

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



15–17členné piperazinové makrocyclické ligandy a jejich komplexy
s přechodnými kovy nebo lanthanoidy

Diplomová práce

Vedoucí práce:

RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.

Autorka práce:

Eva Zahradníková

Jméno autora:	Eva Zahradníková
Název práce:	15–17členné piperazinové makrocyclické ligandy a jejich komplexy s přechodnými kovy nebo lanthanoidy
Název práce v angličtině:	15–17membered piperazine-based macrocyclic ligands and their complexes with transition metals or lanthanides
Druh práce:	Diplomová
Katedra:	Katedra anorganické chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.
Rok obhajoby:	2020

ABSTRAKT

Diplomová práce se zaměřuje na syntézu 15–17členných piperazinových makrocyclických ligandů a na přípravu jejich komplexů s vybranými přechodnými kovy a lanthanoidy. V rámci práce byla provedena resyntéza 17členného ligandu L_{diProp} a nově byl pak připraven o jednu $-CH_2-$ skupinu kratší analog L_{EtProp} . Syntéza nejmenšího 15členného makrocyclického ligandu L_{diEt} úspěšná nebyla, izolovat se podařilo pouze dvounásobně velký 30členný makrocycklus $L_{2(diEt)}$. Kromě výše popsaných látek byly rovněž připraveny deriváty 17členného ligandu s 2-methylpyridinovými (py_2-L_{diProp}), 2-aminoethylovými ($(NH_2et)_2-L_{diProp}$), benzylovými (bn_2-L_{diProp}) a 3-aminopropylými rameny ($(NH_2prop)_2-L_{diProp}$). Všechny nově připravené látky byly detailně charakterizovány pomocí 1H , ^{13}C a 2D NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a infračervené spektroskopie.

Dále bylo s těmito ligandy připraveno několik sérií komplexních sloučenin. Pomocí monokrystalové rentgenostrukturní analýzy byly vyřešeny krystalové struktury nikelnatých komplexů s ligandy $L_{2(diEt)}$, L_{EtProp} a L_{diProp} ; dále pak série komplexů s ligandem L_{diProp} (manganatý, železnatý a kobaltnatý) a nakonec manganaté a kobaltnaté komplexy s ligandy py_2-L_{diProp} , $(NH_2et)_2-L_{diProp}$ a bn_2-L_{diProp} . Navíc byla provedena magnetochemická měření u komplexu $[CoL_{diProp}(CH_3CN)](ClO_4)_2$, která potvrdila, že látka vystupuje jako tzv. polem indukovaný jednomolekulový magnet.

Klíčová slova: makrocyclický ligand, komplex, piperazin, pyridin, mangan, železo, kobalt, nikl, magnetická anizotropie, jednomolekulové magnety

Počet stran: 106 stran práce + 76 stran příloh (182 celkem)

Jazyk: čeština

Author's name:	Eva Zahradníková
Title:	15-17-membered piperazine-based macrocyclic ligands and their complexes with transition metals or lanthanides
Type of thesis:	Master
Department:	Department of Inorganic Chemistry
Supervisor:	RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.
The year of presentation:	2020

ABSTRACT

The master thesis is focused on the synthesis of 15–17-membered piperazine-based macrocyclic ligands and on the preparation of their complexes with selected transition metals and lanthanides. In this work, a resynthesis of the 17-membered ligand L_{diProp} was performed and a new one- CH_2 -group-shorter analogue L_{EtProp} was prepared. The synthesis of the smallest 15-membered macrocyclic ligand L_{diEt} was not successful, only a twice as large 30-membered macrocycle $L_{2(diEt)}$ was isolated. Besides the substances described above, 17-membered ligand derivatives with 2-methylpyridine (py_2-L_{diProp}), 2-aminoethyl ($(NH_2et)_2-L_{diProp}$), benzyl (bn_2-L_{diProp}) and 3-aminopropyl pendant arms ($(NH_2prop)_2-L_{diProp}$) were also prepared. All newly prepared substances were characterized in detail by 1H , ^{13}C and 2D NMR spectroscopy, mass spectrometry and infrared spectroscopy.

Furthermore, several series of complexes were prepared. The crystal structures of nickel(II) complexes with ligands $L_{2(diEt)}$, L_{EtProp} and L_{diProp} were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis; then the crystal structures of manganese(II), iron(II) and cobalt(II) complexes with the ligand L_{diProp} and finally of manganese(II) and cobalt(II) complexes with ligands py_2-L_{diProp} , $(NH_2et)_2-L_{diProp}$ and bn_2-L_{diProp} were solved as well. In addition, magnetochemical measurements were performed on the $[CoL_{diProp}(CH_3CN)](ClO_4)_2$ complex, which confirmed that the substance acts as a so-called field-induced single-molecule magnet.

Keywords: macrocyclic ligand, complex, piperazine, pyridine, manganese, iron, cobalt, nickel, magnetic anisotropy, single molecule magnets

Number of pages: 106 pages of the master thesis + 76 pages of appendix (182 total)

Language: Czech

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem „*15–17členné piperazinové makrocyclické ligandy a jejich komplexy s přechodnými kovy nebo lanthanoidy*“ sepsala samostatně pod vedením RNDr. Bohuslava Drahoše, Ph.D. V práci jsem uvedla veškeré použité zdroje, jejichž celkový soupis je v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

vlastnoruční podpis autora:

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych v první řadě ráda poděkovala vedoucímu práce RNDr. Bohuslavu Drahošovi, Ph.D. za pomoc, podporu a cenné rady v průběhu studia. Dále pak Mgr. Peteru Antalovi, Ph.D. a Mgr. Pavlu Zoufalému za praktické rady k vlastní syntéze, doc. Ing. Ivanu Šalitrošovi, Ph.D. za provedení magnetochemických měření, Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za změření práškové rentgenové difrakce, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za změření a vyřešení krystalových struktur připravených komplexů a paní laborantce Pavle Richterové za měření elementární analýzy.

Práce by nemohla vzniknout bez finanční podpory grantových agentur: Projekt Studentské grantové soutěže na UP IGA_PrF_2019_009 a IGA_PrF_2020_016 a projekt Grantové agentury České republiky (GAČR) 17-08992S.

OBSAH

ÚVOD A CÍLE PRÁCE	10
ABECEDNÍ SEZNAM ZKRATEK.....	11
TEORETICKÁ ČÁST	13
1. STRUČNÝ PŘEHLED AZAMAKROCYKLŮ OBSAHUJÍCÍCH PYRIDINOVÉ JÁDRO VE VLASTNÍM MAKROCYKLICKÉM SKELETU	13
1.1. 11–12členné azamakrocykly.....	13
1.2. 13–14členné azamakrocykly.....	15
1.3. 15členné azamakrocykly obsahující jedno pyridinové jádro.....	16
1.4. 15členné azamakrocykly obsahující dvě pyridinová jádra	21
1.5. 16členné azamakrocykly.....	22
1.6. 17členné azamakrocykly.....	24
2. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI.....	26
2.1. Základní typy magnetického chování	26
2.1.1. Diamagnetické látky	26
2.1.2. Paramagnetické látky	26
2.1.3. Popis magnetismu – magnetický moment, magnetizace, magnetická susceptibilita ...	27
2.1.4. Curieův a Curie-Weissův zákon.....	29
2.1.5. Feromagnetické látky	30
2.2. Magnetická anizotropie a štěpení v nulovém magnetickém poli (ZFS).....	31
2.3. Jednomolekulové magnety.....	33
2.3.1. Základní vlastnosti SMMs	33
2.3.2. První SMM	34
2.3.3. Pomalá relaxace magnetizace a magnetochemická měření	35
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ	37
METODY CHARAKTERIZACE	39
3. PŘÍPRAVA SPOLEČNÝCH PREKURZORŮ	41
3.1. Příprava pyridin-2,6-dimethanolu	41
3.2. Příprava pyridin-2,6-dikarboxaldehydu	41
3.3. Příprava 2,6-bis(chlormethyl)pyridin hydrochloridu.....	42
3.4. Příprava 2-(chlormethyl)pyridin hydrochloridu	42
4. PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L _{diEt}	43
4.1. Příprava N-(2-hydroxyethyl)ftalimidu.....	43
4.2. Příprava N-(2-bromethyl)ftalimidu	43

4.3.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(2-ftalimidoethyl)piperazinu	43
4.4.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(2-aminoethyl)piperazinu deprotektivní reakcí.....	44
4.5.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(kyanomethyl)piperazinu.....	44
4.6.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(2-aminoethyl)piperazinu redukční reakcí	44
4.7.	Příprava <i>N</i> -tosylaziridinu	45
4.8.	Příprava (TsEt) ₂ -piperazinu	45
5.	PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L _{diEt}	46
5.1.	Příprava Ts-L _{diEt} – 1. postup	46
5.2.	Příprava Ts-L _{diEt} – 2. až 4. postup	46
5.3.	Příprava L _{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Mn ²⁺ iontu	47
5.3.1.	PRVNÍ POSTUP: (aldehyd + MnCl ₂ ·4H ₂ O) + amin v methanolu	47
5.3.2.	DRUHÝ POSTUP: (MnCl ₂ ·4H ₂ O + amin) + aldehyd v methanolu	48
5.3.3.	TŘETÍ POSTUP: (aldehyd + MnCl ₂ ·4H ₂ O) + amin v acetonitrilu	48
5.3.4.	ČTVRTÝ POSTUP: (aldehyd + Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O) + amin v metanolu	48
5.3.5.	PÁTÝ POSTUP: reakce využívající mikrovlnné záření.....	48
5.3.6.	DALŠÍ POSTUPY: změna rychlosti přidavku a teploty reakce	48
5.4.	Příprava L _{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Ni ²⁺ iontu	49
5.4.1.	PRVNÍ POSTUP: (aldehyd + NiCl ₂ ·6H ₂ O) + amin v methanolu	49
5.4.2.	DRUHÝ POSTUP: (NiCl ₂ ·6H ₂ O + amin) + aldehyd v methanolu	49
5.5.	Příprava L _{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Cu ²⁺ iontu	49
5.6.	Příprava L _{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Fe ²⁺ iontu.....	50
6.	PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L _{EtProp}	51
6.1.	Příprava <i>N</i> -(3-hydroxypropyl)ftalimidu.....	51
6.2.	Příprava <i>N</i> -(3-brompropyl)ftalimidu.....	51
6.3.	Příprava 1-(2-aminoethyl)-4-(3-aminopropyl)piperazinu	51
6.4.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(4-methylbenzensulfonamid)-1-(2-aminoethyl)-4-(3-aminopropyl)piperazinu.....	52
7.	PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L _{EtProp}	53
8.	PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L _{diProp} – příprava (TsProp) ₂ -piperazinu	54
9.	PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L _{diProp}	55
9.1.	Příprava Ts-L _{diProp}	55
9.2.	Příprava L _{diProp} cyklizační reakcí na templátujícím Mn ²⁺ iontu.....	55
10.	PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU py ₂ -L _{diProp}	56
11.	PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU (NH ₂ et) ₂ -L _{diProp}	57
11.1.	Příprava (CNCH ₂) ₂ -L _{diProp} v bezvodém ethanolu	57
11.2.	Příprava (CNCH ₂) ₂ -L _{diProp} v acetonitrilu.....	57

11.3.	Příprava $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	58
12.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	59
13.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	60
14.	PŘÍPRAVA KOMPLEXŮ	61
14.1.	Příprava komplexů ligandu $\text{L}_{2(\text{diEt})}$	61
14.2.	Příprava komplexů ligandu L_{EtProp}	62
14.3.	Příprava komplexů ligandu L_{diProp}	63
14.4.	Příprava komplexů ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	65
14.5.	Příprava komplexů ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	66
14.6.	Příprava komplexů ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	67
14.7.	Příprava komplexů ligandu $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$	68
	DISKUZE	69
15.	PŘÍPRAVA PREKURZORŮ	69
15.1.	Příprava společných prekurzorů	69
15.2.	Příprava prekurzorů pro L_{diEt}	70
15.2.1.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(2-aminoethyl)piperazinu – první reakční cesta.....	70
15.2.2.	Příprava <i>N,N'</i> -bis(2-aminoethyl)piperazinu – druhá reakční cesta (ftalimidové chránění) 71	
15.3.	Příprava prekurzorů pro L_{EtProp}	72
15.4.	Příprava prekurzorů pro L_{diProp}	73
16.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{diEt} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY.....	74
16.1.	Cyklizace na manganatém kationtu.....	74
16.2.	Cyklizace na nikelnatém, měďnatém a železnatém kationtu.....	76
16.3.	Příprava $\text{Ts-L}_{\text{diEt}}$	77
17.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU $\text{L}_{2(\text{diEt})}$, JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY	79
18.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{EtProp} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY	81
19.	PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{diProp} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY	83
19.1.	Příprava makrocyclického ligandu L_{diProp}	83
19.2.	Komplexy makrocyclického ligandu L_{diProp}	84
19.2.1.	Strukturní charakteristiky komplexů ligandu L_{diProp}	84
19.2.2.	Magnetické charakteristiky komplexů ligandu L_{diProp}	87
20.	DERIVÁTY LIGANDU L_{diProp} A JEJICH KOMPLEXY – PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE	91
20.1.	Příprava makrocyclického ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, jeho vlastnosti a komplexy	91
20.2.	Příprava makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, jeho vlastnosti a komplexy	92
20.3.	Příprava makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, jeho vlastnosti a komplexy	94
20.4.	Příprava makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, jeho vlastnosti a komplexy	96

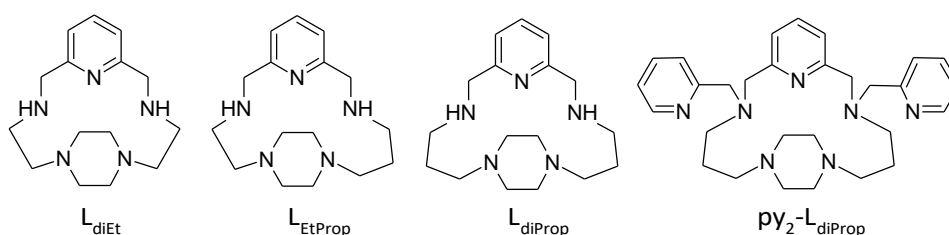
21. ZÁVĚR	97
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	100
PŘÍLOHY 1 – NMR a MS spektra.....	107
PŘÍLOHY 2 – IR spektra	158
PŘÍLOHY 3 – Tabulky s výpočty programu SHAPE 2.1	164
PŘÍLOHY 4 – Publikace v Dalton Transactions.....	168

ÚVOD A CÍLE PRÁCE

Makrocyclické ligandy představují v současné době širokou skupinu látek, které dokáží vytvářet komplexy, v nichž centrální atom dosahuje méně častých koordinačních čísel. Vhodným návrhem, úpravou a různými modifikacemi takovýchto ligandů je pak možné připravovat komplexy s koordinačními čísly například pět či sedm, které pak mohou vykazovat zajímavé magnetické chování, především pak magnetickou anizotropii. Systémy, které by obsahovaly ve svém makrocyclickém skeletu piperazinový kruh, byly prvně popsány na konci 80. let minulého století,¹ nicméně jim doposud nebylo věnováno příliš pozornosti. Proto by tyto ligandy, respektive jejich komplexy, mohly vytvářet zajímavé systémy, které si zaslouží další zkoumání.

Na základě výše zmíněných poznatků vznikla předložená diplomová práce, která si vytyčila následující cíle:

- i) provést rešerši zabývající se současným stavem makrocyclických ligandů obsahujících ve svém skeletu pyridinové jádro a piperazinový kruh a vlastnostmi jejich komplexů;
- ii) seznámit se se základy magnetochemie (magnetická anizotropie, jednomolekulové magnety);
- iii) provést resyntézu 17členného ligandu L_{diProp} ;
- iv) připravit 15členný analog ligandu L_{diProp} , tedy ligand L_{diEt} ;
- v) připravit 16členný analog ligandu L_{diProp} , tedy ligand L_{EtProp} ;
- vi) připravit derivát 17členného ligandu, tedy ligand py_2-L_{diProp} ;
- vii) připravit a provést charakterizaci komplexů s vybranými přechodnými kovy a lanthanoidy s výše uvedenými ligandy pomocí standardních vybraných fyzikálně-chemických metod.



Obr. 1: Přehled ligandů navrhovaných k přípravě v rámci diplomové práce.

