vpravo) pro komplex **2b**.

#### 4.4 Halogenové interakce komplexů

Vzhledem k zaměření práce byly prozkoumány teoretickými výpočty potenciální nekovalentní halogenové interakce připravených komplexních sloučenin. Vlnové funkce byly spočítány pomocí DFT a užitím QT-AIM byla programem Multiwfn provedena topologická analýza elektronové hustoty  $\rho(r)$ . V rámci analýzy jsme se zaměřili na kritické body (3, -1) a parametry Laplacián elektronové hustoty  $\nabla^2\rho(r)$ , hustotu energie  $h_e(r)$ , elektronovou potencionální energii  $V(r)$ , elektronovou kinetickou energii  $G(r)$  a z toho dále výpočet poměru  $|V(r)|/G(r)$  a interakční energie vazby  $E_{\text{int}}$  [kcal · mol<sup>-1</sup>]. Pokud  $|V(r)|/G(r) > 2$  jedná se o výraznější kovalentní charakter vazby a naopak  $|V(r)|/G(r) \leq 1$  dokazuje nekovalentní charakter vazby.<sup>[50]</sup>

V krystalových strukturách byly nalezeny dva odlišné typy uspořádání zahrnující halogenové interakce – dimer (pro komplexy **1a**, **1d**, **2a**, **2c**, **2d**, **3a**, **3b**, **3c** a **3d**) a „zig zag“ (pro komplex **2b**); vzorové uspořádání jsou uvedeny na obrázku č. 27. Konkrétně intermolekulové halogenové vazby Co–Cl···Br pro komplex **1a**; vazby Co–Br···Br pro komplexy **2a**, **2b**, **2d** a vazby Co–I···Br pro komplexy **3a**, **3b**, **3c** a **3d**. Dále pro dimerní komplexy **1b** a **1c** byly pozorovány potenciální intramolekulové halogenové vazby. U připravených komplexů **1d** a **2c** nebyly výše uvedené halogenové interakce nalezeny.



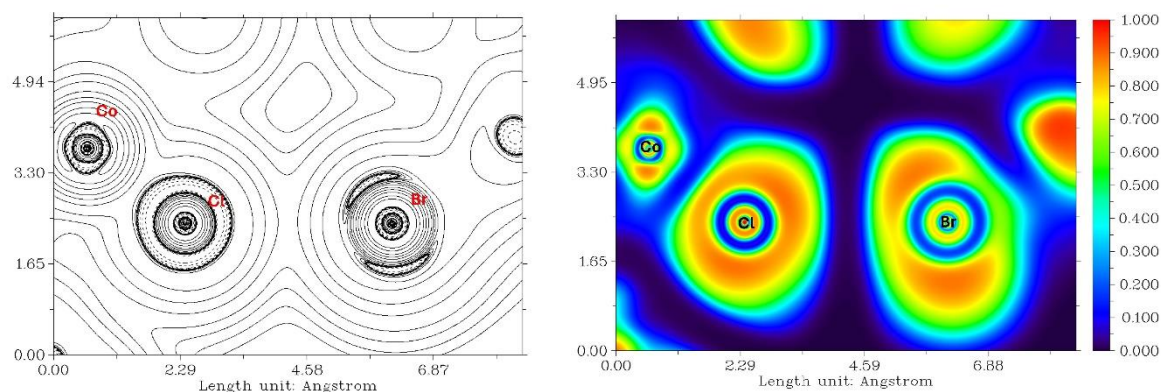
Obrázek č. 27: Vzorové uspořádání zahrnující halogenové interakce komplexů **3b** dimer (vlevo) a **2b** „zig zag“ (vpravo). Tečkovaná čára značí blízký kontakt halogenů. Barevný kód: Co (tmavě modrá), I (fialová), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

V tabulkách č. 14-23 jsou shrnuty vypočítané parametry na obrázcích č. 28-37 zobrazeno rozložení elektronové hustoty pro jednotlivé komplexy. Níže jsou uvedeny pro porovnání data a obrázky komplexů **1a**, **2a**, **3a** a pro dimery **1b**, **1c**; dále v příloze jsou **2b**, **2d**, **3b**, **3c**, **3d**.

Tabulka č. 14: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{int}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **1a**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>1a</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/a.u.$	$h_e(r)/a.u.$	$V(r)/a.u.$	$G(r)/a.u.$	$E_{int}/kcal \cdot mol^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,044 (2)	0,3501	-0,0165	-0,1205	0,1040	37,80	1,16
Co-N <sup>2</sup>	2,067 (2)	0,3340	-0,0143	-0,1121	0,0978	35,18	1,15
Co-Cl	2,2275 (8)	0,2530	-0,0212	-0,1056	0,0844	33,14	1,25
Co-Cl	2,2094 (8)	0,2637	-0,0229	-0,1118	0,0889	35,08	1,26
Cl <sup>⋯</sup> Br	3,747	0,0160	0,0009	-0,0021	0,0031	0,67	0,70



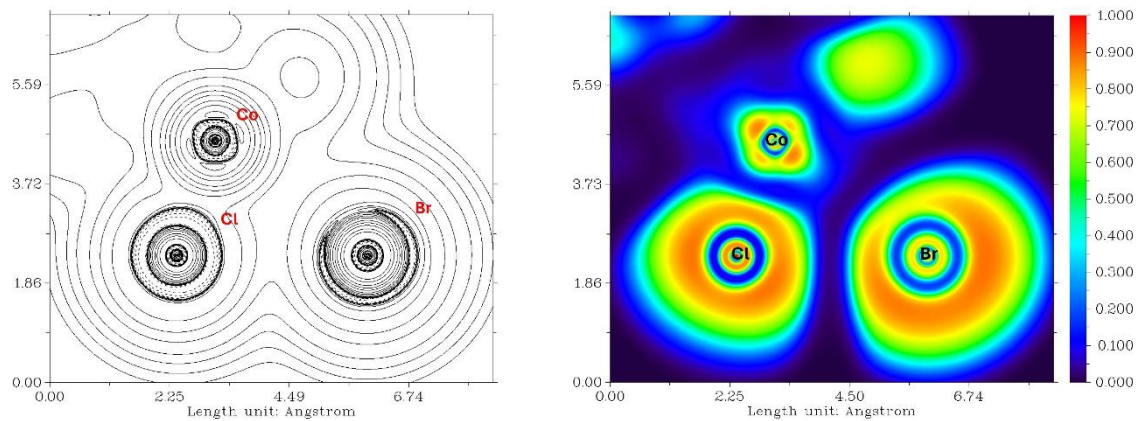
**1a**

Obrázek č. 28: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **1a**.

Tabulka č. 15: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{int}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **1b**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny, symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu, symbol <sup>a</sup> Cl vázaný terminální vazbou a symbol <sup>b</sup> Cl vázaný můstkovou vazbou.

<b>1b</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/a.u.$	$h_e(r)/a.u.$	$V(r)/a.u.$	$G(r)/a.u.$	$E_{int}/kcal \cdot mol^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,0707 (18)	0,3284	-0,0142	-0,1105	0,0963	34,68	1,15
Co-N <sup>2</sup>	2,1841 (18)	0,2492	-0,0077	-0,0778	0,0700	24,41	1,11
Co-Cl <sup>a</sup>	2,2705 (6)	0,2223	-0,0188	-0,0931	0,0743	29,21	1,25
Co-Cl <sup>b</sup>	2,4624 (5)	0,1592	-0,0071	-0,0540	0,0469	16,93	1,15
Co-Cl <sup>b</sup>	2,3259 (6)	0,2055	-0,0139	-0,0792	0,0653	24,86	1,21
Cl <sup>a</sup> ⋯Br	3,580	0,0270	0,0011	-0,0045	0,0056	1,41	0,80

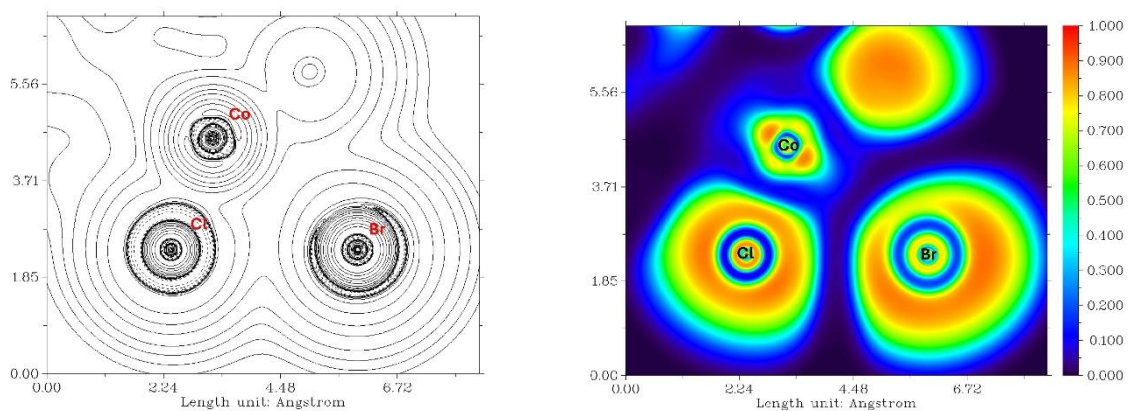


**1b**

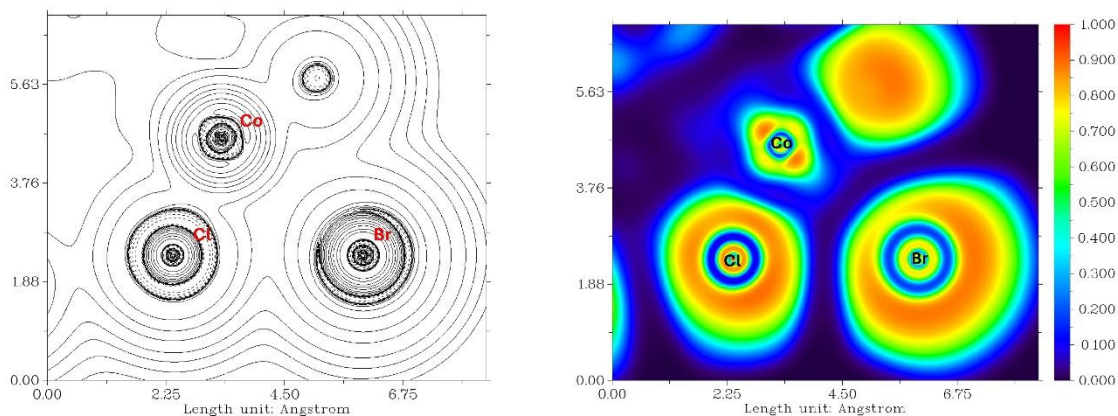
Obrázek č. 29: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **1b**.

Tabulka č. 16: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **1c**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny, symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu, symbol <sup>a</sup> Cl vázaný terminální vazbou a symbol <sup>b</sup> Cl vázaný můstkovou vazbou.