ABECEDNÍ SEZNAM ZKRATEK

	zkratka	význam
1.	15-pyN ₃ O ₂	3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1,14,16-triene
2.	(CNCH ₂) ₂ -L _{diProp}	5,13-bis(kyanomethyl)-1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien
3.	(NH ₂ Et) ₂ -L _{diProp}	5,13-bis(2-ethylamin)-1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien
4.	(TsEt) ₂ -piperazin	<i>N,N'</i> -(1,4-piperazindiyl)-2,1-ethandiyl)-bis(4-methylbenzensulfonamid)
5.	(TsEt) ₂ -piperazin	<i>N,N'</i> -bis(p-tolylsulfonyl-2-aminoethyl)piperazin
6.	(TsProp) ₂ -piperazin	<i>N,N'</i> -(1,4-piperazindiyl)-3,1-propandiyl)-bis(4-methylbenzensulfonamid)
7.	ATR	zeslabený úplný odraz (Attenuated Total Reflection)
8.	bn ₂ -L _{diProp}	5,13-dibenzyl-1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien
9.	cyklam	1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan
10.	cyklen	1,4,7,10-tetraazacyklododekan
11.	DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
12.	DMSO	dimethylsulfoxid
13.	DTA	diferenciální termická analýza
14.	EA	elementární analýza
15.	gs-COSY	gradient-selected Correlation Spectroscopy
16.	gs-HMBC	gradient-selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation
17.	gs-HMQC	gradient-selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
18.	IR	infračervená spektroskopie (Infrared Spectroscopy)
19.	L ₂ (diEt)	1,4,12,15,18,21,28,32-oktaazapentacyklo[28.2.2.2.1 ^{6,10} 1 ^{23,27}]tetrakonta-6,8,10(39),23,25,27(40)hexaen
20.	L _{diEt}	1,4,12,15,20-pentaazatricyklo[13.2.2.1 ^{6,10}]ikosa-6,8,10(20)-trien
21.	L _{diProp}	1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien
22.	L _{EtProp}	1,4,12,16,21-pentaazatricyklo[14.2.2.1 ^{6,10}]henikosa-6,8,10(21)-trien
23.	MRI	magnetická rezonance (Magnetic Resonance Imaging)
24.	MS	hmotnostní spektrometrie
25.	NMR	nukleární magnetická rezonance
26.	PET	pozitronová emisní tomografie (Positron Emission Tomography)
27.	py ₂ -L _{diProp}	5,13-bis(2-methylpyridin)-1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien

28.	pyklen	3,6,9,15-tetraazabicyklo[9.3.1]pentadeka-1(15),11,13-trien
29.	pyridinofan	3,11,17,18-tetraazatricyklo[11.3.1.1 ^{5,9}]oktadeca-1(17),5,7,9(18),13,15-hexaen
30.	qv	kvintet
31.	RVO	rotační vakuová odparka
32.	SIM	jednoiontový magnet (Single-Ion Magnet)
33.	SMM	jednomolekulový magnet (Single-Molecule Magnet)
34.	TG	termogravimetrie
35.	THF	tetrahydrofuran
36.	TLC	kapalinová chromatografie na tenké vrstvě (Thin-Layer Chromatography)
37.	TS-L _{diEt}	4,12-bis(p-tolylsulfonyl)-1,4,12,15,20-pentaazatricyklo[13.2.2.1 ^{6,10}]jikosa-6,8,10(20)-trien
38.	TS-L _{diProp}	5,13-bis(p-tolylsulfonyl)-1,5,13,17,22-pentaazatricyklo[15.2.2.1 ^{7,11}]dokosa-7,9,11(22)-trien
39.	TS-L _{EtProp}	4,12-bis(p-tolylsulfonyl)-1,4,12,16,21-pentaazatricyklo[14.2.2.1 ^{6,10}]henikosa-6,8,10(21)-trien
40.	ZFS	štěpení v nulovém magnetickém poli (Zero-Field Splitting)

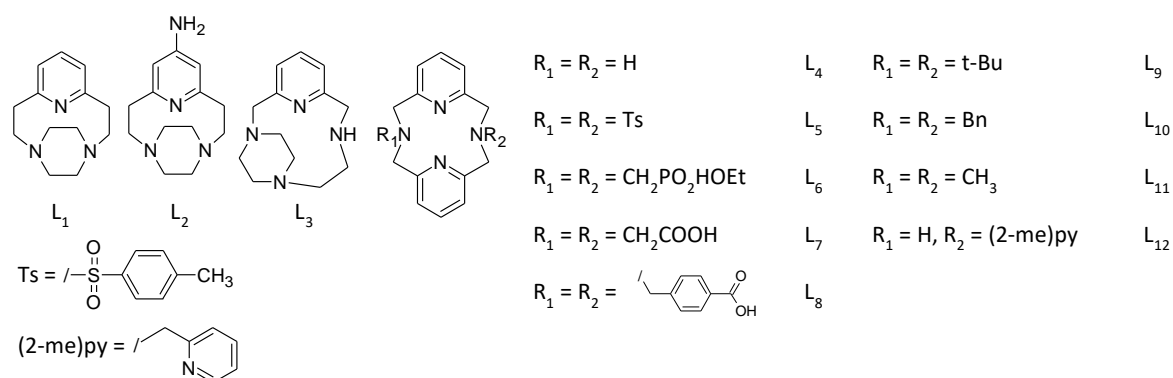
TEORETICKÁ ČÁST

1. STRUČNÝ PŘEHLED AZAMAKROCYKLŮ OBSAHUJÍCÍCH PYRIDINOVÉ JÁDRO VE VLASTNÍM MAKROCYKLICKÉM SKELETU

Ligandů, které by obsahovaly jak pyridinové jádro, tak i piperazinový kruh, přičemž obě tyto funkční skupiny by byly součástí makrocyklického skeletu, je popsáno velmi málo.²⁻⁷ V zásadě se jedná o ligand L_{diProp} ,^{1,6} jeho methylový analog ve formě Schiffovy báze (viz L_{35} v Obr. 15),⁴ následně pak komplexy Schiffovy báze ligandu L_{EtProp} (viz L_{32} a L_{33} v Obr. 13)³⁻⁵ a nakonec jeden 12členný⁷ (jehož syntéza je zmíněna pouze v patentu, viz L_3 v Obr. 2) a dva 11členné cykly (ligandy L_1 a L_2 – viz Obr. 2 – popsány pouze v rámci teoretického modelování).² Protože výše uvedené parametry splňuje velmi úzká skupina látek, byly do rešeršní teoretické části práce zahrnuty i látky, které splňují pouze dvě výše uvedené podmínky: obsahují pět N-donorových atomů v rámci své základní kostry (tedy bez ohledu na substituenty na dusíkových atomech, tzv. pendantních ramenech, obsahující různé funkční skupiny) a součástí této kostry je také pyridinové jádro.

1.1. 11–12členné azamakrocykly

Jak bylo již zmíněno výše, 11–12členné makrocykly, které by obsahovaly jak pyridinové jádro, tak i piperazinový kruh ve své makrocyklické struktuře, byly dosud popsány tři (L_1 – L_3).^{2,7} Nicméně kromě nich existuje rovněž strukturně podobná látka (L_4)^{8,9} obsahující dvě pyridinová jádra, tzv. pyridinofan, která byla studována podrobněji než předchozí uvedené ligandy, pročež byla zahrnuta do přehledu. Přehled ligandů L_1 – L_{12} popisovaných v této podkapitole uvádí Obr. 2 níže:

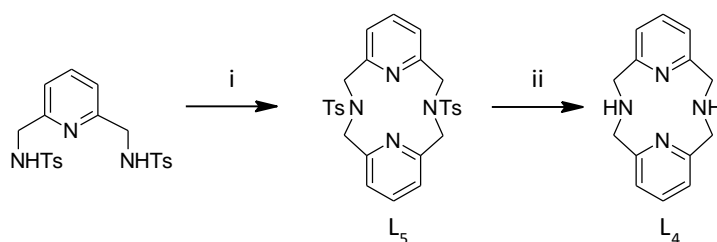


Obr. 2: Přehled 11–12členných azamakrocyklických ligandů L_1 – L_{12} .

Nejmenší makrocykly L_1 a L_2 byly popsány pouze teoreticky v rámci výzkumu „proton-sponge“ ligandů, (tzv. protonová houba – tedy látka, jejíž $pK > 12$)¹⁰ tedy organických látek vyznačujících se extrémně vysokou bazicitou (zde byla bazicita teoreticky vypočítána jako relativní protonová afinita (PA) pro plynnou fázi). Celý systém by měl být i přes přítomnost dvou dílčích cyklů poměrně flexibilní s

dusíkovými atomy piperazinu ležícími nad rovinou pyridinového kruhu (vypočítané struktury nejsou planární). Bazicitu L_1 (PA = 34,3 kcal/mol vs. pyridin) lze následně navýšit připojením $-NH_2$ skupiny do polohy 4 na pyridinu (ligand L_2 , PA = 43,5 kcal/mol vs. pyridin).² Třetí ligand L_3 je zatím popsán pouze v patentu v rámci výzkumu geometricky zakázaných („*restricted-geometry*“, tj. takové ligandy, které ve svém skeletu obsahují stericky náročné skupiny – v tomto případě dílčí cykly – spojené pomocí krátkých spojek, např. methylenové či ethylenové) makrocyclických ligandů s potenciálním využitím ve formě komplexů s 3d kovy ve zobrazovacích metodách typu MRI a katalýze. Reálná příprava dosud nebyla publikována, nicméně teoreticky navržený postup vychází z reakce pyklenu s derivátem kyseliny šťavelové za vzniku dioxo-derivátu L_3 , následovaná redukcí $NaBH_4$ v prostředí kyseliny trifluoroctové a THF pod argonovou inertní atmosférou.⁷

Největší pozornost pak byla věnována ligandu L_4 (pyridinový derivát cyklenu) a jeho derivátům. L_4 byl poprvé připraven za účelem syntézy sodných a lithných kryptátů makrobicyklických ligandů.^{8,9} Vysokou afinitu k lithným kationtům vykazoval rovněž ligand L_{10} , který byl společně s crown-ethery použit na přípravu systémů používaných k extrakci těchto iontů z pikrátů.^{11,12}



Obr. 3: Schéma syntézy ligandu L_4 s vyznačeným meziproduktem L_5 : i) 1. Na, ethanol, reflux; 2. DMF, 2,6-bis(brommethyl)pyridin; ii) H_2SO_4 .

S ligandem L_4 bylo popsáno poměrně značné množství komplexů s nejrůznějším využitím. Jako první byly připraveny železnaté, železité¹³ a kobaltnaté¹⁴ komplexy, kde centrální atom vystupoval s koordinačním číslem osm (docházelo ke koordinaci dvou molekul ligandu).^{13,14} Další železitý komplex, tentokrát s koordinačním číslem šest, kde se kromě N-donorových atomů ligandu vázaly na centrální atom dva chloridové anionty, byl využit jako katalyzátor oxidativního štěpení katecholových skupin¹⁵ (a stejné využití našel i obdobný železitý komplex s ligandem L_{11}).¹⁶ Samotný ligand L_{11} je pak patentován v rámci výzkumu komplexů přechodných kovů s potenciálním využitím v průmyslu coby látek použitelných na bělení.¹⁷ Ligand L_6 byl popsán jakožto látka využitelná v zobrazovacích metodách typu MRI (zatím pouze teoreticky v rámci patentu).¹⁸ Totožné využití pak našly (respektive jejich gadolinité komplexy) L_7 a L_{12} .^{19,20}

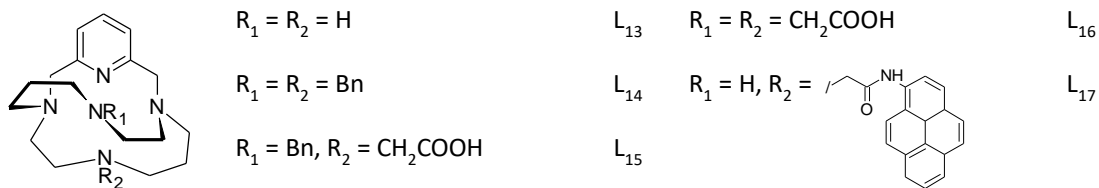
Dále byla pozornost věnována koordinačním sloučeninám s katalytickou aktivitou: měďnatý komplex ligandu L_4 je schopen hydrolyzovat fosfodiesterovou vazbu molekuly DNA,²¹ manganaté a

manganité komplexy ligandů L_9 a L_{11} zase katalyzují disproportionační reakci peroxidu vodíku ve vodném roztoku v širokém rozsahu pH,^{22,23} a jediný zástupce asymetrických struktur L_{12} tvoří s kobaltitými ionty komplex s molekulovým vzorcem $[\text{CoL}_{12}(\text{H}_2\text{O})][\text{PF}_6]_3$, který katalyzuje vývoj vodíku během elektrolýzy neutrálního vodného roztoku.^{24,25}

L_{11} rovněž dokáže stabilizovat méně časté oxidační stavy palladia, kdy byl popsán palladitý komplex s pseudo-oktaedrickým geometrickým uspořádáním.²⁶ Od téhož ligandu byl také připraven komplex s uranylovým kationem – $[\text{UO}_2\text{L}_{11}\text{Cl}_2]$ (a tentýž pro ligand L_4).²⁷ Dále byla vytvořena série měďných komplexů, které vykazovaly fotoluminiscenci díky přítomnosti nekovalentních intramolekulárních interakcí – změnou vzdálenosti mezi centroidy pyridinových jader (3,349–3,731 Å) je možné měnit vlnovou délku emitovaného záření (524–665 nm).^{28,29} Jednou ze struktur popsanych v nedávné době je nikelnatý komplex ligandu L_{11} , který byl připraven bez použití rozpouštědel (mechanochemicky) reakcí nikelnatého halogenidu s příslušným makrocyclickým ligandem. Tato reakce dala následně vzniknout dimerní struktuře s centrálními ionty propojenými dvěma halogenidovými můstky. Daná látka pak byla podrobena reakci s NaBH_4 a následně využita na přípravu dalšího dimeru, tentokrát s dvěma hydridovými můstky.³⁰

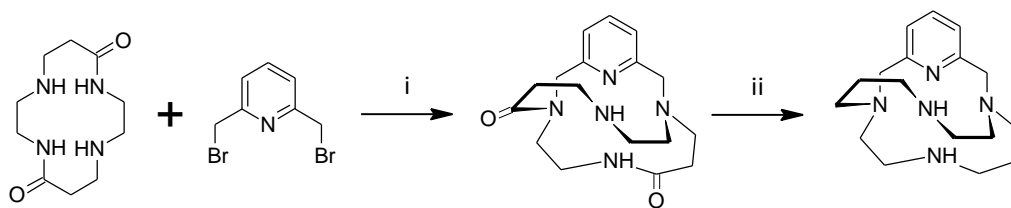
1.2. 13–14členné azamakrocykly

Co se týče 13–14členných azamakrocyklů, pro účely rešeršní části bylo na základě výše uvedených podmínek (viz úvod kapitoly 1) nalezeno pět látek L_{13} – L_{17} , které obsahují pyridinové jádro, jež je součástí vlastního makrocyklu, a v rámci základní struktury je zde přítomno pět N-donorových atomů. Přehled níže diskutovaných bicyklických ligandů opět uvádí Obr. 4. Látky, které by obsahovaly jak pyridinové jádro, tak i piperazinový kruh, dosud nebyly popsány.



Obr. 4: Přehled 13–14členných azamakrocyklů L_{13} – L_{17} .

Základní ligand L_{13} lze považovat za 13 nebo 14členný v závislosti na tom, zda jako hlavní makrocyklus bude brán cyklam, nebo cyklus zahrnující pyridinové jádro. Tato látka byla poprvé připravena reakcí disubstituovaného cyklamů s 2,6-bis(brom-methyl)pyridinem následovaná redukcí ketoskupin pomocí BH_3 , viz Obr. 5.^{31,32}

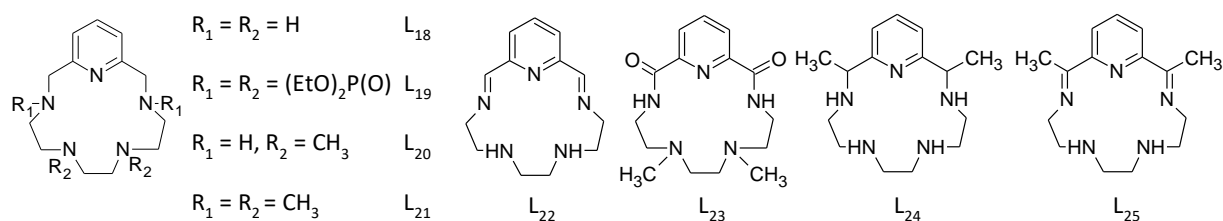


Obr. 5: Schéma syntézy ligandu L₁₃: i) CH₃CN, Na₂CO₃; ii) BH₃, THF.