<b>1c</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/\text{a.u.}$	$h_e(r)/\text{a.u.}$	$V(r)/\text{a.u.}$	$G(r)/\text{a.u.}$	$E_{\text{int}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,0681 (19)	0,3353	-0,0141	-0,1121	0,0980	35,17	1,14
Co-N <sup>2</sup>	2,1411 (18)	0,2772	-0,0098	-0,0889	0,0791	27,90	1,12
Co-Cl <sup>a</sup>	2,2817 (6)	0,2163	-0,0180	-0,0902	0,0721	28,29	1,25
Co-Cl <sup>b</sup>	2,4117 (6)	0,1702	-0,0094	-0,0614	0,0520	19,26	1,18
Co-Cl <sup>b</sup>	2,3854 (6)	0,1875	-0,0104	-0,0677	0,0573	21,25	1,18
Cl <sup>a</sup> ⋯Br	3,573	0,0277	0,0012	-0,0046	0,0057	1,44	0,80
Cl <sup>b</sup> ⋯Br	3,619	0,0253	0,0012	-0,0040	0,0052	1,26	0,78



**1c<sup>a</sup>**



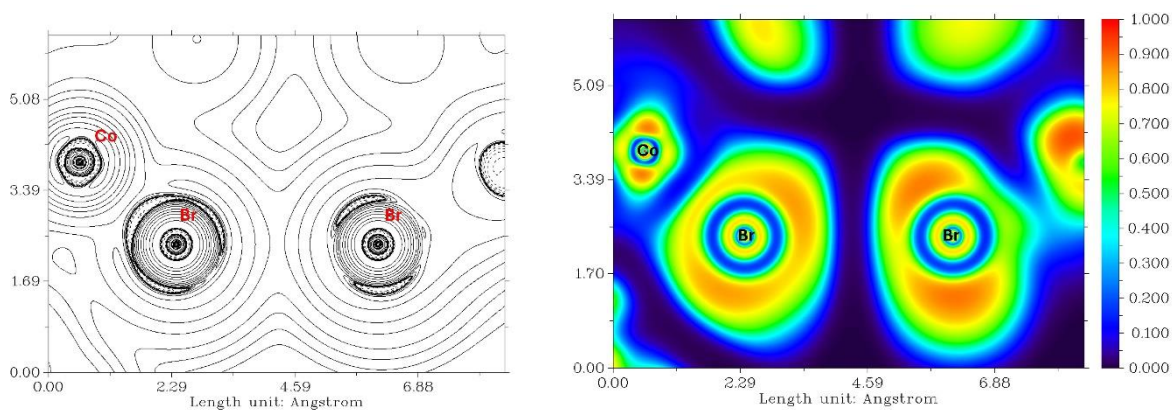
### 1c<sup>b</sup>

Obrázek č. 30: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo nahoře a dole) a elektronová funkce hustoty (vpravo nahoře a dole) pro komplex **1c**; symbol <sup>a</sup> označuje Cl vázaný terminální vazbou a symbol <sup>b</sup> Cl vázaný můstkovou vazbou.

Tabulka č. 17: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{int}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **2a**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

2a	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/a.u.$	$h_e(r)/a.u.$	$V(r)/a.u.$	$G(r)/a.u.$	$E_{int}/kcal \cdot mol^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,044 (3)	0,3452	-0,0166	-0,1195	0,1029	37,49	1,16
Co-N <sup>2</sup>	2,0574 (3)	0,3416	-0,0149	-0,1153	0,1003	36,17	1,15
Co-Br	2,3632 (7)	0,1843	-0,0171	-0,0803	0,0632	25,18	1,27
Co-Br	2,3402 (7)	0,1932	-0,0190	-0,0862	0,0672	27,04	1,28
Br...Br	3,756	0,0181	0,0009	-0,0026	0,0036	0,82	0,74



### 2a

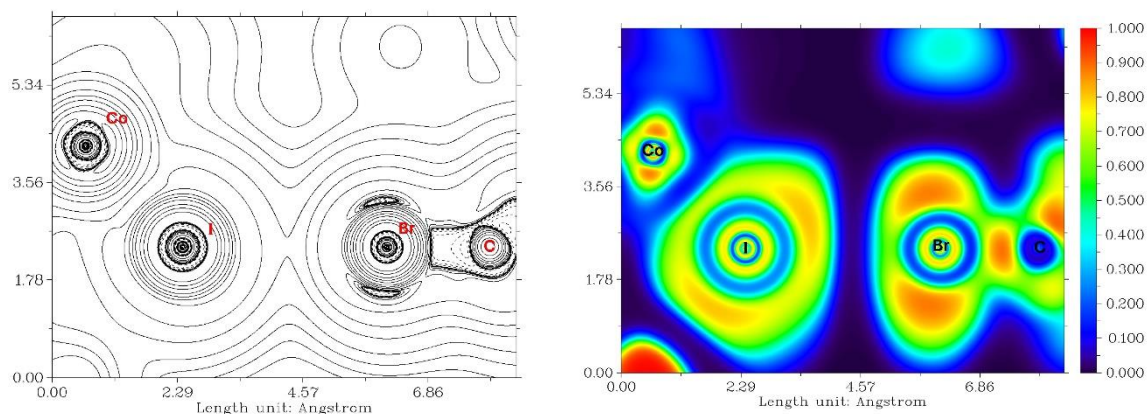
Obrázek č. 31: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2a**.



Tabulka č. 18: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **3a**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

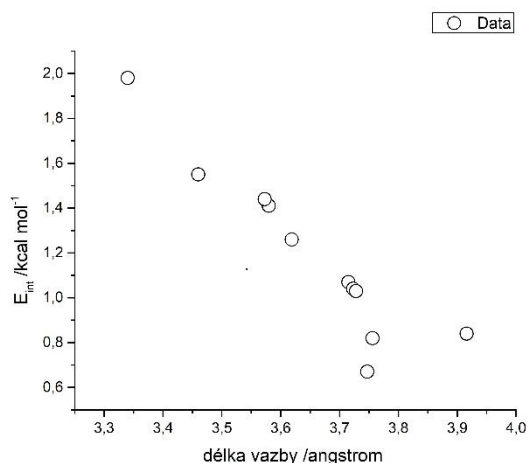
<b>3a</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/\text{a.u.}$	$h_e(r)/\text{a.u.}$	$V(r)/\text{a.u.}$	$G(r)/\text{a.u.}$	$E_{\text{int}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,035 (5)	0,3515	-0,0181	-0,1241	0,1060	38,94	1,17
Co-N <sup>2</sup>	2,055 (5)	0,3377	-0,0160	-0,1164	0,1004	36,52	1,16
Co-I	2,5560 (9)	0,1000	-0,0159	-0,0569	0,0409	17,85	1,39
Co-I	2,5507 (9)	0,1037	-0,0160	-0,0579	0,0419	18,17	1,38
I··Br	3,723	0,0219	0,0011	-0,0033	0,0044	1,04	0,75



### 3a

Obrázek č. 32: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3a**.

Interakční energie koordinační vazby Co–N<sup>1</sup> se pohybuje v rozmezí 34,7 - 38,5 kcal · mol<sup>-1</sup>, Co–N<sup>2</sup> 24,4 - 35,2 kcal · mol<sup>-1</sup> a obecně Co–X 16,9 – 35,1 kcal · mol<sup>-1</sup>. Nejsilnější intermolekulové halogenové vazby Co–X··Br vytváří jod s  $E_{\text{int}}$  v rozmezí 0,8 - 1,1 kcal · mol<sup>-1</sup>, poté následuje brom se silou vazby 0,8 kcal · mol<sup>-1</sup> a nejslabší halogenová vazba je tvořena chlorem s  $E_{\text{int}} = 0,7$  kcal · mol<sup>-1</sup>; tento uvedený trend síly halogenové vazby I > Br > Cl platí na základě vzdálenosti halogenů v rozmezí 3,715- 3,916 Å. Výjimkou je komplex **2b**, u kterého je  $E_{\text{int}} = 2$  kcal · mol<sup>-1</sup> z důvodu nejkratší vzdálenosti interagujících halogenů 3,340 Å a stejně tak komplex **2d** s halogenovou vazbou  $E_{\text{int}} = 1,6$  kcal · mol<sup>-1</sup> a vzdáleností 3,460 Å. Závislost  $E_{\text{int}}$  na délce vazby halogenů je vykreslena na obrázku č. 38, kde můžeme pozorovat klesající hodnotu interakční energie halogenů s jejich rostoucí vzdáleností. V případě dimerů **1b**, **1c** můžeme vidět intramolekulové halogenové vazby s délkou v rozmezí 3,573- 3,619 Å a  $E_{\text{int}}$  v rozmezí 1,26-1,44 kcal · mol<sup>-1</sup>.



Obrázek č. 38: Graf závislosti  $E_{int}$  na délce halogenové vazby.

Dále poměr veličin elektronové potencionální a kinetické energie  $|V(r)|/G(r)$  se u všech halogenových interakcí komplexů pohybuje v rozmezí 0,7 - 0,8; což potvrzuje nekovalentní charakter halogenové vazby. U komplexů s intermolekulovou halogenovou vazbou (opět nejvíce u I, méně pak u Br a nepatrně u Cl) můžeme na obrázcích rozložení elektronové hustoty, konkrétně v zobrazení jejího Laplaciánu  $\nabla^2\rho(r)$ , vidět tzv.  $\sigma$ -díru, tedy oblast s nižší elektronovou hustotou díky které je tvorba halogenové vazby možná. Toto zobrazení je ještě výraznější při využití výpočtu ELF (z anglického jazyka *Electron Localization Function*), který mapuje výskyt elektronových párů v reálném prostoru.  $\sigma$ -díru není možné na základě výpočtu dobře předpokládat pro dimery s intramolekulovou interakcí Cl...Br komplexů **1b** a **1c** (obrázky č. 29 a 30). Její tvorba je také méně zřejmá pro intermolekulové interakce Cl...Br u komplexu **1a**, i když je její formování patrné z obou zobrazení u atomu organicky vázaného Br (obrázek č. 28). Dále v případě vazby Br...Br můžeme vidět její tvorbu (komplex **2a**, obrázek č. 31) a nejvýraznější je v případě halogenové vazby I...Br (komplex **3a**, obrázek č. 32); obdobně pro další komplexy těchto halogenových interakcí uvedených v příloze.

## 5. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce bylo připraveno 12 nových komplexních sloučenin  $[\text{Co}(\text{L})\text{X}_2]$ , kde L je Schiffova báze vystupující jako bidentátní ligand a X je (pseudo)halogenid, a byly stanoveny jejich struktury RTG difraktometrem. U třech z nich (**1d**, **2d** a **3d**) byly určeny pouze jejich struktury, dále u dvou (**1c** a **3a**) komplexů byla provedena elementární analýza, avšak práškový difraktogram nesouhlasil s vypočítaným záznamem z důvodu polymorfismu. Pro zbývajících sedm komplexů (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2c**, **3b** a **3c**) byly provedeny další analýzy jako IČ spektroskopie a UV-Vis spektroskopie. Dále v případě jednoho komplexu (**2b**) byla provedena magnetochemická měření, kdy byly prokázány magnetické vlastnosti, avšak se neprojevil signál v módu AC měření (nebyla naměřena pomalá relaxace magnetizace) a tedy se nejedná o SIM. Analýzou magnetických dat na spinový Hamiltonián byla zjištěna hodnota parametru  $D > 0$  pro komplex **2b**, tedy nabývá velkých hodnot magnetické anizotropie rovinného typu. Vzhledem k zaměření práce byly prozkoumány také halogenové interakce všech připravených komplexních sloučenin pomocí teoretických výpočtů jako využití pro ukládání SMMs ve formě tenkých vrstev na funkční povrchy možných magnetických zařízení. Pro 8 komplexů (**1a**, **2a**, **2b**, **2d**, **3a**, **3b**, **3c** a **3d**) byly nalezeny potenciální intermolekulové halogenové vazby  $\text{Co}-\text{X}\cdots\text{Br}$ . Dále pro dva komplexy dimerů **1d**, **1c** byly pozorovány možné intramolekulové halogenové vazby. U dvou komplexů (**1d**, **1c**) nebyly tyto vazby pozorovány vůbec. QT-AIM a ELF výpočty byl potvrzen nekovalentní charakter halogenové vazby, přítomnost tzv.  $\sigma$ -díry a také trend v síle vazby směrem  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ .

## 6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Buschowand K. H. J. and de Boer F. R.; *Physics of Magnetic Materials* , World Scientific, 1985, ISBN 978-0-306-47421-7.
- [2] Layfield, R. A.; Organometallic Single-Molecule Magnets, *Organometallics (American Chem Soc)* 2014, 33(5), 1084-1099.
- [3] Wnag, D.; Wang, Z.; Wu, S.; Arramel, Yin, X.; Tang, Ch. S.; Feng, Y. P.; Wu, J.; Wee, A. T. S.; Realizing Two-Dimensional Supramolecular Arrays of Spin Molecule via Halogen Bonding, *ACS Nanosci. Au*, 2022, 2, 4, 333-340.
- [4] Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L., Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A.; Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in dysprosium metallocene single-molecule magnet, *Science*, 2018, 362 (6421), 1400-1403.
- [5] Březina, F.; Pastorek, R.; *Koordinační chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého, 1991. ISBN 8070670401; s. 9-10.
- [6] Kameníček, J., *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 9788024423876; s. 195-197.
- [7] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic chemistry*. 4th ed. Harlow: Pearson, 2012. ISBN 978-0-273-74275-3; p. 665-715.
- [8] Housecroft, C. E. a Sharpe, A. G.; *Anorganická chemie*. Přeložil Sedmidubský, D., přeložil Beneš, O., přeložil Handlíř, K., přeložil Holzhauser, P., přeložil Hoskovcová, I., přeložil Kalousová, J., přeložil Kotek, J., přeložil Slovák, V., přeložil Špirková, J., přeložil Vlček, M.. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.; s. 116-119, 653-654, 685-692.
- [9] Šima, J., *Anorganická chémia*. Edícia vysokoškolských učebníc. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2005. ISBN 80-227-2272-3; s. 319-328.
- [10] Halliday, D.; Resnick, R. a Walker, J.; Dub, P. (ed.). *Fyzika*. Druhé, přepracované vydání. Přeložil Černý M., přeložil Komrska, J., přeložil Lenc, M., přeložil Lencová, B., přeložil Liška, M., přeložil Musilová, J., přeložil Musilová, P., přeložil Obdržálek, J., přeložil Petráček, J.,

přeložil Spousta, J., přeložil Štrunc, M.. Překlady vysokoškolských učebnic. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2021. ISBN 978-80-214-4123-1; s.885-887.

[11] Sedlák, B. a Štoll, I.. *Elektřina a magnetismus*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Academia, 2002. ISBN 80-200-1004-1; s. 219-231, 390-400.

[12] Benelli, C. a Gatteschi, D., *Introduction to molecular magnetism: from transition metals to lanthanides*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. ISBN 9783527335404.

[13] 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.

[14] (a) Craig G. A. and Murrie M., 3d single-ion magnets, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44 , 2135. (b) Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R. and Ruiz E., Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 290 , 379 —392.

[15] Winpenny R. E. P. and Milios C. J., Cluster Based Single-Molecule Magnets, *Struct. Bonding*, 2015, 164 , 1.

[16] (a) Waldmann O., A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets, *Inorg. Chem.*, 2007, 46 , 10035. (b) Ruiz E., Cirera J., Cano J., Alvarez S., Loose C. and Kortus J., Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist?, *Chem. Commun.*, 2008, 52. (c) Neese F. and Pantazis D. A. , What is not required to make a single molecule magnet, *Faraday Discuss.*, 2011, 148 , 229.

[17] Boča, R., Zero-field Splitting in metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews (ScienceDirect)*, 2004, 248 (9-10),757-815.

[18] Kahn O., *Molecular Magnetism* , Wiley-Blackwell, New York, 1993, ISBN 3- 527- 89566- 3, p. 396.

[19] Gatteschi D. and Sessoli R. , Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42 , 3.

[20] Tang J. and Zhang P., *Lanthanide Single-Molecule Magnets* , Springer, 2015, ISBN 978- 3-662-46998-9.

- [21] Lis T., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, 36 , 161, ISBN 2052-5206.
- [22] Aromi G. and Brechin E. K. , Synthesis of 3d Single Molecule Magnets, *Struct. Bonding*, 2006, 122 , 67, ISBN 978-3-540-33239-8.
- [23] Hill S. , Datta S. , Liu J. , Inglis R. , Milios C. J. , Feng P. L. , Henderson J. J. , del Barco E. , Brechin E. K. and Hendrickson D. N. , Magnetic quantum Tunneling: insights from simple molecule-based magnets, *Dalton Trans.*, 2010, 39 , 4693.
- [24] Goswami, S.; Mondal, A. K.; Sanjit, K., Nanoscopic molecular magnets, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2015, 2, 687-712.
- [25] Harman W. H. , Harris T. D. , Freedman D. E. , Fong H. , Chang A. , Rinehart J. D., Ozarowski A., Sougrati M. T., Grandjean F., Long G. J., Long J. R. and Chang C. J., Slow Magnetic Relaxation in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 , 18115.
- [26] Rhinehart J. D., Fang M., Evans W. J. and Long J. R. , Strong Exchange and magnetic blocking in  $N_2^{3-}$  radical-bridged lanthanide complexes, *Nat. Chem.*, 2011, 3 , 538.
- [27] Sahu, P. K.; Kharel R.; Shome S.; Goswami, S.; Konar, S., Understanding the unceasing evolution of Co(II) based single-ion magnets, *Coordination Chemistry Reviews (ScienceDirect)*, 2023, 475, 214871.
- [28] Zadrozny J. M. and Long J. R.; Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex  $[Co(SPh)_4]^{2-}$ , *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (51), 20732- 20734.
- [29] Fataftah M. S., Zadrozny J. M., Rogers D. M., and Freedman D. E.; A mononuclear Transition etal Single-Molecule Magnet in a Nuclear Spin-Free Ligand Environment, *Inorganic Chemistry*, 2014, 53 (19), 10716-10721.
- [30] 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, *Nat. Commun.*, 7 (2016), pp. 1-8.

- [31] Šebová M., Jorík V., Moncol J., Kožíšek J. and Boča R.; Structure and magnetism of Co(II) complexes with bidentate heterocyclic ligand *Hsalbim* derived from benzimidazole, *Science Direct*, 2011, 30 (6), 1163-1170.
- [32] Saber M. R., Dunbar K. R., Ligands effects on the magnetic anisotropy od tetrahedral cobalt complexes, *Chem. Commun.*, 50, 2014, 12266-12269.
- [33] Cui H.H. , Lu F. , Chen X.T. , Zhang Y.Q. , Tong W. , Xue Z.L.; Zero-Field Slow Magnetic Relaxation and Hysteresis Loop in Four-Coordinate Co II Single-Ion Magnets with Strong Easy-Axis Anisotropy; *Inorg. Chem.*, 58, 2019, 12555-12564.
- [34] Bamberger H., Albold U., Dubnická Midlíková J., Su C. Y., Deibel N., Hunger D., Hallmen P. P., Neugebauer P., Beerhues, Demeshko S., Meyer F., Sarkar B., van Slageren J.; Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes of Bis(sulfonamido)benzenes:Redox Properties, Large Zero-Field Splittings, and Single-Ion Mgnet; *Inorg. Chem.*, 60, (2021), 2953-2963.
- [35] Gómez-Coca S., Urtiberea A., Cremades E., Alonso P. J., Camón A., Ruiz E., Luis F.; Origin od slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy; *Nat. Commun.*, 5, 2014, 1-8.
- [36] Mondal A. K., Sundararajan M., Konar. S.; A nes series of tetrahedral Co(II) complexes [CoLX<sub>2</sub>] (x=NCS, Cl, Br, I) manifesting single-ion magnet features; *Dalton Trans.*, 47, 2018, 3745-3754.
- [37] Mitsuhashi R., Hosoya S., Suzuki T., Sunatsuki Y., Sakiyama H., Mikuriya M.; Hydrogen- bonding interactions and magnetic relaxation dynamics in tetracoordinated cobalt (II) single-ion magnets; *Dalton Trans.*, 48, 2019, 395-399.
- [38] Zadrozny J. M., Telser J., Long J. R.; Slow magnetic relaxation in tetrahedral cobalt (II) complexes [Co(EPh)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (EO, S, Se); *Polyhedron.*, 64, 2013, 209-217.
- [39] Sarkar A., Tewary S., Sinkar S., Rajaraman G.; Magnetic Anisotropy in Co<sup>II</sup>X<sub>4</sub> (X=O, S, Se) Single-Ion Magnets: Role of Structural Disortions versus Heavy Atom Effect; *Chem. Asian J.*, 14, 2019, 4696-4704.
- [40] Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T.; Halogen bonding and the other  $\sigma$ -hole interactions: A perspective; *Physical Chemisry Chemical Physics*, 2013, 15, 11178-11189.

- [41] Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G., The Halogen Bond, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 4, 2478-2601.
- [42] Herchel, R.; Tuček, J.; Trávníček, Z., *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemie a fyzice*, Učební text, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009; s. 8-9. Dostupné z: [https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni\\_materialy/Ulohy\\_AC.pdf](https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Ulohy_AC.pdf) [cit. 2024-04-23].
- [43] Boča, R., *Magnetické a elektrické vlastnosti látek*. Vydavatelství STU: Bratislava, 2010. ISBN 978-80-227-3414-1.
- [44] Novotná, R.; Šilha T.; Trávníček Z., *Spektrální metody studia chemických látek*, Učební text, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. Dostupné z: [https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni\\_materialy/Spektralni\\_metody.pdf](https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Spektralni_metody.pdf) [cit. 2024-04-23].
- [45] Giraldo, J. N.; Hrubý, J.; Vavrečková, Š.; Fellner, O. F.; Havlíček, L.; DaVonne, H.; de Silva, S.; Herchel, R.; Bartoš, M.; Šalitroš, I.; Santana, T. V.; Barbara, P.; Nemeč, I.; Neugebauer, P.; Tetracoordinate Co(II) complexes with semi-coordination as stable single-ion magnets for deposition on graphene; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25, 29516,29530.
- [46] Mastalerz, R.; Barone, G.; Lindh, R.; Reiher, M.; Analytic high-order Douglas-Kroll-Hess Electric Field Gradientscall\_made, *J. Chem. Phys.*, 127, 2007, 074105.
- [47] Bader, R. F. W.; *Atom in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1994.
- [48] Masaryk, L.; Moncol, J.; Herchel, R.; Nemeč, I.; Halogen Bonding in New Dichloride-Cobalt(II) Complex with Iodo Substituted Chalcone Ligands, *Crystals*, 10, 354, 2020.
- [49] Mugiraneza S, Hallas A. M.; Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law, *Communications Physics* 5, 95, 2022.
- [50] Havlíček L, Herchel R., Nemeč I., Neugebauer P.; Weak antiferromagnetic interaction in Cu(II) complex with semi-coordination Exchange pathway, *Polyhedron (ScienceDirect)*, 223, 2022.