Z komplexů byly doposud popsány pouze měďnaté sloučeniny, konkrétně komplexy s ligandy L₁₄ – L₁₆ byly díky vysoké kinetické inertnosti testovány jako kontrastní látky pro PET.³³ Poslední zmíněný asymetrický ligand L₁₇ byl studován rovněž pro svou vysokou afinitu k Cu²⁺ iontům coby jejich selektivní detektor. Takto vzniklý komplex byl poté použit jako fluorescenční sonda pro detekci H₂S.³⁴

1.3. 15členné azamakrocykly obsahující jedno pyridinové jádro

15členné makrocykly, které by obsahovaly kromě pyridinového jádra i piperazinový cyklus, rovněž dosud nebyly popsány, nicméně byly připraveny příslušně velké makrocykly obsahující pyridinové jádro a 5 N-donorových atomů ve své základní struktuře, které jsou popsány níže. Tyto látky byly pro přehlednost následně rozděleny do dvou kategorií podle toho, zda obsahují jedno (tato kapitola) nebo dvě pyridinová jádra (viz další kapitola). První zmíněná skupina zahrnuje osm ligandů L₁₈ – L₂₅, přehled je uveden níže:



Obr. 6: Přehled 15členných pentaazamakrocyklů obsahujících jedno pyridinové jádro L₂₂ – L₂₅.

Jako první byl popsán ligand L₁₈, který byl připraven na základě Richman–Atkinsovy syntézy, tedy cyklizací příslušného tosylovaného aminu s halogenderivátem (2,6-bis(brommethyl)pyridinem), následovanou deprotekcí v koncentrované kyselině sírové.^{35,36} Další možnou cestou je pak využití diethylfosforylových protekčních skupin, které je poté možné odstranit zaváděním plynného chlorovodíku do roztoku příslušného chráněného ligandu v dioxanu. Tento způsob přípravy dal vzniknout hydrochloridu ligandu L₁₈ z výchozího L₁₉.³⁷

Následně byly popsány manganaté komplexy s molekulovým vzorcem [MnL₁₈]Cl₂ s geometrickým uspořádáním odpovídajícím pentagonální bipyramidě, které byly zkoumány jako látky schopné mimikovat chování superoxid dismutázy,³⁸ jako MRI kontrastní látky³⁹ a dále pro svou

schopnost navázat se na chemokinový receptor CXCR4, a vykazovat tedy anti-HIV aktivitu.⁴⁰ Další medicínské využití spočívá ve schopnosti ligandu L₁₈ chelatovat ionty přechodných kovů, jako jsou Cu(II) (jejich přítomnost je spojována s výskytem některých neurodegenerativních onemocnění jako jsou např. Alzheimerova či Parkinsonova choroba), Ni(II)⁴¹ a Cd(II).⁴²

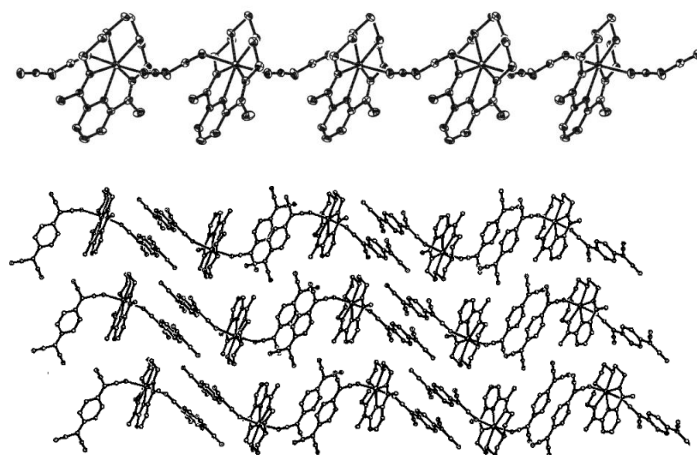
Značný počet koordinačních sloučenin byl popsán u ligandu L₂₂, připraveny byly komplexy s Cr(III), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Cd(II), UO₂(II) a Th(IV) ionty. U všech byla zjištěna přítomnost koordinačního čísla šest s oktaedrickým uspořádáním, kdy docházelo k vazbě všech pěti N-donorových atomů makrocyclu a šesté místo bylo obsazeno chloridovým nebo acetátovým aniontem (struktury byly řešeny pouze na základě nepřímých metod: EA, MS, IR, NMR, TG, DTA, měření molární vodivosti a magnetických momentů, monokrystalová rentgenostrukturní analýza provedena nebyla). Obecný molekulový vzorec pro všechny látky tedy lze zapsat jako: [ML₂₂(H₂O)](X)_n·yH₂O (X = Cl⁻ nebo OAc⁻; n = 2, 3; y = 2–5) s výjimkou thoričitého komplexu: [ThL₂₂Cl]Cl₃. Cr(III) a Cu(II) komplexy vykazovaly antibakteriální vlastnosti – docházelo k inhibici gram pozitivních bakterií. Kobaltnaté komplexy pak inhibovaly všechny testované bakterie.⁴³

Série ligandů L₂₀, L₂₁, L₂₃ a L₂₄ pak byla využita na přípravu nikelnatých, zinečnatých a měďnatých komplexů. Nikl ve všech případech vystupoval v koordinačním čísle šest, měď v koordinačním čísle pět. V případě zinečnatého komplexu s ligandem L₂₀ se jednalo o směs dvou struktur – symetrické, tj. docházelo pouze ke koordinaci ligandu, a asymetrické, kdy navíc docházelo k navázání molekuly dimethylsulfoxidu (v poměru 2:1 ve prospěch symetrické). V případě ligandu L₂₁ byl asymetrický komplex zastoupen pouze z jedné desetiny.³⁵

Poslední ligand L₂₅ z této skupiny byl poprvé připraven před více než 50 lety cyklizační reakcí 2,6-diacetylpyridinu s triethyltetraminem na templátujícím železnatém iontu (konkrétně FeCl₂·4H₂O). Původně byl vzniklý železitý komplex (na vzduchu docházelo k oxidaci Fe(II) na Fe(III)) popsán jako jednojaderný nízkospinový systém ($\mu_{eff}/\mu_B = 1,86$) s molekulovým vzorcem [Fe^{III}L₂₅(OH)](ClO₄)₂.⁴⁴ Tato představa byla následně vyvrácena, když byla připravena série železitých vysokospinových komplexů (hodnoty efektivních magnetických momentů blízko teoretické: $\mu_{eff}/\mu_B = 5,92$ pro S = 2,5): [FeL₂₅Cl₂]ClO₄, [FeL₂₅Cl₂]BF₄, [FeL₂₅Br₂]ClO₄, [FeL₂₅I₂]ClO₄, [FeL₂₅(NCS)₂]ClO₄ a [FeL₂₅(NCS)₂]NCS.^{45,46,47} V úvahu připadaly dvě varianty – jedná se o dimer s koordinačním číslem sedm a to buď se dvěma můstkujícími hydroxo ligandy ([L₂₅Fe-(OH)₂-FeL₂₅](ClO₄)₄), nebo s jednoduchým oxo-můstkem ([[(H₂O)L₂₅Fe-O-FeL₂₅(H₂O)]],⁴⁶ přičemž druhá možnost byla potvrzena v roce 1967 monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou.⁴⁵ Ligand tvoří kolem centrálního atomu poměrně planární systém, jedna z axiálních poloh je obsazena molekulou vody a druhá můstkující kyslíkovým atomem.^{45,48} Kromě železitých komplexů byl připraven rovněž komplex železnatý [FeL₂₅(CN)₂]·H₂O. Koordinované CN skupiny způsobují velké rozštěpení d-orbitalů, které vede ke stabilizaci

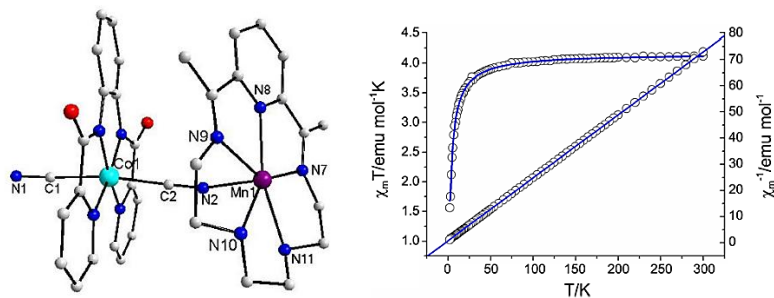
nízkospinového uspořádání, čemuž nasvědčovaly rovněž hodnoty efektivních magnetických momentů ($\mu_{eff}/\mu_B = 0,44$). V tomto případě dochází ke snížení koordinačního čísla ze 7 na 6 – zaniká jedna vazba k -NH- skupině makrocyklu, o čemž svědčí právě hodnoty μ_{eff} .⁴⁹

V případě L_{25} bylo popsáno značné množství polymerních komplexů, u nichž bylo studováno magnetické chování. Připraveny byly jednojaderné i vícejaderné komplexy s různými můstkujícími skupinami, které vykazovaly chování typické pro jednomolekulové případně jednořetězcové magnety a jejichž seznam do roku 2015 je uveden v přehledovém článku autorů E. Gavey a M. Pilkington.⁵⁰ Zde jsou uvedeny pouze nejzajímavější příklady. První skupina – manganaté komplexy – má několik společných rysů: centrální ion je opět umístěn ve středu makrocyclické kavity, ekvatoriální polohy jsou obsazeny pěti N-donorovými atomy makrocyklu, axiální polohy obsazují můstkující ligandy, které propojují $[MnL_{25}]^{2+}$ centra, a vytvářejí tak polymerní struktury. Výchozí látkou pro přípravu zmíněných polymerů je $[MnL_{25}(H_2O)_2]Cl_2$ (vysokospinový systém, $\mu_{eff}/\mu_B = 6,0$; $D = 0,074 \text{ cm}^{-1}$; $E = 0,012 \text{ cm}^{-1}$ pro $T = 77 \text{ K}$).⁵¹ Reakcí tohoto komplexu s azidem sodným za přítomnosti KPF_6 byl získán $[MnL_{25}(N_3)]PF_6$ – manganatá centra jsou propojena azidovými můstkami, které zprostředkovávají antiferomagnetickou výměnu ($J = -4,8 \text{ cm}^{-1}$) a tvoří 1D řetězovitou strukturu.⁵² Velmi podobné uspořádání má $[MnL_{25}(\mu_{1,5}\text{-N}(\text{CN})_2)]PF_6$, který lze získat reakcí $[MnL_{25}(H_2O)_2]Cl_2$ s $NaN(\text{CN})_2$ a $NaPF_6$. Struktura je tvořena $[MnL_{25}(\mu_{1,5}\text{-N}(\text{CN})_2)]_n^{n+1}$ jednotkami, anion PF_6^- zůstává nekoordinován, viz Obr. 7 nahoře. Mezi Mn(II) ionty opět dochází k antiferomagnetické výměně, $J = -0,49 \text{ cm}^{-1}$.⁵³ Jednorozměrný polymer tvoří také $[MnL_{25}(\text{TCNQ})_2]$ (TCNQ = 7,7,8,8-tetrakyno-p-chinodimethan), který byl připraven reakcí $[MnL_{25}(H_2O)_2]Cl_2$ s LiTCNQ. Radikálový anion $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ obsazuje axiální pozice, mezi jednotlivými radikály jsou pak silné ne vazebné interakce aromatických kruhů („parallel-displaced π - π stacking“, vzdálenost mezi centroidy je 3,2 Å), které vedou ke vzniku 1D řetězců a zprostředkovávají antiferomagnetickou výměnu mezi manganatými kationty ($J = -0,18 \text{ cm}^{-1}$, $D = 5,1 \text{ cm}^{-1}$), viz Obr. 7 dole.⁵⁴



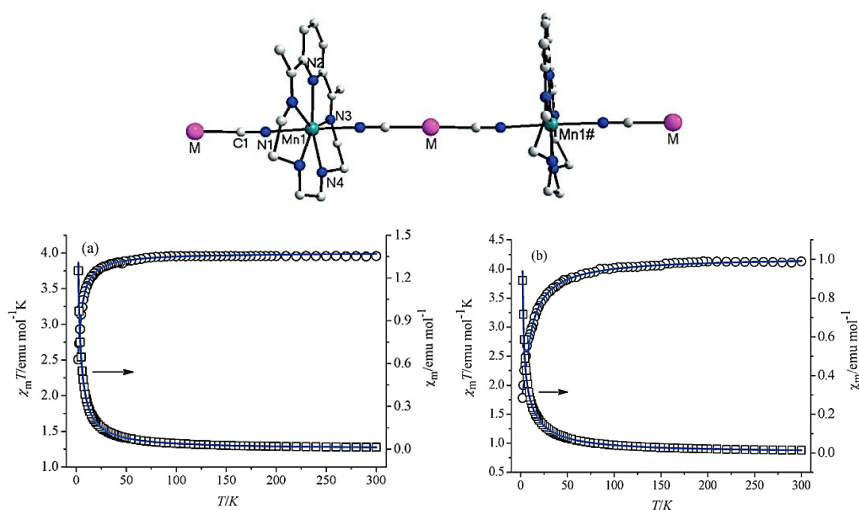
Obr. 7: Řetězovitá struktura komplexního kationtu $[MnL_{25}(\mu_{1,5}\text{-N}(\text{CN})_2)]_n^{n+1}$ (nahoře)⁵³ a komplexu $[MnL_{25}(\text{TCNQ})_2]$ (TCNQ = 7,7,8,8-tetrakyno-p-chinodimethan, dole).⁵⁴

Dalšími příklady polymerních komplexů jsou heterometalické komplexy kombinující většinou dva různé kovové ionty. Základem pro takový polymerní komplex s 1D řetězovou strukturou byla např. strukturální jednotka obsahující dvoujaderný komplex $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_{25}]\text{-CN-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpb})]\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (bpb = 1,2-bis(pyridin-2-karboxamido)-benzoát) (viz Obr. 8). Teplotní závislost magnetické susceptibility sleduje Curie-Weissův zákon v rozsahu 2–300 K. Hodnota Weissovy konstanty odpovídá $\theta = -3,16$ K a Curieho $C = 4,03$ emu K mol⁻¹, což svědčí o antiferomagnetické výměně mezi dvěma Mn(II) centry přemostěnými $[\text{-NC-Co(bpb)-CN-}]$ s výměnnou interakční konstantou $J = 0,084(3)$ cm⁻¹.



Obr. 8: Základní strukturální jednotka řetězovitého dvoujaderného komplexního kationtu $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_{25}]\text{-CN-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpb})]^+$ (vlevo) a graf teplotní závislosti na $\chi_m T$ a χ_m^{-1} téhož komplexu (vpravo).⁵⁵

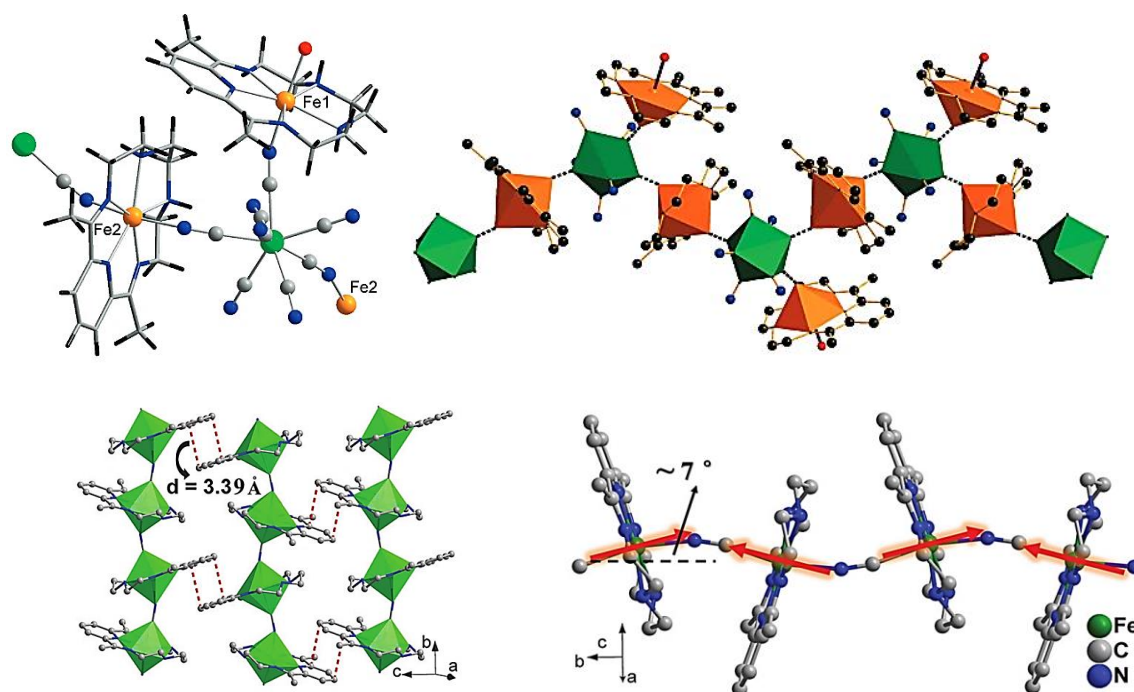
Další polymerní komplexy stejného typu byly získány reakcí $[\text{MnL}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ s $\text{K}[\text{M}(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Struktura komplexů $[\text{Ag}(\text{CN})_2\text{MnL}_{25}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ a $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{MnL}_{25}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ je tvořena dvěma komplexními ionty: $[\text{MnL}_{25}]^{2+}$ a $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$. V obou komplexech dochází mezi manganatými ionty k antiferomagnetické výměnné interakci ($\theta = -1,16$ K, $C = 3,98$ emu K mol⁻¹, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 3,96$ pro první komplex; $\theta = -3,38$ K, $C = 4,16$ emu K mol⁻¹, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 4,11$ pro druhý komplex). Struktura a teplotní závislost $\chi_m T$ a χ_m je znázorněna na Obr. 9 dole.