## 7. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1: Štěpení  $d$  orbitalů v oktaedrickém krystalovém poli.

Obrázek č. 2: Schématické znázornění hysterezní smyčky, převzato z [12].

Obrázek č. 3: Schématické znázornění paramagnetismu (a), feromagnetismu (b), antiferomagnetismu (c) a ferimagnetismu (d).

Obrázek č. 4: Energetická bariéra překlopení magnetizace pro  $D < 0$  (vlevo) a  $D > 0$  (vpravo), převzato z [13].

Obrázek č. 5: Příklad ZFS systému s  $S=3/2$ .

Obrázek č. 6: Schématické znázornění relaxačních procesů v SMMs, převzato z [13].

Obrázek č. 7: Graf závislosti imaginární složky magnetické susceptibility  $\chi''_M$  na teplotě  $T$  (vlevo) a na kmitočtu (vpravo) pro komplex  $Dy^{III}$ , převzato z [13].

Obrázek č. 8: Závislost velikosti energetické bariéry  $U_{eff}$  na počtu centrálních atomů Mn, převzato z [24].

Obrázek č. 9: Struktura SMM komplexu dysprosia s blokovací teplotou 80 K, převzato z [4].

Obrázek č. 10: Štěpení  $d$ -orbitalů komplexu  $\{CoS_4\}$  (vlevo), graf pomalé relaxace magnetizace (uprostřed) a molekulární struktura  $[Co(C_3S_5)_2]^{2-}$ . Barevný kód: Co (tmavě modrá), S (žlutá), C (šedá); (vpravo), převzato z [29].

Obrázek č. 11: Molekulární struktura komplexu  $[Co^{II}(pdms)_2]^{2-}$ . Barevný kód: Co (tmavě modrá), N (světle modrá), C (šedá), O (červená), S (žlutá) (vlevo) a naměřené závislosti reálné a imaginární složky na teplotě (vpravo), převzato z [30].

Obrázek č. 12: Schématické znázornění halogenové vazby (vlevo) a rozložení náboje na kovalentně vázaném atomu halogenu (vpravo), převzato z [41].

Obrázek č. 13: Rovnice syntézy komplexních sloučenin 1a ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), 1b ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), 1c ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a 1d ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).

Obrázek č. 14: Rovnice syntézy komplexních sloučenin 2a ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), 2b ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), 2c ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a 2d ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).

Obrázek č. 15: Rovnice syntézy komplexních sloučenin 3a ( $R_1, R_2 = \text{isopropyl}$ ), 3b ( $R_1, R_2 = \text{ethyl}$ ), 3c ( $R_1, R_2 = \text{methyl}$ ) a 3d ( $R_1 = \text{methyl}, R_2 = \text{ethyl}$ ).

Obrázek č. 16: Struktury komplexů 1a, 1b, 1c, 1d; práškový difraktogram komplexů 1a, 1b (viz. příloha). Barevný kód: Co (tmavě modrá), Cl (zelená), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

Obrázek č. 17: Struktury komplexů 2a, 2b, 2c, 2d; práškový difraktogram komplexů 2a, 2b a 2c (viz. příloha). Barevný kód: Co (tmavě modrá), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

Obrázek č. 18: Struktury komplexů 3a, 3b, 3c, 3d; práškový difraktogram komplexů 3b a 3c (viz. příloha). Barevný kód: Co (tmavě modrá), I (fialová), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

Obrázek č. 19: Spektrum IČ pro komplex 1a, 1b a jejich porovnání.

Obrázek č. 20: Spektrum IČ pro komplexy 2a, 2b, 2c a jejich porovnání. – viz. příloha

Obrázek č. 21: Spektrum IČ pro komplexy 3b, 3c a jejich porovnání. – viz. příloha

Obrázek č. 22: Spektrum UV-Vis pro 1a..

Obrázek č. 23: Spektrum UV-Vis pro 2a, 2b a 2c. – viz. příloha

Obrázek č. 24: Spektrum UV-Vis pro **3b** a **3c**. – viz. příloha

Obrázek č. 25: Analýza dat komplexu **2b** podle linearizovaného Curie – Weissova vztahu.

Obrázek č. 26: Graf závislosti magnetického momentu na teplotě (vlevo) a graf závislosti molární magnetizace na síle magnetického pole při teplotě 2 a 5 K fitováno spinovým Hamiltoniánem (vpravo) pro komplex **2b**.

Obrázek č. 27: Vzorové uspořádání zahrnující halogenové interakce komplexů **3b** dimer (vlevo) a **2b** „zig zag“ (vpravo). Tečkovaná čára značí blízký kontakt halogenů. Barevný kód: Co (tmavě modrá), I (fialová), Br (hnědá), N (světle modrá) a C (šedá).

Obrázek č. 28: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **1a**.

Obrázek č. 29: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **1b**.

Obrázek č. 30: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo nahoře a dole) a elektronová funkce hustoty (vpravo nahoře a dole) pro komplex **1c**; symbol <sup>a</sup> označuje Cl vázaný terminální vazbou a symbol <sup>b</sup> Cl vázaný můstkovou vazbou.

Obrázek č. 31: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2a**.

Obrázek č. 32: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3a**.

Obrázek č. 33: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2b** – viz. příloha.

Obrázek č. 34: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2d**– viz. příloha.

Obrázek č. 35: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3b**– viz. příloha.

Obrázek č. 36: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3c**– viz. příloha.

Obrázek č. 37: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3d**– viz. příloha.

Obrázek č. 38: Graf závislosti  $E_{\text{int}}$  na délce halogenové vazby.

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

SMM(s) – Single Molecule Magnet(s) – jednomolekulové magnety

CFT – Crystal Field Theory – teorie krystalového pole

CFSE – Crystal Field Stabilization Energy – stabilizační energie krystalového pole

$E_p$  – párovací energie

LFT – Ligand Field Theory – teorie ligandového pole

$\vec{S}$  – spinový moment hybnosti (spin elektronu)

$\vec{\mu}_s$  – spinový magnetický dipólový moment

$e$  – elementární náboj ( $1,60 \cdot 10^{-19}$  C)

$m$  – hmotnost elektronu ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg)

$S_z$  – složka spinového momentu hybnosti (spinu elektronu) ve směru osy  $z$

$m_s$  – spinové magnetické číslo

$\hbar$  – redukovaná Planckova konstanta ( $1,05 \cdot 10^{-34}$  J · s)

$\mu_{s,z}$  – složka spinového magnetického momentu ve směru osy  $z$

$\mu_B$  – Bohrov magneton ( $9,27 \cdot 10^{-24}$  J · T<sup>-1</sup>)

$\vec{L}$  – orbitální moment hybnosti

$\vec{\mu}_{orb}$  – orbitální magnetický dipólový moment

$L_z$  – orbitální moment hybnosti ve směru osy  $z$

$m_l$  – orbitální magnetické kvantové číslo

$l$  – orbitální kvantové číslo

$\mu_{orb,z}$  – orbitální magnetický dipólový moment ve směru osy  $z$

$\gamma_{orb}$  – gyromagnetický poměr pro orbitální magnetický moment

$\gamma_s$  – gyromagnetický poměr pro spinový magnetický moment

$g$  – gyromagnetický moment

$\vec{J}$  - celkový moment hybnosti

$\vec{\mu}_m$  – výsledný magnetický moment

$P_m(r)$  – magnetická polarizace

$M(r)$  – magnetizace

$\mu_0$  – permeabilita vakua

$H(r)$  – intenzita magnetického pole

$\chi_m$  – magnetická susceptibilita

$\kappa_m$  - měrná magnetická susceptibilita

$\rho_m$  – hustota materiálu

$B(r)$  – indukce magnetického pole

$\mu$  – permeabilita

$\mu_r$  – relativní permeabilita

$T$  - absolutní teplota

$C$  - Curieova konstanta

$\theta$  - Weissova konstanta

$T_C$  – Curieova teplota

$T_B$  – blokovácí teplota

$U_{\text{eff}}$  – velikost energetické bariéry

$S$  – celkový spin komplexu

$D$  – axiální parametr magnetické anizotropie

$E$  – rhombický parametr magnetické anizotropie

ZFS – Zero Field Splitting – štěpení v nulovém poli

$\hat{H}$  – Hamiltonián

QTM - Quantum Tunneling of Magnetization - kvantové tunelování magnetizace

TA-QTM - Thermally Assisted Quantum Tunneling of Magnetization - kvantové tunelování

magnetizace pomocí tepelných mechanismů

AC – Alternating Current – střídavý proud

DC – Direct Current – stejnosměrný proud

$\chi'_M$  - reálná (fázová) složka magnetické susceptibility

$\chi''_M$  - imaginární (mimofázová) složka magnetické susceptibility

$\omega$  – úhlová frekvence

$f$  – frekvence

$\tau$  – relaxační čas

$\tau_0$  - prexponenciální faktor

$k_B$  - Boltzmannova konstanta ( $1,380649 \cdot 10^{-23}$  J/K)

SIMs – Single Molecule Magnet(s) – jednoiontové magnet(y)

SOC – Spin Orbital Coupling – spin orbitální interakce

XB – X Bonding – halogenová vazba

ESP – ElectroStatic Potential – elektrostatický potenciál

XRD – X-ray Diffraction – rentgenová difrakční analýza

$\lambda$  - vlnová délka

$n$  - řád difrakce

$d$  - mezivírovinné vzdálenosti mezi atomy v krystalu

$\theta$  - úhel značící polovinu difrakčního úhlu

SQUID - Super QUantum Interference Device - neboli supravodivé kvantově interferenční

zařízení

CShM's - Continuous Shape Measures – spojité parametry tvaru (molekuly)

$g$  - g-faktor

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

DFT - Density-Functional Theory – Teorie funkce hustoty

QT-AIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules - Kvantová teorie atomů molekul

$\rho(\mathbf{r})$  – elektronová hustota

$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  – Laplacián elektronové hustoty

$h_e(\mathbf{r})$  – hustota energie

$V(\mathbf{r})$  – elektronová potencionální energie

$G(\mathbf{r})$  – elektronová kinetická energie

$E_{\text{int}}$  – interakční energie vazby

ELF - Electron Localization Function - funkce lokalizace elektronů

DKH - Double-Kroll-Hess

## 9. SEZNAM PŘÍLOH

Tabulka č. 9: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **1a**, **1b**, **1c**, **1d**.

Tabulka č. 10: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.

Tabulka č. 11: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **3a**, **3b**, **3c**, **3d**.

Obrázek č. 16: Práškový difraktogram komplexů **1a**, **1b**.

Obrázek č. 17: Práškový difraktogram komplexů **2a**, **2b** a **2c**.

Obrázek č. 18: Práškový difraktogram komplexů **3b** a **3c**.

Obrázek č. 19: Spektrum IČ pro komplexy **1a**, **1b** a jejich porovnání.

Obrázek č. 20: Spektrum IČ pro komplexy **2a**, **2b**, **2c** a jejich porovnání.

Obrázek č. 21: Spektrum IČ pro komplexy **3b**, **3c** a jejich porovnání.

Obrázek č. 22: Spektrum UV-Vis pro **1a**.

Obrázek č. 23: Spektrum UV-Vis pro **2a**, **2b** a **2c**.

Obrázek č. 24: Spektrum UV-Vis pro **3b** a **3c**.

Tabulka č. 19: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ ,  $G(\mathbf{r})$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  pro komplex **2b**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

Obrázek č. 33: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2b**.