Obr. 9: Základní strukturální jednotka řetězovitého dvoujaderného komplexu $[\text{M}(\text{CN})_2\text{MnL}_{25}][\text{M}(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$, nahoře) a grafy teplotní závislosti na $\chi_m T$ a χ_m^{-1} téhož komplexu pro komplexy $[\text{Ag}(\text{CN})_2\text{MnL}_{25}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (dole vlevo) a $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{MnL}_{25}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (dole vpravo).^{56,57}

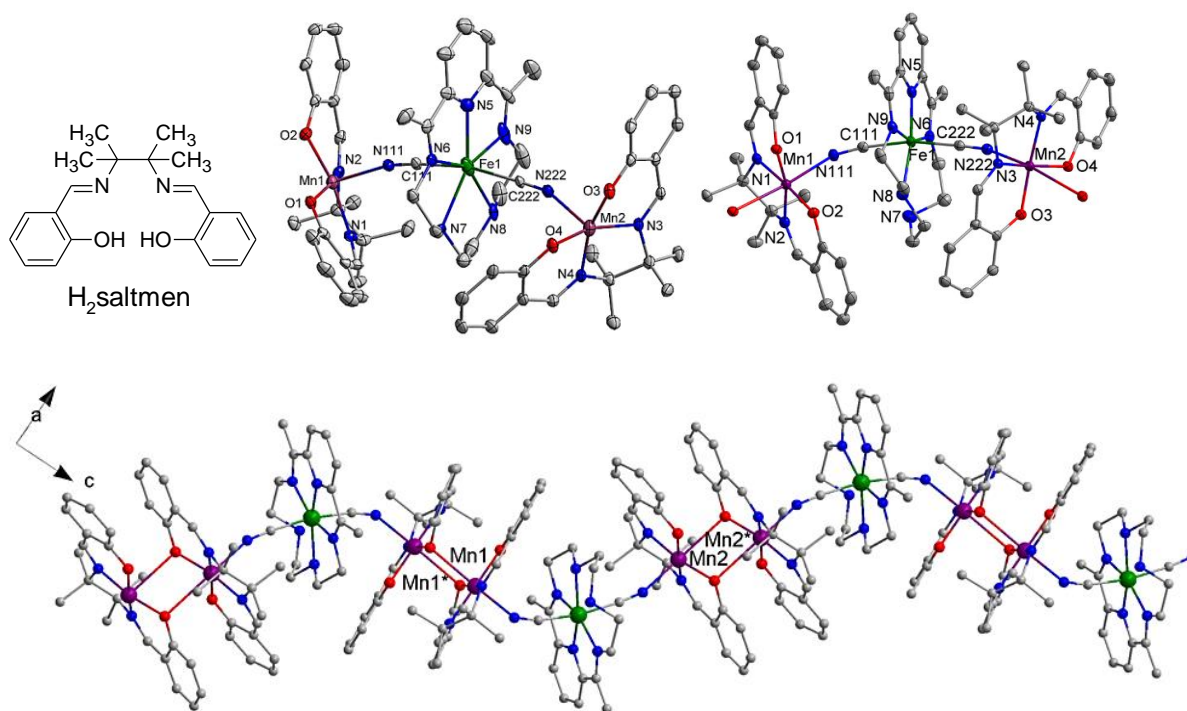
Do druhé skupiny spadají železnaté komplexy. Podobně jako u komplexů manganatých i zde má železnatý kation koordinační číslo sedm a komplexy tvoří polymerní struktury. Reakcí výchozího $[\text{FeL}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ s $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ byl připraven komplex $[(\text{FeL}_{25})_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, který vytváří 2D strukturu. Železnaté kationty jsou vzdáleny 7,7 a 7,5 Å, v důsledku čehož je antiferomagnetická výměna velmi slabá.⁵⁸ Další série železnatých komplexů se vzorcem $[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_{25}](\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8)(\text{FeL}_{25})$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$) byla připravena reakcí $[\text{FeL}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ s $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$. Všechny tři látky vytvářejí polymerní struktury, viz Obr. 10 nahoře. V případě prvního komplexu byla provedena magnetochemická měření. Kyanidové můstky zprostředkovávají antiferomagnetickou výměnu s výměnnou interakční konstantou $J = -20 \text{ cm}^{-1}$. Komplex rovněž vykazuje pomalou relaxaci magnetizace, což ho řadí do skupiny jednořetězcových magnetů ($\Delta U/k_B = 74 \text{ K}$; $\tau_0 = 4,6 \cdot 10^{-11} \text{ s}$; $D = -17 \text{ cm}^{-1}$).^{59,60}

Další železnatý komplex se rovněž chová jako jednořetězcový magnet. $[\text{FeL}_{25}(\text{CN})][\text{BF}_4]$ byl připraven reakcí $[\text{FeL}_{25}(\text{CN})_2]$ s NaBF_4 – anionty BF_4^- slouží ke stabilizaci celého systému. Mezi železnatými ionty opět dochází k antiferomagnetické výměně ($J = -4,37 \text{ cm}^{-1}$; $\theta = -37,4 \text{ K}$; $C = 3,80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; $\Delta U/k_B = 35,9 \text{ K}$; $\tau_0 = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ s}$). Kyanidové skupiny fungují jako můstkové ligandy, mezi pyridinovými jádry pak dochází k nezávislé π - π interakci se vzdáleností mezi centroidy 3,39 Å, viz Obr. 10 dole.⁶¹



Obr. 10: Základní strukturální jednotka komplexu $[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_{25}](\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8)(\text{FeL}_{25})$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$; vlevo nahoře); znázornění polymerní struktury s vyznačenými koordinačními polyedry: oranžová – $[\text{FeL}_{25}]$ jednotka, zelená – $[\text{M}(\text{CN})_8]$ jednotka (vpravo nahoře).⁵⁹⁻⁶¹

Výchozí $[\text{FeL}_{25}(\text{CN})_2]$ byl rovněž použit pro přípravu trojjaderných komplexů $[(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen}))_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_{25}(\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{X}$ ($\text{X} = 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ nebo $0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). První komplex obsahuje dvě krystalograficky nezávislé jednotky, které se chovají odlišně. Dvě neekvivalentní Mn_2 jednotky jsou spojeny diamagnetickými $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_{25}(\text{CN})_2]$. Vzniká tak 1D struktura se dvěma magneticky izolovanými dvoujadernými jednotkami s odlišnými spinovými stavy $S = 0$ a $S = 4$ a feromagnetickou a antiferomagnetickou výměnnou interakcí v rámci jednotky. Komplex jednak vykazuje pomalou relaxaci magnetizace ($\tau_o = 1,1 \cdot 10^{-7}$ s) a jednak u něj dochází k fotoindukovanému spinovému přechodu, který umožňuje „přepínat“ mezi dvěma spinovými stavy.



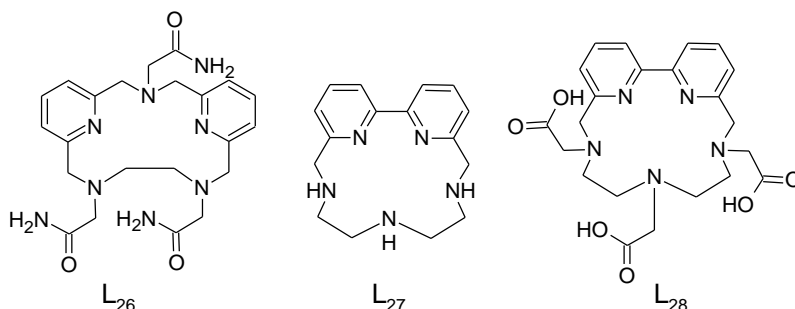
Obr. 11: Strukturální vzorec ligandu $\text{H}_2\text{saltmen}$ (nahore vlevo); struktury komplexů $[(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{saltmen}))_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_{25}(\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{X}$ ($\text{X} = 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ nebo $0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) (nahore uprostřed a vpravo). Znázornění řetězovitého uspořádání $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{FeL}_{25}(\text{CN})_2]^{2+}$ (dole).⁶²

Monomerní komplexy jsou pak popsány v případě kobaltnatého⁶³ a dysprositého⁶⁴ centrálního atomu. $[\text{CoL}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{DyL}_{25}\text{Cl}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vykazují pomalou relaxaci magnetizace, u dysprositého komplexu je toto chování pozorováno i v nulovém vnějším magnetickém poli. Efektivní energetická bariéra pro převrácení vektoru magnetizace činí $U_{\text{eff}} = 29,8$ K ($\tau_o = 1,2 \cdot 10^{-6}$ s) pro kobaltnatý komplex a $U_{\text{eff}} = 23,7$ K ($\tau_o = 6,4 \cdot 10^{-6}$ s) pro komplex dysprositý.^{63,64}

1.4. 15členné azamakrocykly obsahující dvě pyridinová jádra

Druhou skupinu 15členných azamakrocyklů zastupují tři ligandy $\text{L}_{26} - \text{L}_{28}$. Přehled látek je zobrazen v Obr. 12. S ligandem L_{26} byl připraven europitý komplex s molekulovým vzorcem

$[\text{EuL}_{26}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ a tedy koordinačním číslem devět – ligand se vázal všemi pěti N-donorovými atomy makrocyklu, třemi O-donory z acetamidových skupin a zbylé místo bylo obsazeno molekulou vody.⁶⁵

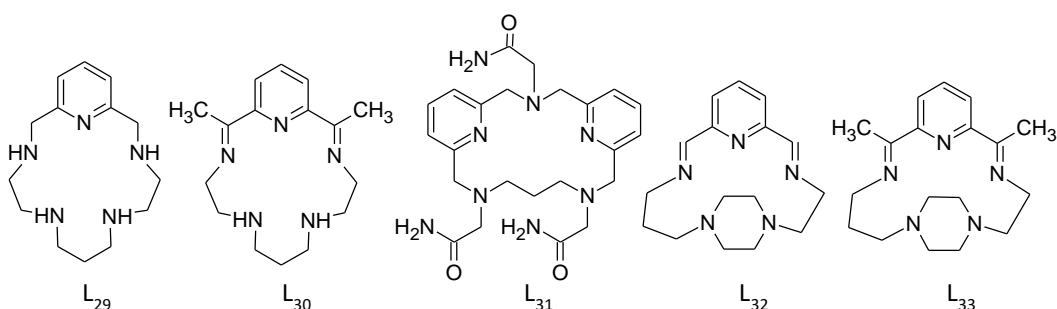


Obr. 12: Přehled 15členných azamacrocyklů obsahujících dvě pyridinová jádra, L_{26} – L_{28} .

Ligand L_{27} byl pak poprvé připraven reakcí příslušného tosylovaného aminu s 6,6'-bis(chlormethyl)-2,2'-bipyridinem v DMF následovanou deprotekcí v koncentrované kyselině sírové.⁶⁶ Pro syntézu L_{28} je nutné nejprve připravit ester výchozího aminu, následně provést cykлизaci a poté hydrolyzu (jednoduchá substituce L_{27} v tomto případě nebyla úspěšná). Takto připravená látka byla následně použita na přípravu komplexů s vybranými lanthanoidy pro svůj potenciál coby MRI kontrastních látek a jako fotoaktivních sloučenin.⁶⁷

1.5. 16členné azamacrocykly

V rámci 16členných makrocyklů byly doposud popsány dvě látky, jejichž součástí je kromě pyridinového jádra i piperazinová skupina – konkrétně se jedná o ligandy L_{32} a L_{33} .³⁻⁵ Dále sem byly dle výše uvedených kritérií (tj. pět N-donorových atomů a přítomnost pyridinového jádra ve skeletu makrocyklu) zařazeny dvě pentadentátní struktury motivem částečně připomínající cyklam (L_{29} a L_{30})⁶⁸⁻⁷² a nakonec ligand, v jehož makrocyklické kavitě se nacházejí dvě pyridinová jádra, L_{31} ,⁶⁵ viz Obr. 13.



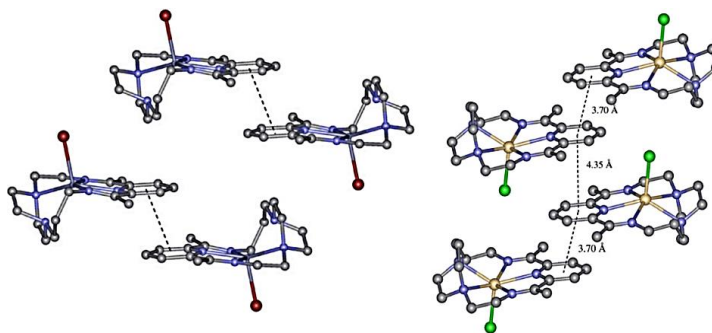
Obr. 13: Přehled 16členných pentaazamacrocyklů.

Z chronologického hlediska byl jako první popsán ligand L_{29} ,⁶⁸⁻⁷⁰ u nějž byla studována jeho schopnost stabilizovat železo (a kobalt) v oxidačním stavu +II. Zároveň bylo zjištěno, že příslušný železnatý komplex vytváří adukt s molekulou kyslíku v poměru 2:1 (komplex : O_2). Díky této schopnosti

by mohl být využit jako modelová sloučenina pro hemerythrin.⁷⁰ Kromě železa a kobaltu dokáže L₂₉ silně vázat i nikelnaté a měďnaté ionty, tudíž o něm lze uvažovat i jako o chelatačním činidlo pro medicínské účely (obdobně jako jeho již zmíněný 15členný analog L₁₈).⁶⁸

V případě velmi podobného ligandu L₃₀^{71,72} byla připravena série komplexů s lanthanoidy (Y, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er a Lu). Rentgenová monokrystalová analýza odhalila u komplexu s luteciem koordinační číslo sedm s tvarem lehce deformované pentagonální bipyramidy, kdy se ligand koordinoval v téměř planární ekvatoriální rovině a axiální polohy byly obsazeny chloridovými ionty. Výsledný molekulový vzorec měl tedy tvar [LuL₃₀Cl₂]ClO₄.⁷¹

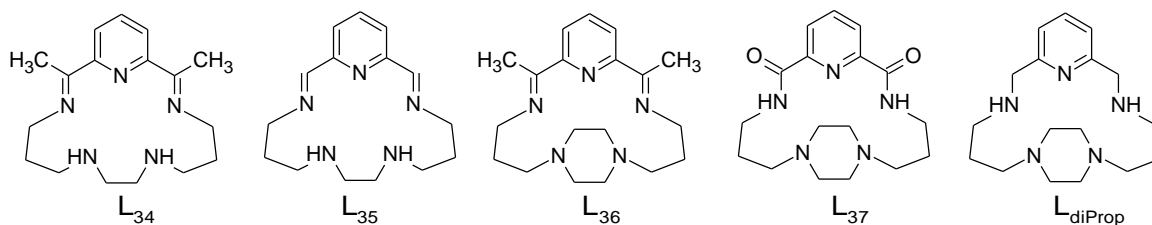
Jediný zástupce obsahující dvě pyridinová jádra – L₃₁ – byl připraven současně s již dříve zmíněným ligandem L₂₆. Europitý ion v komplexu s tímto ligandem rovněž vystupoval v koordinačním čísle devět – tedy docházelo ke koordinaci pěti N a tří O-donorových atomů makrocyclu a poslední koordinační místo bylo obsazeno molekulou DMF (což je změna oproti L₂₆, kde se koordinovala molekula vody). Rozdíl je také v rozložení posledního ligandu – molekula vody byla umístěna nad rovinou pyridinu, kdežto DMF směřoval nad propylenovou spojku.⁶⁵ Manganaté komplexy ligandů L₃₂ a L₃₃ byly připraveny cyklokondenzační reakcí příslušného aldehydu s 4-(2-aminoethyl)-1-piperazinpropanaminem na templátujícím Mn(II) iontu. Monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou byla zjištěna přítomnost koordinačního čísla sedm v případě komplexu [MnL₃₃(CH₃OH)Cl]ClO₄ s přibližným tvarem pentagonální bipyramidy. Ligand se tedy koordinguje v ekvatoriální rovině všemi dusíkovými atomy a axiální pozice jsou následně obsazeny molekulou methanolu a chloridovým iontem.³ Téže reakce byly následně provedeny se záměnou manganatých iontů za kademnaté⁴ a poté zinečnaté⁵ ionty. V kademnatém komplexu [CdL₃₃Cl]⁺ měl centrální atom koordinační číslo šest s tvarem pentagonální pyramidy. Rovněž byla provedena analýza intermolekulárních interakcí, kdy bylo zjištěno, že jednotlivé molekuly kademnatého komplexu tvoří paralelní řetězce díky přítomnosti ne vazebných π-π interakcí pyridinových cyklů.⁴ Obdobně dopadla analýza zinečnatého komplexu [ZnL₃₃Br]⁺, nicméně tentokrát se molekuly seskupovaly do zrcadlově obrácených dvojic, viz Obr. 14.⁵



Obr. 14: Znáznornění π-π ne vazebných interakcí zinečnatých (vlevo) a kademnatých (vpravo) komplexů ligandu L₃₃.