Tabulka č. 20: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ ,  $G(\mathbf{r})$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  pro komplex **2d**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

Obrázek č. 34: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2d**.

Tabulka č. 21: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ ,  $G(\mathbf{r})$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  pro komplex **3b**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

Obrázek č. 35: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3b**.

Tabulka č. 22: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ ,  $G(\mathbf{r})$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  pro komplex **3c**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

Obrázek č. 36: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3c**.

Tabulka č. 23: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ,  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ ,  $G(\mathbf{r})$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  pro komplex **3d**. Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

Obrázek č. 37: Zobrazení elektronové hustoty  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3d**.

## 10. PŘÍLOHY

Tabulka č. 9: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **1a**, **1b**, **1c**, **1d**.

Komplex	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	P 21/c	P 1 21/n 1	P 21/n	P 21/n
$a$ (Å)	16,5814 (4)	10,39900 (10)	10,37962 (16)	10,7053 (2)
$b$ (Å)	10,3859 (2)	15,76600 (10)	13,3243 (2)	10,90076 (16)
$c$ (Å)	12,3842 (3)	11,26640 (10)	12,13873 (19)	14,8283 (3)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	106,210 (2)	96,0160 (10)	103,0180 (16)	93,6425 (18)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2047,93 (8)	1836,96 (3)	1635,66 (5)	1726,91 (5)

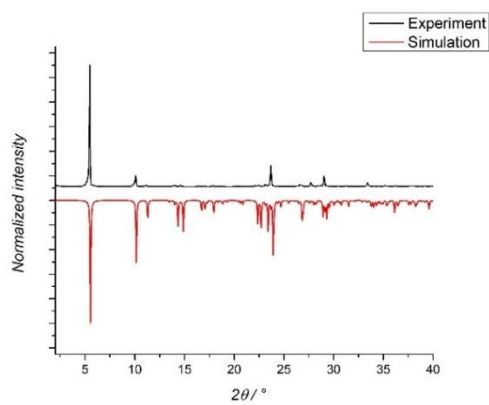
Tabulka č. 10: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.

Komplex	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	P 1 21/c 1	P 21/c	P 21/n	P -1
$a$ (Å)	16,6590 (4)	13,2809 (2)	10,91286 (17)	8,41747 (12)
$b$ (Å)	10,4992 (2)	10,17990 (10)	10,8775 (2)	15,3684 (3)
$c$ (Å)	12,6936 (3)	14,2969 (2)	14,7460 (3)	15,6647 (2)
$\alpha$ (°)	90	90	90	67,4621 (15)
$\beta$ (°)	106,327 (2)	97,6320 (10)	92,6172 (16)	82,5551 (13)
$\gamma$ (°)	90	90	90	80,6528 (13)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2130,65 (9)	1915,79 (4)	1748,60 (6)	1841,77 (5)

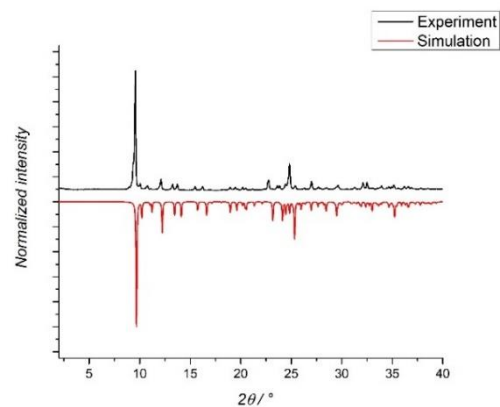


Tabulka č. 11: Parametry Bravaisovy buňky pro komplexy **3a**, **3b**, **3c**, **3d**.

Komplex	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
Krystalová soustava	triklinická	triklinická	triklinická	Triklinická
Prostorová grupa	P-1	P-1	P-1	P-1
$a$ (Å)	8,64992 (11)	8,55094 (12)	8,7710 (3)	8,5254 (3)
$b$ (Å)	12,90546 (19)	10,95812 (15)	11,9466 (44)	10,7577 (4)
$c$ (Å)	15,3607 (2)	11,59398 (16)	17,4626 (5)	11,6021 (5)
$\alpha$ (°)	108,5803 (14)	88,2627 (11)	88,417 (2)	87,414 (3)
$\beta$ (°)	102,8370 (12)	72,7157 (13)	89,161 (3)	72,128 (4)
$\gamma$ (°)	97,4571 (11)	79,1288 (12)	88,113 (2)	79,225 (3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1546,96 (4)	1018,32 (3)	1827,93 (9)	994,78 (7)

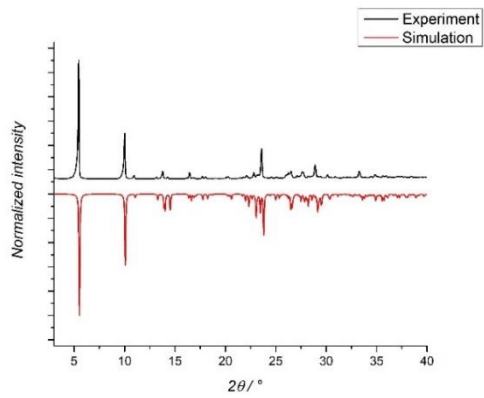


**1a**

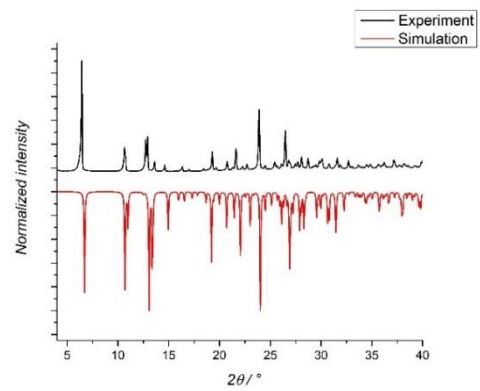


**1b**

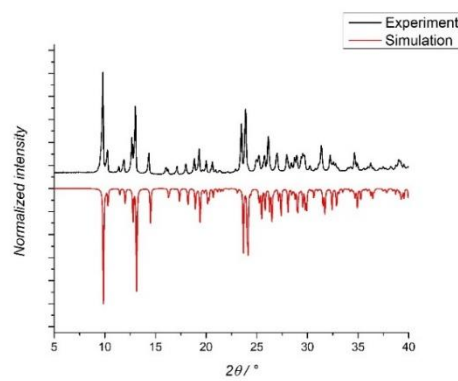
Obrázek č. 16: Práškový difraktogram komplexů **1a**, **1b**.



**2a**

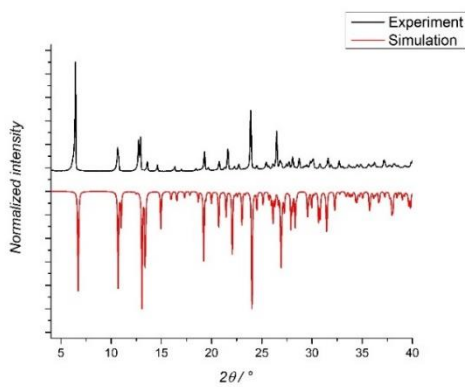


**2b**

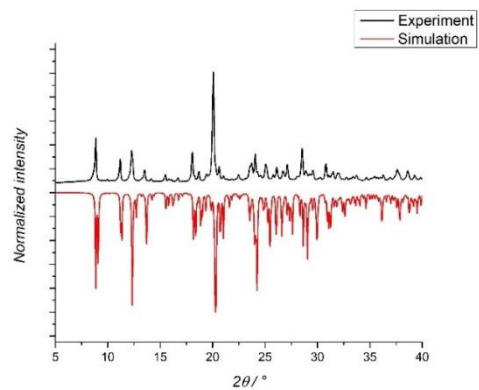


**2c**

Obrázek č. 17: Práškový difraktogram komplexů 2a, 2b a 2c.

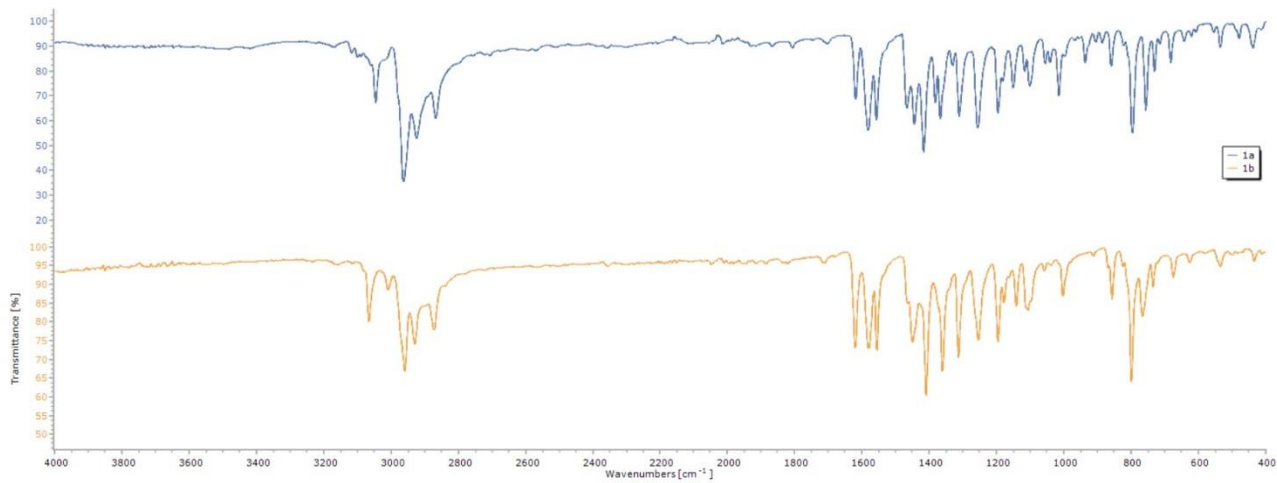
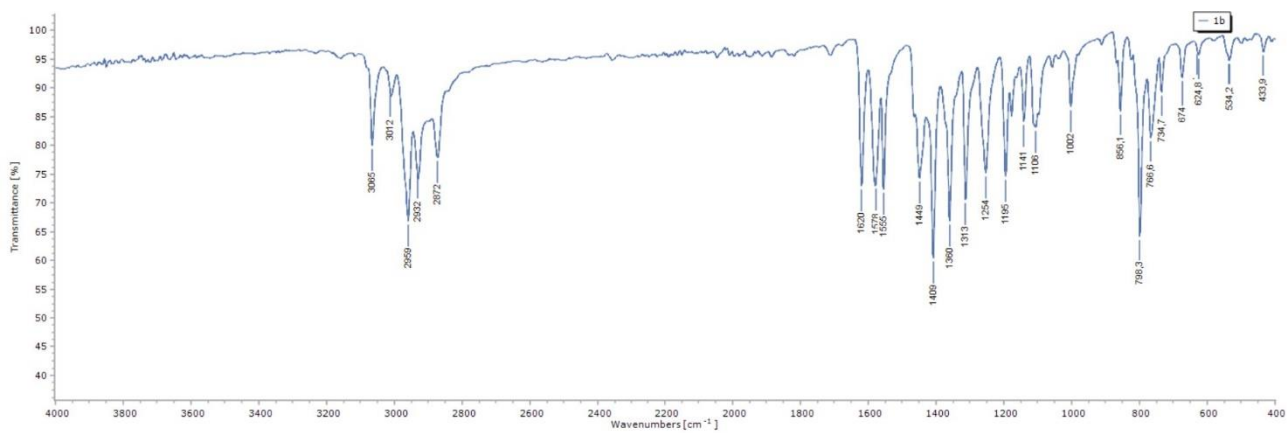
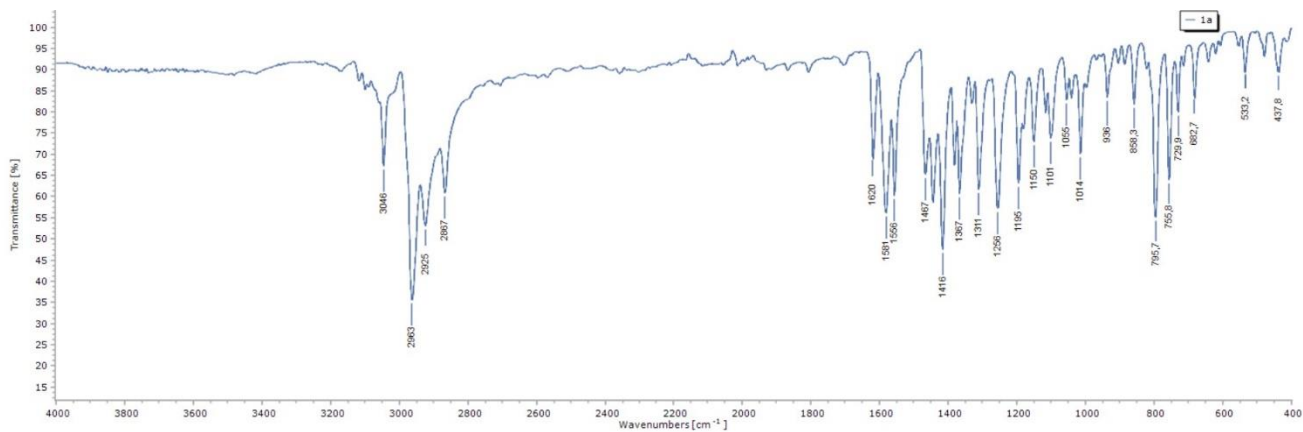