1.6. 17členné azamakrocykly

Sedmnáctičlenné azamakrocyklické ligandy zahrnují v tomto případě (tedy opět za podmínky přítomnosti pyridinového jádra a pěti N-donorových atomů v rámci makrocyklického skeletu) pět základních struktur, přičemž tři z nich obsahují piperazin. Jejich přehled je uveden na Obr. 15.

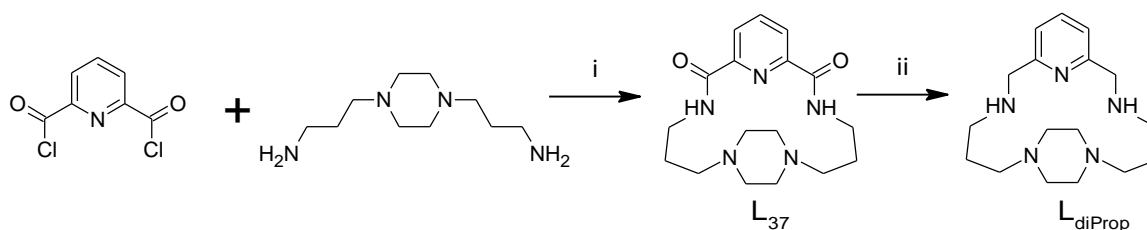


Obr. 15: Přehled 17členných azamakrocyklů.

Ligandy L₃₄ a L₃₅ byly připraveny již na konci 70. let minulého století. V případě L₃₄ bylo využito templátové syntézy na zinečnatém iontu⁷³ a tento komplex byl rovněž využit při teoretických spektroskopických studiích.⁷² L₃₅ byl pak připraven za účelem demonstrace možnosti přípravy makrocyklů na templátujících iontech II. A skupiny. Syntéza byla úspěšná při použití hořečnatých, vápenatých, barnatých i strontnatých iontů, nicméně izolovat se podařilo pouze komplexy od posledních dvou zmíněných kationtů.⁷⁴

Syntézou na templátujícím kadmnatém iontu byl rovněž připraven ligand L₃₆. U příslušného kadmnatého komplexu byla provedena monokrystalová rentgenostrukturní analýza, která odhalila přítomnost koordinačního čísla sedm. Kadmium leží uprostřed makrocyklické kavity tak, že ligand kolem něj vytváří takřka planární pentagonální uspořádání. V axiálních polohách pak dochází ke koordinaci molekuly vody z jedné strany a dusičnanového aniontu ze strany druhé. Na rozdíl od komplexů ligandu L₃₄ (Obr. 14) nebyly v tomto případě pozorovány žádné silné ne vazebné interakce aromatických kruhů.⁴

Ligand L_{diProp} byl nejprve připraven z výchozích dioxo-derivátu L₃₇. Ten byl získán reakcí výchozího 2,6-bis(chloracetyl)pyridinu s 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazinem v toluenu za chlazení v inertní dusíkové atmosféře a v přítomnosti triethylaminu. Schéma celé syntézy je znázorněno v Obr. 16.



Obr. 16: Schéma syntézy ligandu L_{diProp}: i) toluen, N₂, et₃N; ii) BH₃, THF, N₂.

Syntéza byla provedena s využitím lineární pumpy, kdy byl každý z reaktantů umístěn zvlášť do injekční stříkačky. Látky pak byly postupně během 12 hodin smíchány. Po zpracování reakční směsi byl L_{37} získán s 23 % výtěžností. L_{diProp} byl pak připraven redukcí oxo-skupin pomocí BH_3 , nicméně s výtěžností pouhých 3 %. Ta je zde zdůvodněna přítomností piperazinového kruhu, který zvyšuje rigiditu makrocyklu, což znesnadňuje redukční krok. Dále byly připraveny komplexy s Ni(II), Cu(II) a Zn(II) kationty. Z krystalové struktury nikelnatého komplexu $[NiL_{diProp}](ClO_4)_2$ bylo zjištěno koordinační číslo 5, v případě měďnatých a zinečnatých komplexů bylo provedeno pouze měření VIS spekter. Všechny kovové ionty jsou koordinovány na všech pět N-donorových atomů ligandu, přičemž nedochází ke koordinaci molekuly solventu či aniontu.¹

Lepších výsledků v přípravě L_{diProp} dosahovala syntéza na templátujícím manganatém iontu provedená v methanolu, která poskytla 20% výtěžnost. Takto připravený L_{diProp} byl pak použit na přípravu stříbrných, olovnatých a manganatých komplexů, přičemž RTG strukturní analýza byla provedena pouze u druhé zmíněné látky. V olovnatém komplexu $[PbL_{diProp}](ClO_4)_2$ není na centrální atom kromě ligandu koordinována žádná jiná molekula.⁶

2. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI

Základní magnetické charakteristiky mohou výrazným způsobem pomoci při zjišťování spinového stavu systému a při určování struktury dané látky. Magnetické vlastnosti látek jsou dány elektrony a nukleony, nicméně působení nukleonů se obvykle do výpočtů nezahrnuje.⁷⁵ Jednou z hlavních veličin magnetických vlastností je magnetická susceptibilita χ (zde konkrétně objemová susceptibilita), podle jejíž hodnot lze látky dělit na materiály vykazující nekooperativní chování, kam spadají látky paramagnetické, a materiály s kooperativním chováním, které zahrnují feromagnetika, antiferomagnetika a ferimagnetika.⁷⁶ Všechny látky pak vykazují diamagnetismus, jehož příspěvek je následně nutno uvažovat při samotných výpočtech.^{75,77}

Koordinální sloučeniny, u nichž centrální atom nabývá méně častých koordinačních čísel (pro účely této práce tedy pět či sedm), mohou vykazovat magnetickou anizotropii,^{78,79} čímž se otevírá cesta k tzv. jednomolekulovým magnetům (SMM). Jednomolekulové magnety jsou látky vykazující pomalou relaxaci magnetizace, která je čistě molekulového původu (jedná se pouze o vlastnost samotné molekuly na rozdíl od klasických magnetů).^{80,81} Tyto látky pak nacházejí uplatnění ve spintronice, kvantových počítačích a coby vysokokapacitní paměťová zařízení.^{82,83}

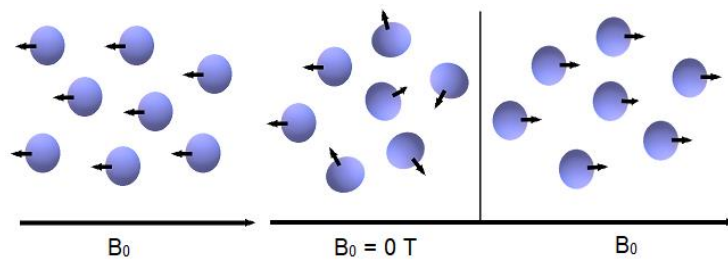
2.1. Základní typy magnetického chování

2.1.1. Diamagnetické látky

Diamagnetismus je obecnou vlastností všech látek. Magnetické momenty párových elektronů se vzájemně ruší, protože mají stejnou velikost, ale různý směr – diamagnetika tedy nemají permanentní magnetický moment. Vložením diamagnetické látky do magnetického pole se indukuje magnetický moment, přičemž elektronové spiny zůstávají antiparalelně uspořádány, ale dochází ke změně v uspořádání elektronového obalu, díky čemuž vzniká dráhový moment namířený proti vloženému poli, a látka je tak vypuzována ven (Obr. 17) Hodnota magnetické susceptibility je záporná a nezávisí na teplotě ani na intenzitě magnetického pole.^{84,85} V praxi se pro odhad diamagnetické susceptibility používají Pascalovy konstanty.⁷⁷

2.1.2. Paramagnetické látky

Příčinou vzniku paramagnetismu je přítomnost nepárových elektronů, které k (permanentnímu) magnetickému momentu přispívají dvěma způsoby – spinovým a orbitálním momentem. První příspěvek lze vysvětlit na základě zjednodušeného modelu: elektron je možné chápat jako záporně nabitou kouli, která rotuje kolem své osy, čímž indukuje magnetický moment (spinový). Orbitální moment pak vzniká při pohybu elektronu kolem jádra.



Obr. 17: Znázornění magnetických momentů: (vlevo) diamagnetikum ve vnějším magnetickém poli, (vpravo) paramagnetikum mimo vnější magnetické pole a po vložení do magnetického pole.

2.1.3. Popis magnetismu – magnetický moment, magnetizace, magnetická susceptibilita

Pro párové elektrony v atomu je magnetický moment nulový, a k výslednému magnetickému momentu tedy přispívají pouze elektrony nepárové. Elektrony disponují spinovým a orbitálním magnetickým momentem, které se vektorově skládají na výsledný magnetický moment elektronu (tzv. spin-orbitální interakce). Opětovným seskládáním těchto elektronových magnetických momentů získáme výsledný atomový magnetický moment.

Magnetické momenty se vyjadřují v Bohrových magnetonech ($BM = \mu_B$), který je definovaný:

$$1BM = \frac{e\hbar}{2me} = \mu_B \quad (1)$$

(e = náboj elektronu; \hbar = redukovaná Planckova konstanta; m_e = hmotnost elektronu; μ_B = Bohrův magneton)

Magnetický moment jednoho elektronu (μ_s) je pak definován jako:

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} = g\sqrt{s(s+1)} \quad (2)$$

(μ_B = Bohrův magneton; g = g-faktor, pro volný elektron $g_e \approx 2$; s = absolutní hodnota spinového kvantového čísla)

Pro výpočet spinového magnetického momentu víceelektronových systémů lze vycházet z obdobného vztahu, kdy veličina S bude představovat celkové spinové kvantové číslo. Tímto způsobem lze vypočítat tzv. čistě-spinový magnetický moment.

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (3)$$

(μ_s = spinový magnetický moment; μ_B = Bohrův magneton; S = celkové spinové kvantové číslo)^{75,84,86}

Celková výsledná hodnota magnetického momentu nicméně závisí také – jak již bylo zmíněno výše – i na orbitálním příspěvku (μ_L):

$$\frac{\mu_{S+L}}{\mu_B} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (4)$$

(μ_{S+L} = spinově-orbitální magnetický moment; μ_B = Bohrov magneton; S = celkové spinové kvantové číslo; L = orbitální magnetické kvantové číslo)

Na základě pozorování bylo zjištěno, že reálné hodnoty magnetických momentů leží mezi hodnotami μ_S a μ_{S+L} . Tento fakt je vysvětlován omezením orbitálního pohybu elektronů v důsledku přítomnosti dalších částic, které daný ion obklopují.^{75,87} U koordinačních sloučenin s 3d-přechodnými kovy je příspěvek orbitálního momentu téměř nulový, a výsledný magnetický moment je tedy dán především spinovým momentem – dochází k tzv. vyhasínání orbitálního příspěvku.⁸⁴

V praxi se využívá měření magnetické susceptibility χ . Mimo případ vakua, kde platí, že hodnota magnetické indukce je rovna intenzitě pole, a tedy susceptibilita je nulová, nastávají dvě situace: buď je magnetická susceptibilita kladná a látky jsou do vnějšího magnetického pole vtahovány (paramagnetika a feromagnetika), nebo je záporná a látky jsou z pole vypuzovány (diamagnetika). Tuto veličinu lze odvodit pomocí tzv. magnetizace, která je definována jako celkový magnetický moment dané částice vztažený na její objem (hovoříme tedy o objemové magnetizaci):

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

(M = objemová magnetizace; μ = celkový magnetický moment látky; V = objem látky)

Vztažením objemové magnetizace na intenzitu vnějšího magnetického pole získáme hledanou magnetickou susceptibilitu (opět objemovou):

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

(χ = objemová magnetická susceptibilita; M = objemová magnetizace; B = intenzita vnějšího magnetického pole)

Pro praktické využití je výhodnější pracovat s molární magnetickou susceptibilitou, kterou lze získat jednoduchým přepočtem:

$$\chi_M = \frac{M_m \chi}{\rho} \quad (7)$$

(χ_M = molární magnetická susceptibilita; χ = objemová magnetická susceptibilita; M_m = molární hmotnost; ρ = hustota)⁸⁸

2.1.4. Curieův a Curie-Weissův zákon

Na paramagnetické látky je možno pohlížet jako na molekulové magnety (sami mají nenulový magnetický moment), které se v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole díky tepelnému pohybu navzájem kompenzují. K jejich orientaci dochází až v přítomnosti vnějšího magnetického pole, kdy tepelný pohyb působí proti takovému uspořádání. Jejich susceptibilita tedy na rozdíl od diamagnetik závisí na teplotě. Tuto teplotní závislost popisuje empirický Curieův zákon, který platí pro ideální paramagnetika (viz grafické znázornění v Obr. 18):

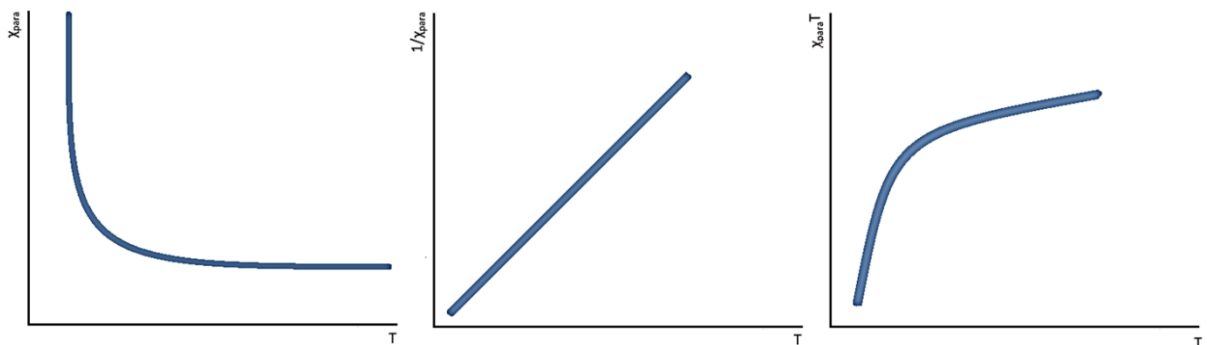
$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (8)$$

(χ_M = molární magnetická susceptibilita; C = Curieova konstanta; T = termodynamická teplota)

Pro hodnotu Curieovy konstanty platí:

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k} \quad (9)$$

(C = Curieova konstanta; N_A = Avogadrova konstanta; μ = magnetický moment; k = Boltzmannova konstanta)⁸⁶



Obr. 18: Znázornění průběhu Curieho zákona pro ideální paramagnetikum.

Pro výpočet magnetického momentu pak lze využít vztah:⁷⁵

$$\mu = \sqrt{\frac{3k\chi_M T}{N_A}} = 2,84\sqrt{\chi_M T} \quad (10)$$

(μ = magnetický moment; k = Boltzmannova konstanta; χ_M = molární magnetická susceptibilita;

T = termodynamická teplota; N_A = Avogadrova konstanta; v jednotkách CGS)

Odchylka od ideálního paramagnetického chování je následně popsána Curie-Weissovým zákonem (viz rovnice 11), který v sobě oproti Curieho zákonu navíc obsahuje Weissovu konstantu θ , podle jejíž hodnoty lze usuzovat na typ magnetické výměnné interakce. Pokud je Weissova konstanta kladná, jedná se o feromagnetickou interakci, v případě záporných hodnot jde o interakci antiferomagnetickou. Vynesením závislosti reciproké susceptibility proti teplotě získáme ze směrnice

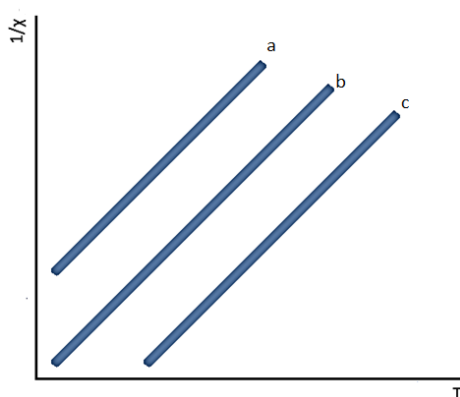
přímky hodnotu Curieovy konstanty. Z rovnice přímky je pak možno dopočítat Weissovy konstantu, viz rovnice 12.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (11)$$

(χ_M = molární magnetická susceptibilita; C = Curieova konstanta; T = termodynamická teplota;
 θ = Weissova konstanta)

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (12)$$

(χ_M = molární magnetická susceptibilita; θ = Weissova konstanta; C = Curieova konstanta;
 T = termodynamická teplota)

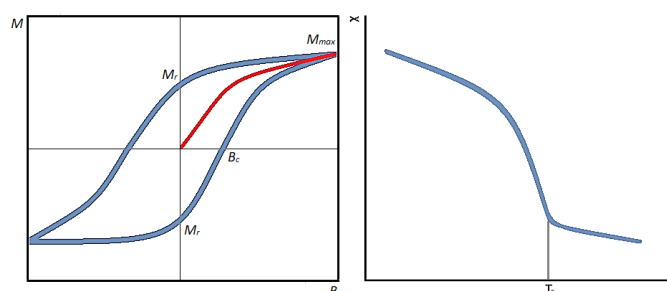


Obr. 19: Linearizovaná forma Curie-Weissova zákona, a) antiferomagnetická interakce ($\theta < 0$);
 b) paramagnetikum ($\theta = 0$); c) feromagnetická interakce ($\theta > 0$).⁸⁹

2.1.5. Feromagnetické látky

Feromagnetika obsahují domény, jejichž momenty jsou orientovány souhlasně, ale mimo pole je orientace domén jako celků náhodná. Výsledná magnetizace je tedy nulová. Tyto látky lze zmagnetovat vložením do magnetického pole, kdy nejprve dochází k rychlému nelineárnímu nárůstu magnetizace (tzv. náběhová křivka) do bodu M_{max} . Snížení intenzity pole vede k odlišnému průběhu magnetizace. Nulová hodnota intenzity pole odpovídá nenulové magnetizaci – tzv. remanentní magnetizaci M_r . Nulové magnetizace je možno dosáhnout opačnou orientací pole o velikosti B_c (koercivní pole).

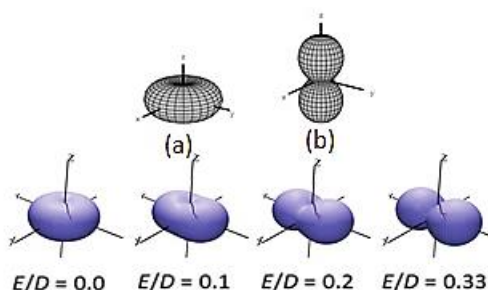
Demagnetizace je tedy dosaženo postupným snižováním maximálních hodnot intenzity (viz Obr. 20). Feromagnetické látky se odchylují od Curieova zákona. S rostoucí teplotou dochází k poklesu magnetické susceptibility. Tento pokles je nejprve pozvolný, což se mění s dosažením Curieovy teploty T_C , kdy dochází ke změně feromagnetika na paramagnetikum (viz Obr. 20). Chování popisuje podobně jako u některých paramagnetik Curie-Weissův zákon (vztah 11).⁸⁶



Obr. 20: Hysterezní křivka pro feromagnetické látky (vlevo); závislost molární susceptibilitity na teplotě pro feromagnetické látky s vyznačením kritické (Curieovy) teploty.

2.2. Magnetická anizotropie a štěpení v nulovém magnetickém poli (ZFS)

V souvislosti s problematikou jednomolekulových magnetů, která je podrobněji probrána níže (viz kapitola 2.3), je třeba nejdříve vysvětlit pojmy magnetické anizotropie a štěpení v nulovém magnetickém poli (z angl. Zero-field splitting, ZFS). Magnetická anizotropie je preferenční orientace vektoru magnetického momentu v určitém směru a pro sloučeniny přechodných kovů bývá zapříčiněna právě ZFS. ZFS popisuje štěpení energetických hladin základního termu bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, které je způsobeno spin–spinovou a spin–orbitální interakcí a snížením symetrie chromoforu. Uplatňuje se v systémech, jejichž základní spinový stav je větší než $1/2$ (tj. $S \geq 1$).⁹⁰ Magnetická anizotropie proto bývá popisována pomocí axiálního (D) a rombického (E) parametru štěpení v nulovém magnetickém poli. V případě, že D nabývá záporné hodnoty, jedná se o magnetickou anizotropii typu lehké osy (*easy axis*, upřednostňovaný směr leží v jedné ose), v případě kladných hodnot jde o magnetickou anizotropii typu lehké roviny (*easy plane*, upřednostňovaný směr zůstává v rovině).⁹¹ Současně však platí, že v případě velké rombicity (tj. poměr E/D je blízký $1/3$) a kladného D parametru, systém přechází z typu lehké roviny na typ lehké osy.^{92,93}



Obr. 21: Nahoře: zobrazení magnetické anizotropie typu lehké roviny (a) a lehké osy (b);⁹⁴ dole: zobrazení přechodu magnetické anizotropie z typu lehké roviny (vlevo) na typ lehké osy (vpravo), modelováno pro $T = 2\text{K}$, $B = 3\text{T}$, $S = 3/2$, $D = +30\text{ cm}^{-1}$.⁹²

Molekuly s vysokou mírou magnetické anizotropie se pak vzhledem ke své schopnosti udržet si vlastní směr magnetického momentu mohou chovat jako samostatné nanomagnety (tj. SMMs) i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole.⁹⁵ K popisu magnetických vlastností se pak využívá spinový Hamiltonián:

$$\hat{H}_{ZFS} = \left[D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}_a \quad (13)$$

(\hbar = redukovaná Planckova konstanta; D = parametr axiálního ZFS; E = parametr rombického ZFS, S = celkový spin; μ_B = Bohrov magneton; B = intenzita vnějšího magnetického pole; g = g -faktor)

V rovnici vystupují dva hlavní a již dříve zmíněné parametry D a E . Parametr D lze popsat vztahem:

$$D = \frac{1}{2} (-D'_{xx} - D'_{yy} + 2D'_{zz}) = \frac{3}{2} D_{zz} \quad (14)$$

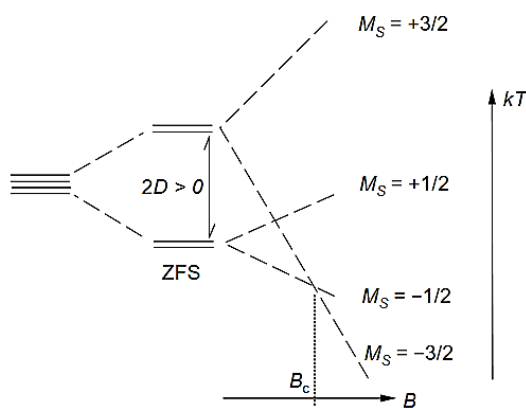
A pro parametr E platí:

$$E = \frac{1}{2} (D'_{xx} - D'_{yy}) \quad (15)$$

Mezi E a D pak musí platit poměr:

$$|D| \geq 3E \geq 0 \quad (16)$$

ZFS se zvyšuje prostřednictvím silnější spin-orbitální interakce, která je výraznější u molekul s nízkým stupněm symetrie. Důsledky ZFS lze demonstrovat na příkladu systému se spinem 3/2, viz Obr. 22. V případě, že je ZFS přítomen, je původní degenerace zrušena ještě před aplikací pole a energetický rozdíl mezi nově vzniklými spinovými stavy $M_s = \pm 1/2$ a $M_s = \pm 3/2$ (tzv. Kramersovy dublety) odpovídá velikosti $2D$. Pokud je spin $M_s = \pm 1/2$ současně na energeticky nejnížší úrovni, pak je D kladné, pokud je nejnižše položen $M_s = \pm 3/2$, je D záporné. Celková velikost D parametru závisí na konkrétním iontu a jeho koordinačním okolí,^{96,97} magnetická anizotropie pak může být laděna vhodným designem ligandů.⁹² ZFS lze detekovat měřením efektivního magnetického momentu při snižování teploty v případě, že je obsazenost jednotlivých hladin značně nerovnoměrná a člen kT je nižší než energetický rozdíl daný hodnotou $2D$. ZFS se pak projeví poklesem μ_{eff} při snížení teploty.^{97,98}



Obr. 22: Axiální ZFS pro systém se spinem $S = 3/2$.⁹⁷

2.3. Jednomolekulové magnety

2.3.1. Základní vlastnosti SMMs

Jako jednomolekulový magnet (SMM = Single-Molecule Magnet) je chápána molekula, která vykazuje pomalou relaxaci magnetizace (typicky řádově mikrosekundy, výjimečně milisekundy),⁹⁹ která je čistě molekulového původu.^{83,100,101} Často se jedná o vícejaderné komplexy (spinové clustery), které obsahují větší počet paramagnetických iontů přechodných kovů propojených můstkujícími ligandy.⁹⁶ Po vložení molekuly do vnějšího magnetického pole dojde k jejímu zmagnetování a takto získaná magnetizace zůstane zachována i po vypnutí pole (není třeba žádné interakce s okolními molekulami, což SMMs odlišuje od klasických magnetů).⁹¹

Jinými slovy – pod tzv. blokovací teplotou (což je teplota, pod níž je magnetizace „zmražena“ a systém nemá dostatek energie pro navrácení se do rovnováhy)¹⁰² se u těchto látek objevuje bariéra převrácení vektoru magnetizace U . Důvod, proč si molekula udrží daný směr magnetizace, lze demonstrovat na tzv. „double-well“ diagramu (viz Obr. 23). Mezi dvěma spinovými stavy $\pm M_s$ existuje energetická bariéra U pro převrácení vektoru magnetizace, která roste lineárně s parametrem axiálního štěpení a se čtvercem velikosti celkového spinového kvantového čísla.

V případě celočíselného spinu tedy platí pro energetickou bariéru vztah:

$$U = |D|S^2 \quad (17)$$

(U = potenciální energie; D = parametr axiálního štěpení; S = celkové spinové kvantové číslo)

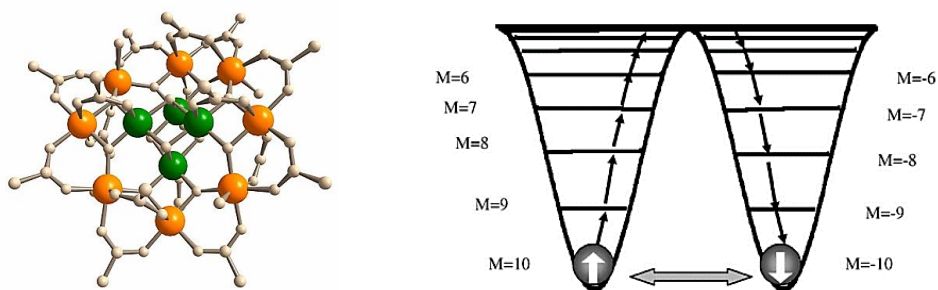
V případě, že jde o poločíslný spin, pak platí:

$$U = |D|(S - \frac{1}{4})^2 \quad (18)$$

(U = potenciální energie; D = parametr axiálního štěpení; S = celkové spinové kvantové číslo)^{96,103}

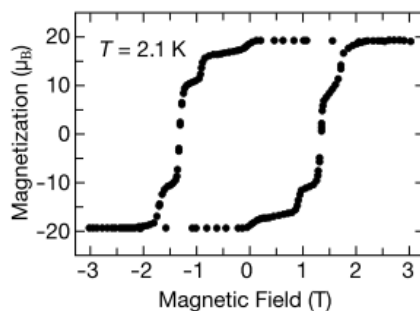
2.3.2. První SMM

První jednomolekulový magnet byl popsán v roce 1993. Jednalo se o strukturu s molekulovým vzorcem $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.¹⁰⁴ Vysoké celkové spinové kvantové číslo ($S = 10$) je dáno antiferomagnetickou interakcí mezi čtyřmi Mn^{IV} ($S = 3/2$, zelená barva v Obr. 23) a osmi Mn^{III} ($S = 2$, oranžová barva v Obr. 23) ionty. Parametr D zde nabývá záporné hodnoty ($D = -0,50 \text{ cm}^{-1}$), což vede k velkému potenciálovému rozdílu mezi dvěma orientacemi magnetického momentu – „spin-up“ ($M_s = -10$) a „spin-down“ ($M_s = 10$) – jinak řečeno: pro „přepnutí“ magnetického momentu podél osy z je třeba dodat takové množství energie, které odpovídá rovnici 17. V tomto případě se tedy jedná o magnetickou anizotropii typu lehké osy, pro níž je charakteristická záporná hodnota parametru D .^{83,104,105}



Obr. 23: Struktura prvního jednomolekulového magnetu (vlevo)^{83,104} a graf závislosti potenciální energie na magnetizaci pro SMM (magnetické anizotropie typu lehké osy, $D < 0$, $S = 10$ pro základní stav v nulovém poli s vyznačením dvou hlavních relaxačních mechanismů: tepelnou relaxací a kvantovým tunelováním; vpravo).⁸¹

Je-li SMM vystaven externímu magnetickému poli, dojde u něj k saturaci magnetizace, kdy všechny spiny zaujmou souhlasné uspořádání. Pokud je následně vnější pole vypnuto, magnetizace zůstane zachována (spiny „zamrzou“, vzniká tzv. remanentní magnetizace M_r) díky přítomnosti energetické bariéry mezi spinovými stavy a k jejímu poklesu dochází jen pozvolna, tzv. relaxace magnetizace. Bariéra může být rychle snížena aplikací pole opačného, což následně vede k obrácení směru magnetizace – lze tedy pozorovat hysterezní smyčku, viz Obr. 24.



Obr. 24: Hysterezní smyčka komplexu $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Šířka smyčky závisí hlavně na dvou faktorech: teplotě a rychlosti změny magnetického pole. Protože pro nulové pole lze odečítat dvě různé hodnoty magnetizace, otevírá se tím možnost praktického využití coby paměťových zařízení.^{82,106} Při bližším pohledu lze zaznamenat, že křivka není zcela hladká, ale v určitých intervalech obsahuje „schody“. Ty odpovídají jinému principu relaxace systému, a sice kvantovému tunelování.^{83,106}

Celková magnetická anizotropie prvního SMM (viz Obr. 23 vlevo) pochází z magnetické anizotropie osmi Mn(III) iontů a je vysvětlována Jahn–Tellerovým prodloužením. ZFS Mn(III) je pak způsobeno jednak distorzi krystalového pole a dále spin–orbitální interakcí.⁸³ Další snaha pak byla směřována ke zvětšování počtu centrální iontů – popsány byly například dvanácti či osmnácti jaderné komplexy manganu,¹⁰⁷ nicméně další výzkum vedl k závěrům, že pouhé zvyšování počtu kovových center nemusí nezbytně vést k vyšším hodnotám energetické bariéry U . Výměnná interakce mezi dvěma kovy může být totiž dvojího typu: feromagnetická, která celkový spin navyšuje, nebo antiferomagnetická, která jej snižuje. Magnetismus SMMs byl tedy původně založen na vícejaderných komplexech, nicméně především posledním desetiletím byla popsána řada jednojaderných komplexů vykazujících pomalou relaxaci magnetizace, tzv. jedno-iontových magnetů, SIMs (Single-Ion Magnets). Popsána byla řada komplexů s lanthanoidy nebo 3d kovy, např. Mn(IV),¹⁰⁸ Fe(II),¹⁰³ Fe(III),¹⁰⁹ Co(II),^{99,110} Ni(II)¹¹¹ a další.