**3b**

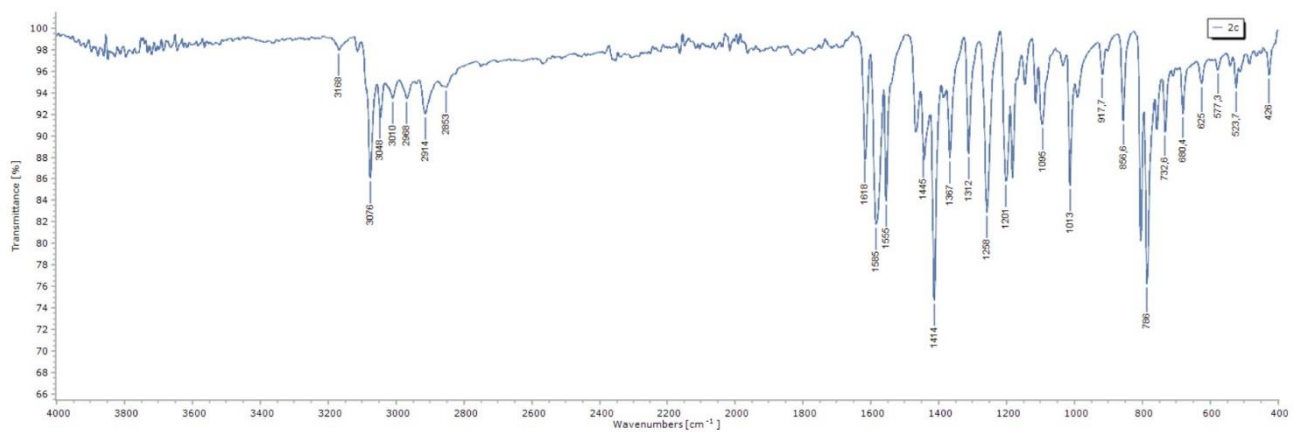
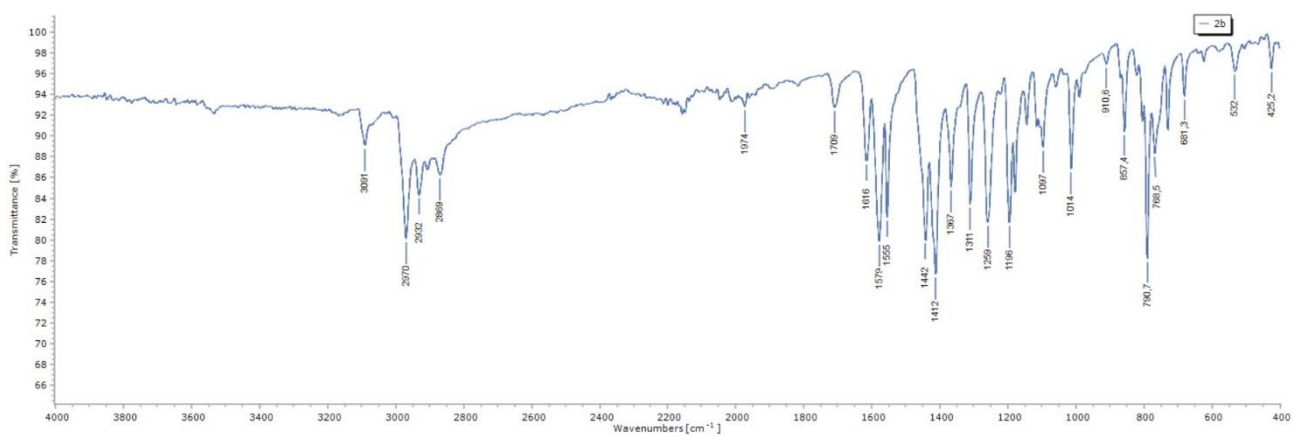
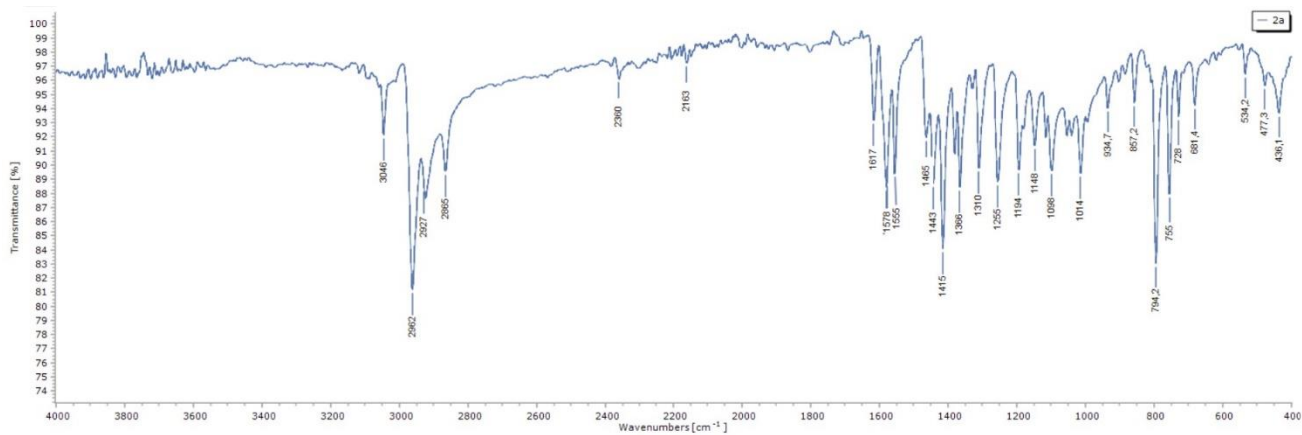


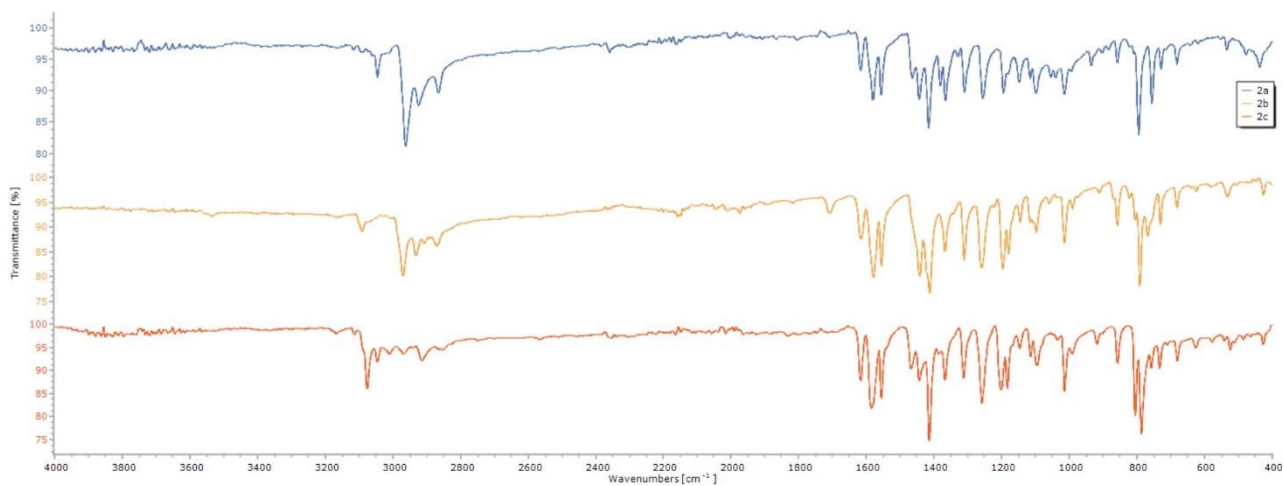
**3c**

Obrázek č. 18: Práškový difraktogram komplexů 3b a 3c.