2.3.3. Pomalá relaxace magnetizace a magnetochemická měření

Jak již bylo zmíněno, hlavní vlastností SMMs je pomalá relaxace magnetizace.^{83,100,101} Tu lze zjistit pomocí měření střídavé (AC) susceptibility, kdy je vzorek vložen do oscilujícího magnetického pole – dochází ke změně amplitudy H_{AC} (intenzita střídaného pole) a frekvence a je sledován časově závislý magnetický moment vzorku. Výsledná dynamická susceptibilita obsahuje dvě složky – reálnou (disperzní, fázovou χ' , která odpovídá disipaci magnetické energie) a imaginární (absorpční, mimofázová χ'' , která je pro paramagnetické látky rovna nule a nenulových hodnot dosahuje při změně magnetické fáze) susceptibilitu. Během měření bývá pozorováno maximum na imaginární složce χ'' , díky čemuž lze získat relaxační čas τ (odpovídá převrácené hodnotě frekvence maxima), který se řídí Arrheniovým vztahem:¹¹²

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{-U}{kT} \quad (19)$$

(τ = relaxační čas pro danou teplotu; τ_0 = relaxační čas; U = energetická bariéra pro převrácení vektoru magnetizace; k = Boltzmannova konstanta; T = termodynamická teplota)

Pro remanentní magnetizaci pak lze psát:

$$M_t = M_0 \exp \frac{-t}{\tau} \quad (20)$$

(M_t = remanentní magnetizace v čase t ; t = čas experimentu; τ = relaxační čas pro danou teplotu)

Pokud je získán relaxační čas τ pro každou teplotu, pak je možno dopočítat relaxační čas τ_0 a energetickou bariéru U vynesemím závislosti $\ln(\tau)$ na $1/T$.⁹⁶ Obě složky susceptibility závisí na frekvenci a velikosti magnetického pole. Pokud je frekvence nízká, je změna magnetizace rychlá a výsledkem měření je izotermální susceptibilita χ_T , pro kterou platí:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi = \left(\frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_T = \chi_T \quad (21)$$

(ω = úhlová frekvence; χ = magnetická susceptibilita; M_{AC} = magnetizace ve střídavém poli; H = intenzita magnetického pole; T = termodynamická teplota; χ_T = izotermální susceptibilita)

Pro vysoké frekvence je pak získána adiabatická susceptibilita:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi = \left(\frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_S = \chi_S \quad (22)$$

(ω = úhlová frekvence; χ = magnetická susceptibilita; M_{AC} = magnetizace ve střídavém poli; H = intenzita magnetického pole; T = termodynamická teplota; χ_S = adiabatická susceptibilita)

Výslednou střídavou susceptibilitu pak lze zapsat ve tvaru:

$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} + \chi_S \quad (23)$$

(χ_{AC} = střídavá susceptibilita; χ_T = izotermální susceptibilita; χ_S = adiabatická susceptibilita; ω = úhlová frekvence; τ = relaxační čas)

V případě složitějších systémů může být proces relaxace popsán pomocí různých teorií a rovnice (19) může být rozšířena do tvaru:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp \left(-\frac{U_{eff}}{kT} \right) \quad (24)$$

(A, C = konstanty, H = intenzita magnetického pole, m, n = koeficienty nabývající určitých hodnot dle typu elektronového uspořádání)

kde první člen odpovídá přímému relaxačnímu procesu, druhý člen Ramanovu relaxačnímu procesu a poslední člen Orbachovu relaxačnímu procesu (Arrheniova rovnice). Rozlišení příspěvků jednotlivých typů relaxačních procesů k celkovému procesu relaxace a možnost jejich ovlivňování (vymizení) v souvislosti s typem koordinační sféry je předmětem intenzivního výzkumu v oblasti současné magnetochemie.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ

	chemikálie (čistota)	výrobce/dodavatel
1.	1,4-bis(3-aminopropyl)piperazin (97 %)	Sigma-Aldrich
2.	2,6-bis(methoxykarbonyl)pyridin	připraveno dle literatury ¹¹³
3.	2-aminoethanol (98 %)	Sigma-Aldrich
4.	3-aminopropanol (98 %)	Sigma-Aldrich
5.	acetonitril pro HPLC (99,9 %)	Fischer-Scientific
6.	aktivní uhlí (99 %)	VWR
7.	amoniak p.a. (vodný roztok, 25 %)	Lach-Ner
8.	benzylbromid (98 %)	Sigma-Aldrich
9.	diethylether p.a. (98 %)	Sigma-Aldrich
10.	dichlormethan (99,8 %)	Penta
11.	dimethylsulfoxid p.a. (99,7 %)	Penta
12.	N,N-dimethylformamid Reag. Ph.Eur, ACS	VWR
13.	dimethylsulfoxid-d6 (99,7 %)	Sigma-Aldrich
14.	ethanol (denaturovaný, 96 %)	Penta
15.	ethanol bezvodý p.a. (99,8 %)	VWR
16.	ftalanhydrid (99 %)	Merck
17.	hydrazin monohydrát (64–65 %)	Sigma-Aldrich
18.	hydrogenuhličitan sodný p.a. (99 %)	Lach-Ner
19.	hydroxid draselný p.a. (85 %)	Penta
20.	hydroxid sodný p.a. (99 %)	Penta
21.	chloracetonitril (98 %)	Acros
22.	chlorid dysprositý hexahydrát (99 %)	Sigma-Aldrich
23.	chlorid manganatý tetrahydrát (99 %)	Sigma-Aldrich
24.	chlorid měďnatý dihydrát (97 %)	Sigma-Aldrich
25.	chlorid nikelnatý hexahydrát (99 %)	Penta
26.	chlorid železnatý bezvodý (98 %)	Acros
27.	chlorid železnatý tetrahydrát (98 %)	Penta
28.	chloristan kobaltnatý hexahydrát (99 %)	VWR
29.	chloristan manganatý hexahydrát (99 %)	Sigma-Aldrich

30.	chloristan nikelnatý hexahydrát (99 %)	Sigma-Aldrich
31.	chloristan železnatý hexahydrát (97 %)	Sigma-Aldrich
32.	chloroform p.a. (99 %, stab. 1 % ethanolu)	Penta
33.	chloroform-d (99,8 %)	Sigma-Aldrich
34.	kyanid draselný p.a. (99 %)	Penta
35.	kyselina bromovodíková p.a. (46–48 %)	Penta
36.	kyselina chlorovodíková p.a. (36 %)	Penta
37.	kyselina sírová p.a. (98 %)	VWR
38.	methanol Reag. Ph.Eur., ACS (99,5 %)	VWR
39.	oxid mangančitý elektrolytický aktivní (88 %)	Acros
40.	piperazin (99 %)	Sigma-Aldrich
41.	p-toluensulfonylchlorid (98 %)	Merck
42.	Raneyův nikl (1/1; Al / Ni)	Merck
43.	silikagel 60–200 µm	VWR
44.	síran hořečnatý bezvodý p.a. (99 %)	Penta
45.	síran sodný bezvodý p.a. (98 %)	Penta
46.	tetrahydridoboritan sodný p.a. (97 %)	Sigma-Aldrich, Acros
47.	tetrahydrofuran p.a. (99,8 %)	Penta
48.	thionylchlorid p.a. (97 %)	Sigma-Aldrich
49.	toluen p.a. (99 %)	Penta
50.	uhličitan draselný bezvodý p.a. (99 %)	Lach-Ner, Penta
51.	uhličitan vápenatý p.a. (98 %)	Lach-Ner

Pozn.: Výše uvedené chemikálie byly použity bez dalšího čištění, pokud není uvedeno jinak.

METODY CHARAKTERIZACE

Nukleární magnetické rezonance: Měření ^1H a ^{13}C NMR spekter bylo provedeno na 400 MHz NMR spektrometru 400-MR od firmy Varian (Varian, Palo Alto, CA, USA). Naměřená spektra byla referencována na signály reziduálního nedeuterovaného rozpouštědla (CDCl_3 : δ ^1H 7,27 ppm; ^{13}C 77,00 ppm; $\text{DMSO-}d_6$: δ ^1H 2,50 ppm; ^{13}C 39,51 ppm). Multiplicita signálů byla označena symboly: s–singlet, d–dublet, t–triplet, q–kvartet, qv–kvintet, br. s.–broad singlet, m–multiplet. Měření probíhalo při laboratorní teplotě. Přiřazení signálů uhlíkových a vodíkových atomů bylo provedeno na základě 2D korelačních experimentů ^1H - ^1H gs-COSY, ^1H - ^{13}C gs-HMBC a ^1H - ^{13}C gs-HMQC.

Hmotnostní spektrometrie: Měření hmotnostních spekter bylo uskutečněno na přístroji LCQ Fleet Ion Mass Trap MS od firmy Thermo Scientific (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) s 3D iontovou pastí a ionizací elektrosprejem v kladném i záporném módu.

Elementární analýza: Elementární analýza (C, H, N) byla provedena na elementárním analyzátoru Thermo Scientific Flash 2000 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Monokrystalová rentgenová strukturní analýza: Monokrystalová rentgenostrukturní analýza byla provedena na difraktometru Nonius Kappa CCD vybaveném CCD detektorem Bruker APEX-II nebo na difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo s detektorem PHOTON10 vybaveným chladičem Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems) s monochromatickým zdrojem záření MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) při teplotě 150(2)–190(2) K. K vizualizaci molekulových struktur byl použit software Mercury 4.1.3. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SHELXT 2014) a vypřesněny programem SHELXL-2017. Kompletní vypřesnění bylo provedeno pouze pro struktury komplexů s L_{diProp} , tabulku krystalografických parametrů stejně jako další detaily analýzy je možná nalézt v příložené publikaci (Příloha 4 - Publikace). Ostatní krystalové struktury nejsou kompletně dořešeny a vypřesněny, proto nejsou v níže uvedených obrázcích atomy očíslovány, a proto nejsou ani uvedeny krystalografické parametry.

Magnetická měření: Měření magnetické susceptibility bylo provedeno na přístroji MPMS-XL7 SQUID magnetometru (Quantum design Inc., San Diego, CA, USA). Jako nosiče vzorku byly použity želatinové kapsle, na jejichž diamagnetický příspěvek byl výsledný signál korigován. Statická magnetochemická měření byla provedena v teplotním rozsahu 1,9–300 K v poli $B = 0,1 \text{ T}$. Podrobnosti o měření AC susceptibility mohou být nalezeny v příložené publikaci (Příloha 4 - Publikace).

Infračervená spektroskopie: IR spektra byla měřena na spektrometru Jasco FT/IR-4700 (Jasco, Easton, MD, USA) se spektrálním rozsahem $7800\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ využívající ATR techniku s diamantovým krystalem.

Rentgenová prášková difrakce: Měření práškové rentgenové difrakce bylo provedeno na práškovém RTG difraktometru MiniFlex600 (Rigaku, Austin, TX, USA) využívající Cu K α záření ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Chromatografie na tenké vrstvě: TLC chromatografie byla provedena na destičkách TLC Silica gel 60 F₂₅₄, Merck, hliníkové destičky 20 x 20 cm. Pro detekci bylo použito zhášení fluorescence pod UV lampou (254 nm).

Lineární pumpa:

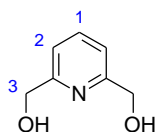
Pro syntézu makrocyclických ligandů byla použita jednonanálová lineární pumpa NE-300 (New Era Pump Systems, Inc., Farmingdale, NY, USA) a 20ml HSW Norm-Ject injekční stříkačky. Rychlost přídávku/infuze byla 1 nebo 0,01 ml/min.

3. PŘÍPRAVA SPOLEČNÝCH PREKURZORŮ

3.1. Příprava pyridin-2,6-dimethanolu

Reakce byla provedena podle modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹¹⁴ 2,6-bis(methoxykarbonyl)pyridin (15 g, 76,8 mmol) byl suspendován v THF (150 ml) a k roztoku byl pomalu přidán pevný NaBH₄ (15,54 g, 384 mmol). Směs byla 30 min refluxována, přičemž po 15 minutách došlo ke zdatnému zvýšení viskozity roztoku. Následně byl po kapkách za stálého varu přidán methanol (80 ml). Roztok byl míchán přes noc za pokojové teploty. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno na RVO, k izolovanému produktu byla přidána destilovaná voda (80 ml), několik kapek HCl (pH ≈ 1–2) a následně pevný NaOH (pH ≈ 10–11). Došlo ke vzniku bílé sraženiny, která byla po zahřátí rozpuštěna. Produkt byl následně extrahován chloroformem prostřednictvím kontinuální extrakce, která probíhala po dobu 24 h. Organická fáze byla odpařena na RVO a produkt byl izolován ve formě bílého prášku (m = 8,46 g; 79 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 59):

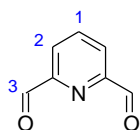


¹H NMR (400 MHz, CHCl₃): δ 7,71 (t, 1H, H1, ³J_{HH} = 7,8 Hz); 7,21 (d, 2H, H2, ³J_{HH} = 7,8 Hz); 4,79 (s, 4H, H3).

3.2. Příprava pyridin-2,6-dikarboxaldehydu

Pyridin-2,6-dikarboxaldehyd byl připraven podle modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹¹⁵ Pyridin-2,6-dimethanol (4,01 g, 31 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (100 ml) a roztok byl zahřát na teplotu 65 °C. Poté byl pomalu přidán MnO₂ (21,7 g, 250 mmol) a směs byla refluxována přes noc. MnO₂ byl odfiltrován (frita S4), filtrát byl zahřát na 65 °C a 1 h míchán se lžičkou aktivního uhlí. Uhlí bylo následně zfiltrováno (frita S4) a roztok byl odpařen na RVO. Produkt byl následně přečištěn pomocí sloupcové chromatografie na silikagelu s mobilní fází CH₂Cl₂, po odpaření rozpouštědla byl získán ve formě bílého prášku (m = 2,91 g; 68 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 60):

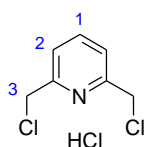


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10,14 (s, 2H, H3); 8,15 (d, 2H, H2, ³J_{HH} = 7,6 Hz); 8,06 (t, 1H, H1, ³J_{HH} = 7,6 Hz).

3.3. Příprava 2,6-bis(chlormethyl)pyridin hydrochloridu

2,6-bis(chlormethyl)pyridin byl připraven na základě modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹¹⁶ Thionylchlorid (40 ml, 551 mmol) byl zchlazen na 0 °C a v průběhu 1 h k němu byl přidán pyridin-2,6-dimethanol (20 g, 144 mmol). Roztok byl 2 h míchán za pokojové teploty, následně byl přidán diethylether (120 ml), což vedlo k okamžitému vzniku bílé sraženiny. Pevná látka byla zfiltrována (frita S4), promyta diethyletherem a vysušena v exsikátoru (m = 28,88 g; 94 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 61):

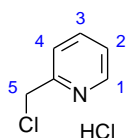


¹H NMR (400 MHz, dmso): δ 10,50 (br. s., 1H, HCl); 7,92 (t, 1H, H1, ³J_{HH} = 5,4 Hz); 7,54 (d, 2H, H2, ³J_{HH} = 5,4 Hz); 4,77 (s, 4H, H3).

3.4. Příprava 2-(chlormethyl)pyridin hydrochloridu

Reakce byla provedena obdobným postupem vzhledem k výše uvedenému (viz kapitola 0), pouze s výjimkou toho, že oba reaktanty, tj. 2-hydroxymethylpyridinu (10,89 g, 0,1 mol) a thionylchlorid (23,8 g, 0,2 mol), byly nejprve rozpuštěny v chloroformu a až poté smíchány. Výsledný produkt byl získán ve formě bílé pevné látky (15,23 g; 93 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 62):



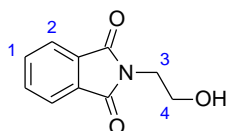
¹H NMR (400 MHz, dmso): δ 8,78 (d, 1H, H1, ³J_{HH} = 5,1 Hz); 8,36 (t, 1H, H3, ³J_{HH} = 7,2 Hz); 7,96 (d, 1H, H4, ³J_{HH} = 7,2 Hz); 7,80 (t, 1H, H2, ³J_{HH} = 5,1 Hz); 5,03 (s, 2H, H5).

4. PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L_{diEt}

4.1. Příprava *N*-(2-hydroxyethyl)ftalimidu

N-(2-hydroxyethyl)ftalimid byl připraven podle postupu uvedenému v literatuře.¹¹⁷ Reakce ethanolaminu (10,5 g, 172 mmol) s ftalanhydridem (25,0 g, 169 mmol) poskytla požadovaný produkt ve formě bílého prášku (23,29 g; 72 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 63):

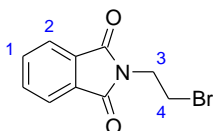


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,83 (m, 2H, H2); 7,70 (m, 2H, H1); 3,87 (m, 4H, H3-4); 2,67 (br. s., -OH).

4.2. Příprava *N*-(2-bromethyl)ftalimidu

Syntéza byla provedena pomocí postupu popsáno v literatuře.¹¹⁸ Na reakci byly použity 2-(2-hydroxyethyl)ftalimid (22,8 g, 90 mmol), koncentrovaná kyselina sírová (20 ml) a 48% vodný roztok kyseliny bromovodíkové (50 ml). Výsledný produkt byl izolován jako světle nažloutlá pevná látka (12,22 g, 40 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 64):

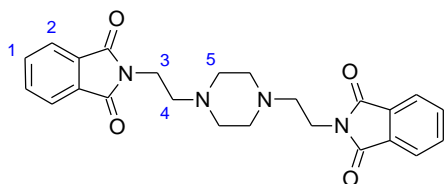


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,88 (m, 2H, H2); 7,75 (m, 2H, H1); 4,12 (t, 4H, H3, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz); 3,62 (t, 2H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz).

4.3. Příprava *N,N'*-bis(2-ftalimidoethyl)piperazinu

Reakce byla provedena na základě modifikovaného postupu popsáno v literatuře.¹¹⁹ Piperazin (2,5 g, 29 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (100 ml) a k roztoku byl přidán bezvodý K_2CO_3 (30 g, 217 mmol). *N*-(bromomethyl)ftalimid (14,75 g, 58 mmol) byl rozpuštěn v chloroformu (50 ml) a přikapán ke směsi K_2CO_3 s roztokem piperazinu. Směs byla přes noc refluxována. Následně byla odpařena na RVO, důkladně promyta vodou, produkt byl zfiltrován (frita S4) a poté rekrystalizován ze směsi horkého ethanolu a vody (1/1). Po zchlazení byla látka opět zfiltrována (frita S4), promyta diethyletherem (50 ml) a vysušena ve vakuovém exsikátoru. Produkt byl izolován ve formě bílé pevné látky (8,46 g; 67 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 65):

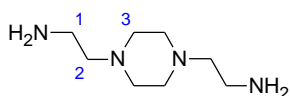


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,83 (m, 4H, H2); 7,71 (m, 4H, H1); 3,79 (t, 4H, H3, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz); 2,59 (t, 4H, H4, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz); 2,49 (br. s., 8H, H5).