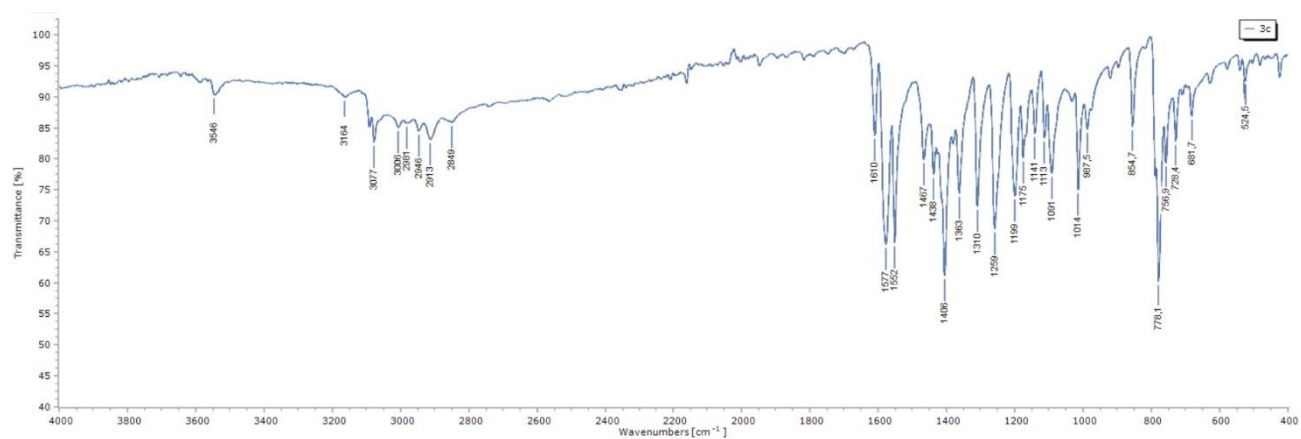
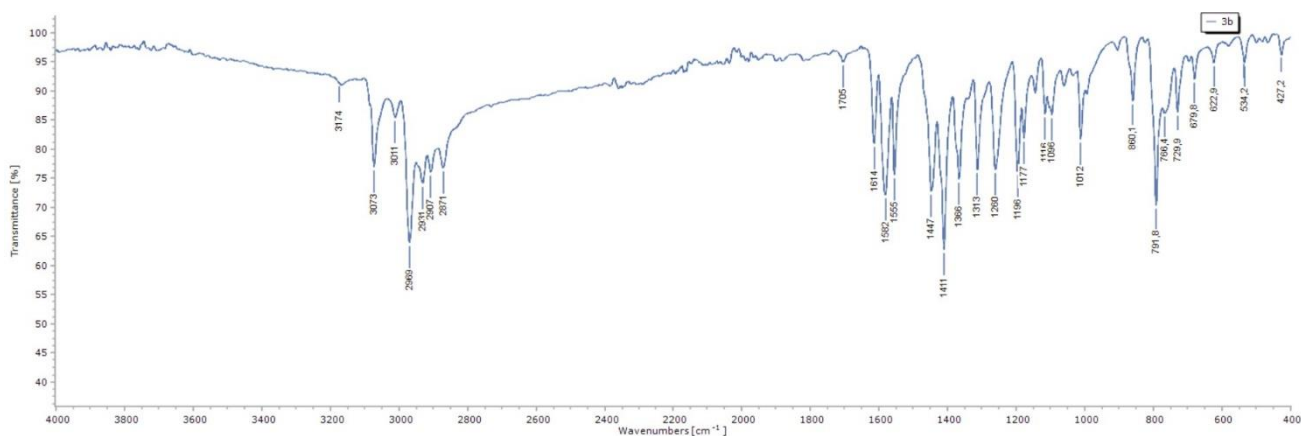


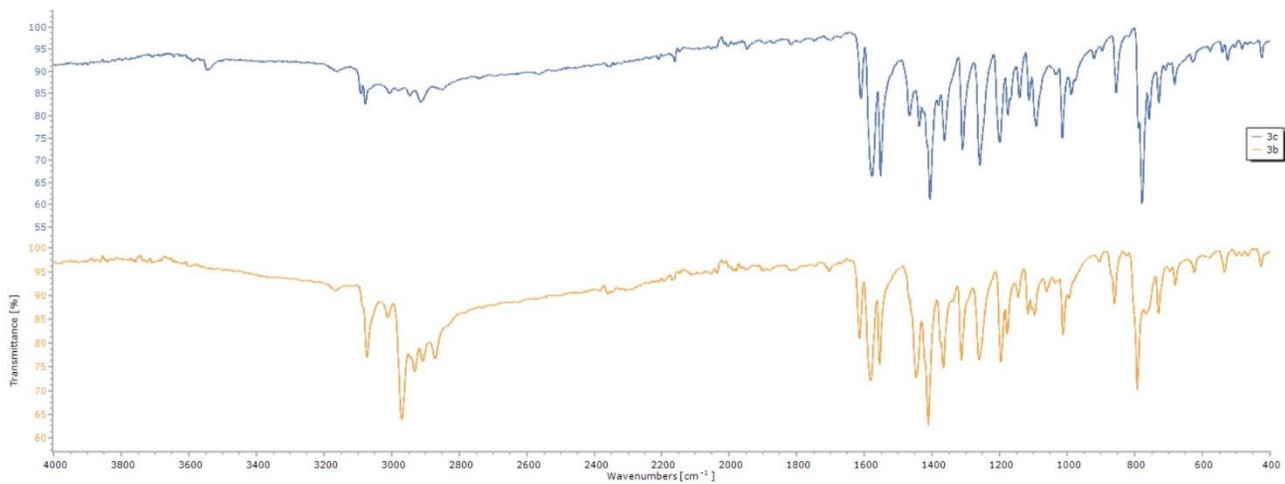
Obrázek č. 19: Spektrum IČ pro komplexy **1a**, **1b** a jejich porovnání.



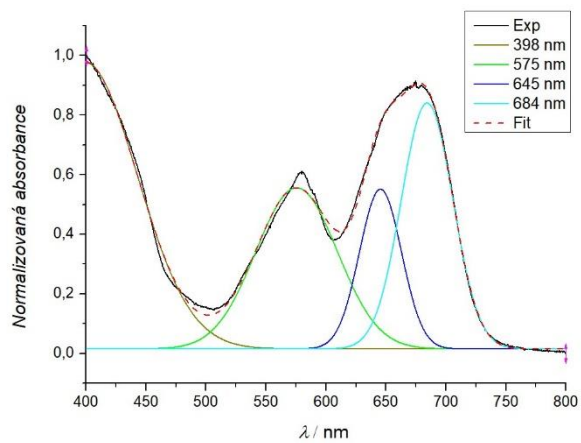


Obrázek č. 20: Spektrum IČ pro komplexy **2a**, **2b**, **2c** a jejich porovnání.



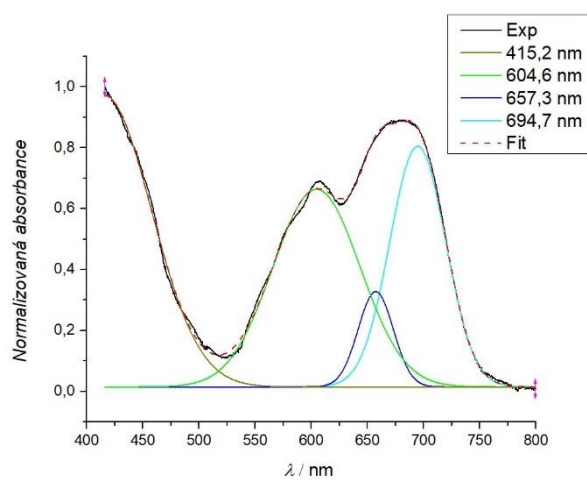


Obrázek č. 21: Spektrum IČ pro komplexy **3b**, **3c** a jejich porovnání.

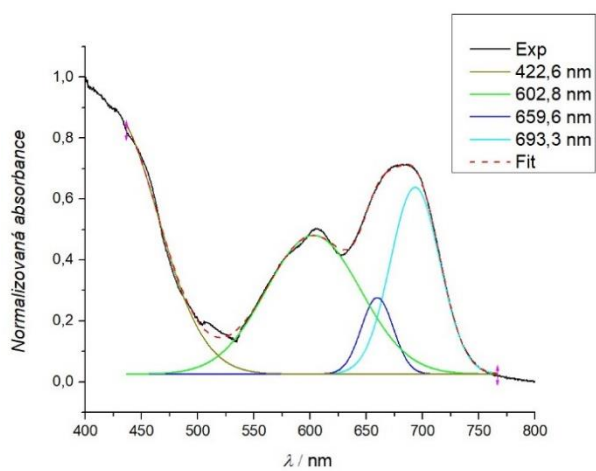


**1a**

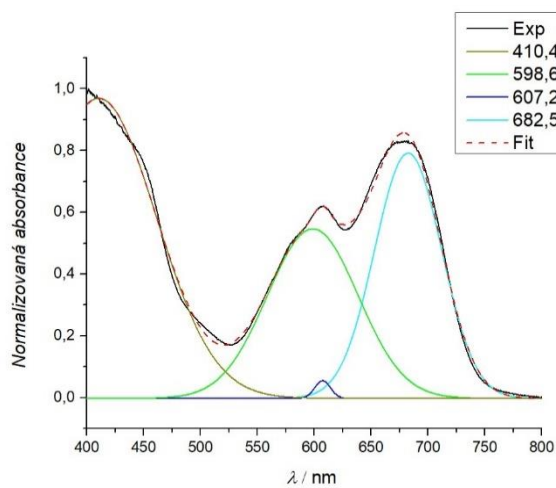
Obrázek č. 22: Spektrum UV-Vis pro **1a**.



**2a**

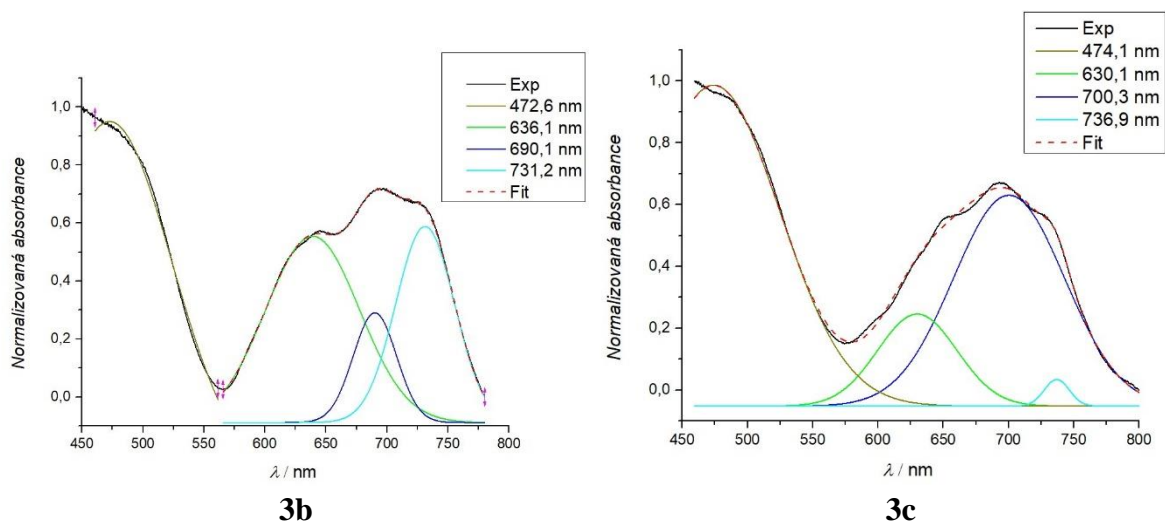


**2b**



**2c**

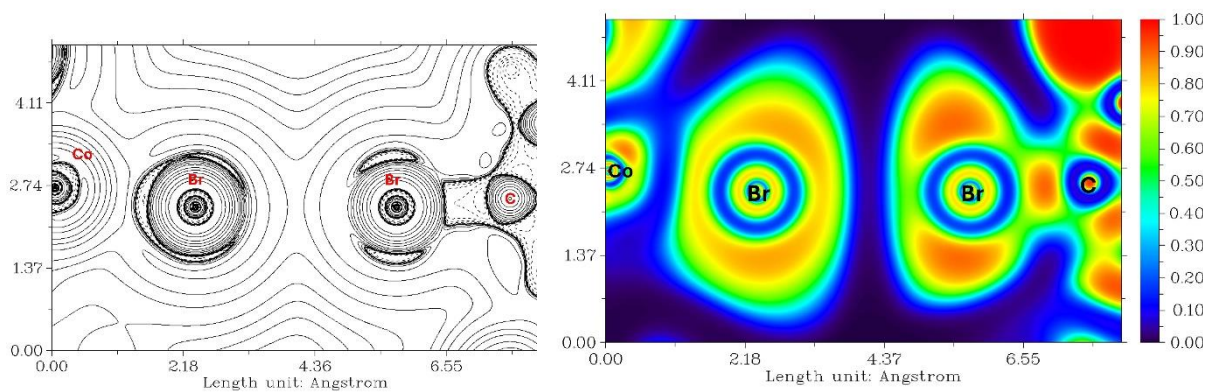
Obrázek č. 23: Spektrum UV-Vis pro 2a, 2b a 2c.



Obrázek č. 24: Spektrum UV-Vis pro **3b** a **3c**.

Tabulka č. 15: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{int}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **2b**.  
Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>2b</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/a.u.$	$h_e(r)/a.u.$	$V(r)/a.u.$	$G(r)/a.u.$	$E_{int}/kcal \cdot mol^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,048 (3)	0,3446	-0,0166	-0,1193	0,1027	37,42	1,16
Co-N <sup>2</sup>	2,052 (3)	0,3464	-0,0154	-0,1174	0,1020	36,83	1,15
Co-Br	2,3585 (6)	0,1879	-0,0179	-0,0829	0,0649	26,00	1,28
Co-Br	2,3531 (6)	0,1844	-0,0177	-0,0815	0,0638	25,56	1,28
Br <sup>⋯</sup> Br	3,340	0,0363	0,0014	-0,0063	0,0077	1,98	0,82



**2b**

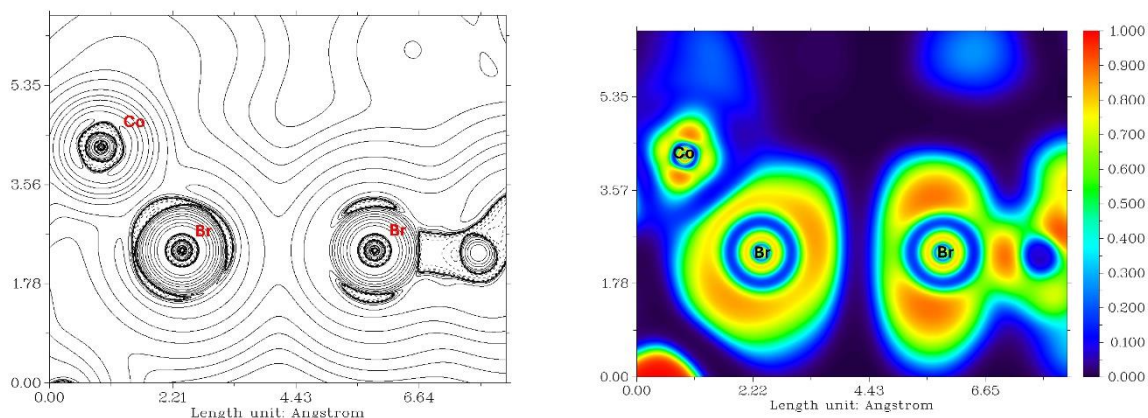
Obrázek č. 33: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2b**.



Tabulka č. 16: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **2d**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>2d</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/\text{a.u.}$	$h_e(r)/\text{a.u.}$	$V(r)/\text{a.u.}$	$G(r)/\text{a.u.}$	$E_{\text{int}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,038 (4)	0,3300	-0,0146	-0,1116	0,0971	35,03	1,15
Co-N <sup>2</sup>	2,067 (4)	0,3556	-0,0171	-0,1231	0,1060	38,64	1,16
Co-Br	2,350 (9)	0,1885	-0,0174	-0,0820	0,0646	25,73	1,27
Co-Br	2,3431 (9)	0,1911	-0,0188	-0,0853	0,0665	26,77	1,28
Br...Br	3,460	0,0296	0,0012	-0,0049	0,0062	1,55	0,80



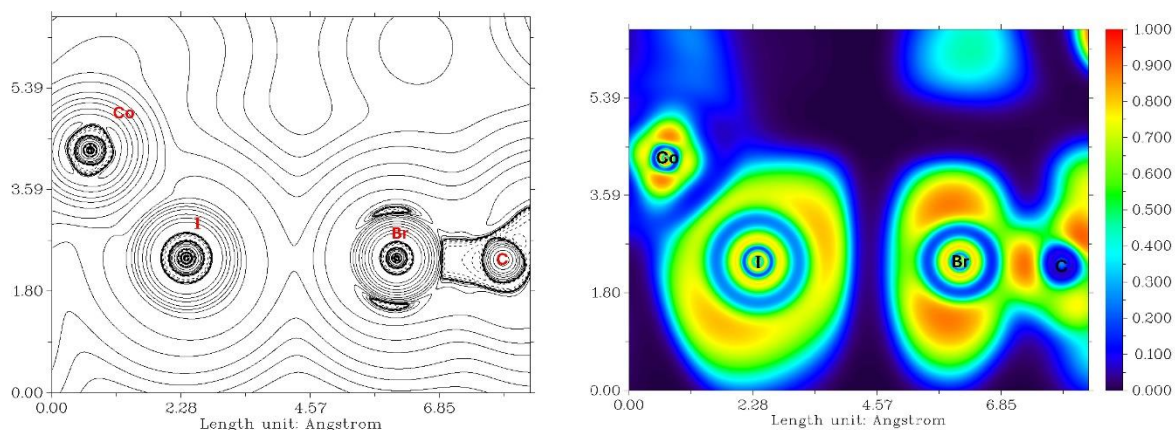
## 2d

Obrázek č. 34: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **2d**.

Tabulka č. 17: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **3b**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>3b</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/\text{a.u.}$	$h_e(r)/\text{a.u.}$	$V(r)/\text{a.u.}$	$G(r)/\text{a.u.}$	$E_{\text{int}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,039 (4)	0,3477	-0,0178	-0,1226	0,1048	38,46	1,17
Co-N <sup>2</sup>	2,062 (4)	0,3300	-0,0155	-0,1135	0,0980	35,60	1,16
Co-I	2,5493 (7)	0,1028	-0,0158	-0,0572	0,0415	17,95	1,38
Co-I	2,5563 (8)	0,1017	-0,0163	-0,0580	0,0417	18,20	1,39
I...Br	3,715	0,0223	0,0011	-0,0034	0,0045	1,07	0,76



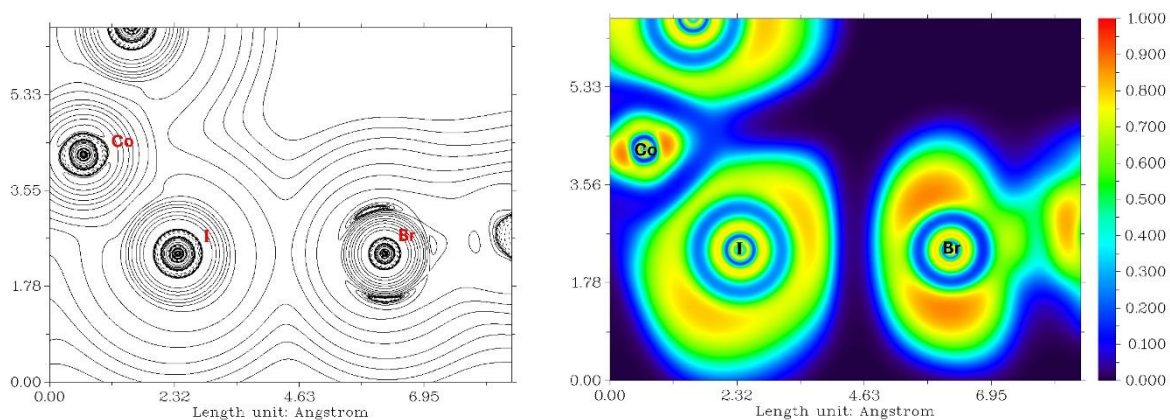
### 3b

Obrázek č. 35: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3b**.

Tabulka č. 18: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{int}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **3c**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>3c</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)$ /a.u.	$h_e(r)$ /a.u.	$V(r)$ /a.u.	$G(r)$ /a.u.	$E_{int}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,060 (16)	0,3262	-0,0164	-0,1144	0,0980	35,90	1,17
Co-N <sup>2</sup>	2,067 (17)	0,3402	-0,0160	-0,1170	0,1010	36,70	1,16
Co-I	2,549 (3)	0,1061	-0,0169	-0,0603	0,0434	18,92	1,39
Co-I	2,545 (3)	0,1020	-0,0158	-0,0571	0,0413	17,92	1,38
I··Br	3,916	0,0183	0,0009	-0,0027	0,0036	0,84	0,74



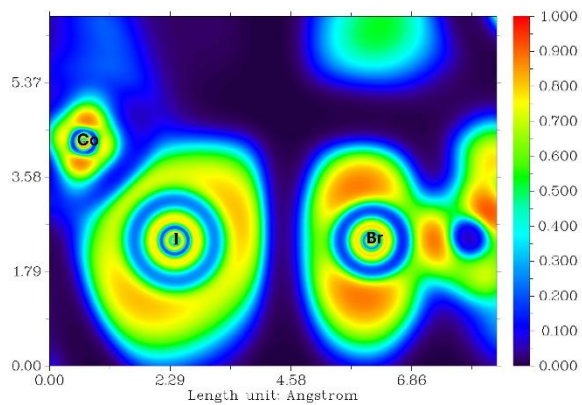
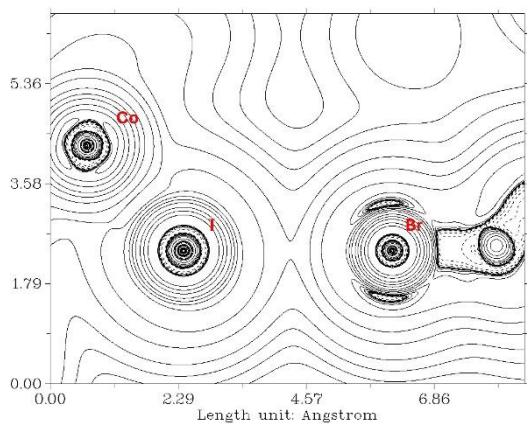
### 3c

Obrázek č. 36: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3c**.

Tabulka č. 19: Délka vazby, parametry  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ ,  $V(r)$ ,  $G(r)$  a vypočítané  $E_{\text{int}}$  a  $|V(r)|/G(r)$  pro komplex **3d**.

Symbol <sup>1</sup> označuje N iminové skupiny a symbol <sup>2</sup> označuje N pyridinu.

<b>3d</b>	délka vazby/Å	$\nabla^2\rho(r)/\text{a.u.}$	$h_e(r)/\text{a.u.}$	$V(r)/\text{a.u.}$	$G(r)/\text{a.u.}$	$E_{\text{int}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ V(r) /G(r)$
Co-N <sup>1</sup>	2,040 (4)	0,3473	-0,0177	-0,1222	0,1045	38,34	1,17
Co-N <sup>2</sup>	2,057 (4)	0,3341	-0,0159	-0,1153	0,0994	36,19	1,16
Co-I	2,5465 (8)	0,1049	-0,0162	-0,0587	0,0425	18,41	1,38
Co-I	2,5388 (8)	0,1039	-0,0169	-0,0597	0,0428	18,74	1,39
I··Br	3,728	0,0218	0,0011	-0,0033	0,0044	1,03	0,75



### 3d

Obrázek č. 37: Zobrazení elektronové hustoty –  $\nabla^2\rho(r)$  (vlevo) a elektronová funkce hustoty (vpravo) pro komplex **3d**.