4.4. Příprava *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu deproteční reakcí

Deproteční reakce byla provedena na základě modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹¹⁹ *N,N'*-bis(2-ftalimidoethyl)piperazin (4 g, 9,3 mmol) byl rozpuštěn v ethanolu (60 ml) a k roztoku bylo přidán chloroform (20 ml) a hydrazin monohydrát (11,58 g, 231 mmol). Směs byla 2 h refluxována za intenzivního míchání. Poté byl přidán chloroform (40 ml) a roztok byl míchán po dobu 30 min za pokojové teploty. Vzniklá bílá sraženina byla odfiltrována (frita S4), filtrát byl odpařen na RVO a látka byla opětovně rozpuštěna v chloroformu (40 ml), roztok byl zfiltrován (frita S4) a rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO. Produkt byl izolován ve formě žlutého oleje (1,27 g; 80 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 66):

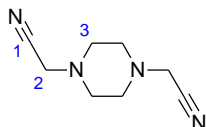


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): δ 2,52 (t, 4H, H1, $^3J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz); 2,21 (br. s., 8H, H3); 2,15 (t, 4H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz); 1,10 (br. s.; 4H, $-\text{NH}_2$).

4.5. Příprava *N,N'*-bis(kyanomethyl)piperazinu

N,N'-bis(kyanomethyl)piperazin byl připraven dle literatury.¹²⁰ Produkt byl získán ve formě průhledných jehlic (2,25 g; 45 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 67):



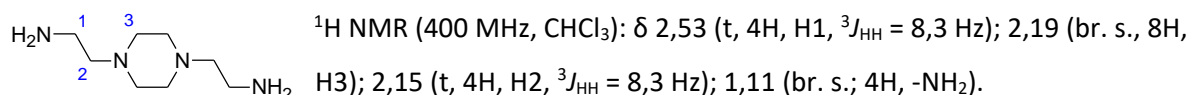
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): δ 3,52 (br. s., 4H, H2); 2,64 (br. s., 8H, H3).
 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CHCl_3): δ 114,37 (C1); 51,12 (C3); 45,76 (C2).

4.6. Příprava *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu redukční reakcí

Redukce byla provedena na základě modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹²¹ *N,N'*-bis(kyanomethyl)piperazin (1,35 g, 8,2 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (30 ml) a k roztoku byla přidána suspenze Raneyova niklu (1,35 g, slitina Ni+Al, 1/1) ve vodě (30 ml). Ke směsi byl přidán 8 M roztok NaOH (20 ml) a následně za chlazení ledem pevný NaBH_4 (1,87 g, 49 mmol). Roztok byl míchán

za pokojové teploty přes noc, poté byl Raneyův nikl odfiltrován přes papírovou suspenzi na fritě (S4), methanol byl odpařen na RVO a k odparku byl přidán roztok NaOH na úpravu pH>12. Následně byla provedena extrakce chloroformem (3x 20 ml), chloroform byl vysušen bezvodým Na₂SO₄ a odpařen na RVO. Produkt byl získán jako žlutý olej (1,28 g; 90 %).

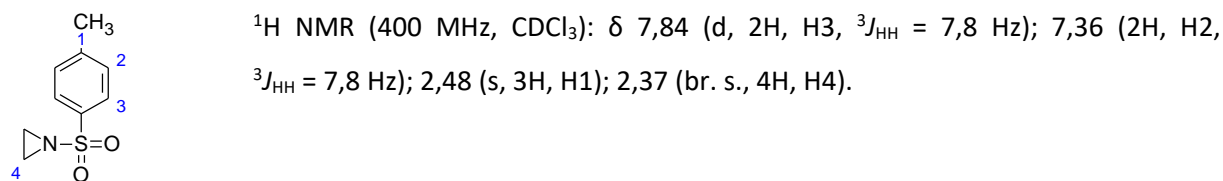
Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 66):



4.7. Příprava N-tosylaziridinu

N-tosylaziridin byl připraven dle postupu uvedeném v literatuře.¹²² Produkt byl izolován ve formě žlutého oleje, který po zchlazení v lednici ztuhl na pevnou bílou látku (24,35 g; 74 %).

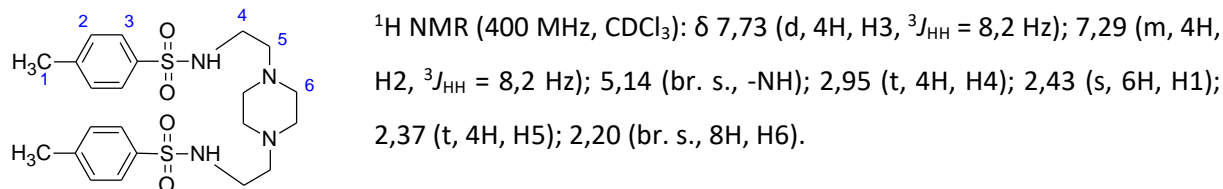
Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 69):



4.8. Příprava (TsEt)₂-piperazinu

Látka byla připravena podle modifikovaného postupu uvedeného v literatuře.¹²³ N-tosylaziridin (18,44 g, 93 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (100 ml) a k roztoku byl postupně přikapán roztok piperazinu (4,03 g, 47 mmol) v toluenu (50 ml). Roztok byl míchán 12 h za pokojové teploty, vzniklá sraženina byla následně zfiltrována (frita S4), promyta diethyletherem a vysušena ve vakuovém exsikátoru. Produkt byl získán jako bílý prášek (17,69 g; 79 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 70):

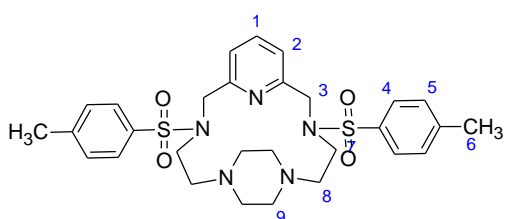


5. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L_{diEt}

5.1. Příprava Ts- L_{diEt} – 1. postup

Cyklizační reakce byla provedena na základě modifikovaného postupu publikovaného v literatuře.¹²⁴ (TsEt)₂-piperazin (2 g, 4,2 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (150 ml) a k roztoku byl přidán bezvodý K₂CO₃ (3,45 g, 25 mmol). 2,6-bis(chlormethyl)pyridin hydrochlorid (0,88 g, 4,2 mmol) byl suspendován v dichlormethanu (15 ml) a následně zneutralizován nadbytkem pevného NaHCO₃. Poté byla suspenze zfiltrována (frita S4), filtrát byl odpařen na RVO, odparek byl rozpuštěn v acetonitrilu (20 ml) a pomocí lineární pumpy za intenzivního míchání během 20 minut přikapán k prvnímu roztoku. Směs byla 24 h refluxována. Následně byl uhličitán odfiltrován (frita S4), filtrát byl opět odpařen na RVO, poté rozpuštěn ve vodě (50 ml) a prostřednictvím NaOH bylo upraveno pH (na pH≥12). Produkt byl získán po extrakci chloroformem (3x 30 ml) a jeho následném vysušení bezvodým Na₂SO₄ a odpaření na RVO v podobě hnědé kapaliny (m = 1,8 g, 74 %). Měření ¹H NMR a MS prokázalo, že se nejedná o chemické individuum a že požadovaný produkt je zastoupen minoritně.

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 71):



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,75–7,59 (m), 7,38–7,36 (m); 7,28–7,22 (m); 4,47–4,44 (m); 4,37 (br. s.); 3,26–3,17 (m); 2,94–2,93 (m); 2,46–2,04 (m).

MS(+): 584,32 [Ts- L_{diEt} +H]⁺; 606,29 [Ts- L_{diEt} +Na]⁺; 970,42; 1064,43; 1167,50.

5.2. Příprava Ts- L_{diEt} – 2. až 4. postup

Cyklizační reakce byly provedena totožným postupem jako v předchozím případě (viz kapitola 5.1),¹²⁴ se záměnou:

a) acetonitrilu za chloroform – produkt byl izolován ve formě béžového prášku (2,24 g, 92 %). TLC chromatografie (stacionární fáze: silikagel, mobilní fáze: chloroform/methanol, 1/1) a ¹H NMR spektroskopie nicméně prokázaly, že výchozí látky nezreagovaly.

b) acetonitrilu za směs chloroform/acetonitril (2/3) – produkt byl získán jako hnědý olej (1,15 g, 47 %). Kontrolní měření MS prokázalo, že se nejedná o chemické individuum a že požadovaný produkt je zastoupen pouze minimálně.

c) uhličitánu draselného za uhličitán vápenatý – produkt izolován jako béžový prášek (1,1 g, 45 %) se stejným výsledkem jako a).

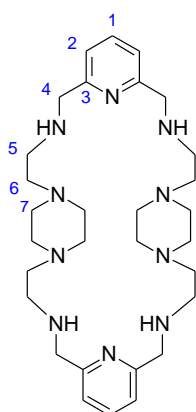
5.3. Příprava L_{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Mn²⁺ iontu

Pokusy o přípravu ligandu L_{diEt} na templátujícím manganatém,^{3,6,39} nikelnatém¹²¹ a měďnatém¹²⁵ iontu byly provedeny na základě modifikovaných postupů popsanych v literatuře. Stejně tak reakce využívající mikrovlnné záření.¹²⁶

5.3.1. PRVNÍ POSTUP: (aldehyd + MnCl₂·4H₂O) + amin v methanolu

Pyridin-2,6-dikarbaldehyd (0,92 g, 6,8 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (75 ml) a k roztoku byl přidán MnCl₂·4H₂O (1,34 g, 6,8 mmol). Následně byl pomocí lineární pumpy přikapán methanolickeý roztok 1,4-bis(aminoethyl)piperazinu (1,17 g, 6,8 mmol, 20 ml/ 20 min), kdy došlo ke vzniku sraženiny, která byla zfiltrována (frita S4). Roztok byl po filtraci 2 hodiny refluxován, poté zchlazen na teplotu 10 °C, následně byl přidán pevný NaBH₄ (1,1 g, 27 mmol) a reakce byla ponechána za laboratorní teploty přes noc. K roztoku byla přidána voda (50 ml) a methanol byl odpařen na RVO. Následně, po přidání pevného NaOH na úpravu pH ≥ 12, byla provedena extrakce chloroformem (3x 40 ml), roztok byl vysušen bezvodým MgSO₄ a rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO. Produkt byl získán ve formě pevné červené látky (0,91 g; 48 %), nicméně měření MS a ¹H NMR spekter prokázala, že se nejedná o chemické individuum a že produkt není majoritně zastoupen. Sraženina oddělená v průběhu reakce byla suspendována v methanolu a zpracována stejným způsobem jako zbylý roztok za vzniku béžového produktu (0,54 g; 29 %). Měření MS, ¹H NMR, ¹³C NMR a 2D spekter (gs-COSY, gs-HMBC, gs-HMQC) prokázala přítomnost dvojnásobně velkého makrocyklu L_{2(diEt)}.

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 72 a Obr. 73):



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,57 (t, 2H, H1, ³J_{HH} = 7,4 Hz); 7,10 (d, 4H, H2, ³J_{HH} = 7,4 Hz); 3,89 (s, 8H, H4); 2,75 (t, 8H, H5, ³J_{HH} = 5,9 Hz); 2,58 (t, 8H, H6, ³J_{HH} = 5,9 Hz); 2,53 (br. s., 16H, H7).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 159,01 (C3); 136,66 (C1); 120,75 (C2); 57,99 (C6); 54,91 (C4); 53,32 (C7); 45,84 (C5).

MS(+): 551,53 [L_{2(diEt)}+H]⁺; 573,44 [L_{2(diEt)}+Na]⁺.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-COSY (Obr. 74), gs-HMBC (Obr. 75), gs-HMQC (Obr. 76).

5.3.2. DRUHÝ POSTUP: ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + amin) + aldehyd v methanolu

V methanolu (50 ml) byl smíchán 1,4-bis(aminoethyl)piperazin (0,5 g, 2,9 mmol) s $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,57 g, 2,9 mmol), kdy došlo ke vzniku sraženiny. Následně byl pomocí lineární pumpy přikapán methanolický roztok pyridin-2,6-dikarbaldehydu (0,39 g, 2,9 mmol). Další zpracování probíhalo stejně jako v případě prvního postupu (kapitola 5.3.1). Produkt byl izolován ve formě hnědého oleje. Na základě analýzy MS spektra se však nejednalo o požadovaný produkt.

5.3.3. TŘETÍ POSTUP: (aldehyd + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) + amin v acetonitrilu

Totožný postup (vzhledem k prvnímu, kapitola 5.3.1) byl vyzkoušen se záměnou methanolu za acetonitril. Po přidání roztoku 1,4-bis(aminoethyl)piperazinu došlo ke vzniku sraženiny, která byla odfiltrována (frita S4) a zpracována samostatně totožným postupem. Měření MS neprokázalo přítomnost požadovaného produktu v ani jednom ze vzorků.

5.3.4. ČTVRTÝ POSTUP: (aldehyd + $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) + amin v metanolu

Reakce byla provedena postupem odpovídajícím postupu 1 (kapitola 5.3.1) se záměnou $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ za $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hodinu po smíchání všech reaktantů vznikla sraženina. Sraženina i roztok byly zpracovány postupem odpovídajícím výše popsanému. Měření MS neprokázalo přítomnost požadovaného produktu ani v jedné z frakcí.

5.3.5. PÁTÝ POSTUP: reakce využívající mikrovlnné záření

Pomocí lineární pumpy (20 ml/20 min) byl za pokojové teploty smíchán methanolický roztok 1,4-bis(aminoethyl)piperazinu (41 mg, 0,24 mmol) s roztokem pyridin-2,6-dikarbaldehydu (32 mg, 0,24 mmol) s $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47 mg, 0,24 mmol) v methanolu. Reakční směs byla umístěna na 30 min do mikrovlnného reaktoru ($t = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{grad}} = 3\text{ min}$, rotace: 600 RPM). V průběhu reakce vznikla sraženina, která byla následně zfiltrována. Roztok i sraženina byly zpracovány výše popsaným postupem (kapitola 5.3.1) a od výsledných produktů byla změřena MS spektra, která neprokázala přítomnost požadovaného produktu, detekovány byly pouze násobně velké cykly.

5.3.6. DALŠÍ POSTUPY: změna rychlosti přídavku a teploty reakce

Na následující reakce byly použity: pyridin-2,6-dikarbaldehyd (0,25 g, 1,8 mmol), 1,4-bis(aminoethyl)piperazin (0,31 g, 1,8 mmol), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,36 g, 1,8 mmol), methanol (50 ml). Přídavek byl prováděn pomocí lineární pumpy.

a) Byl smíchán methanolický roztok 1,4-bis(aminoethyl)piperazinu s $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a za refluxu byl přidán methanolický roztok pyridin-2,6-dikarbaldehydu (20 ml/ 20 min).

b) Reakce byla provedena stejně (ad a)) se změnou rychlosti přidavku: 20 ml/ 2 h.

c) 1,4-bis(aminoethyl)piperazin byl rozpuštěn v methanolu, smíchán s $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a roztok byl 2 h refluxován. Po zchlazení byl přidán methanolický roztok pyridin-2,6-dikarbaldehydu (20 ml/ 20 min).

Všechny reakce byly monitorovány pomocí MS, nicméně žádný pokus nebyl úspěšný.

5.4. Příprava L_{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Ni^{2+} iontu

5.4.1. PRVNÍ POSTUP: (aldehyd + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) + amin v methanolu

Cyklizace byla provedena na základě modifikovaného postupu popsaného v literatuře.³⁵ Pyridin-2,6-dikarbaldehyd (0,79 g, 5,9 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (100 ml) a k roztoku byl přidán $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,4 g, 5,9 mmol). Poté byl pomocí lineární pumpy přikapán roztok 1,4-bis(aminoethyl)piperazinu (1,02 g, 5,9 mmol) v methanolu (20 ml/ 20 min). Výsledný roztok byl 2 hodiny refluxován, následně byl zchlazen na 0 °C a byl přidán pevný NaBH_4 (0,89 g, 23,6 mmol). Směs byla míchána za pokojové teploty přes noc. Poté byla přidána destilovaná voda (100 ml), směs byla 1 hodinu míchána za pokojové teploty, následně byl methanol odpařen na RVO. K vodnému roztoku byl přidán pevný NaOH ($\text{pH} > 12$) a následně pevný KCN (3,85 g, 59,1 mmol). Po 1 hodině vaření pod zpětným chladičem byla provedena extrakce chloroformem (3x 40 ml), roztok byl vysušen bezvodým MgSO_4 , zfiltrován (frita S4) a odpařen na RVO za vzniku žlutého oleje (0,84 g, 52 %). Měření MS a ^1H NMR spekter však prokázalo přítomnost dvakrát, třikrát a čtyřikrát většího cyklu namísto požadovaného produktu.

5.4.2. DRUHÝ POSTUP: ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + amin) + aldehyd v methanolu

Syntéza byla provedena stejně jako reakce popsaná v kapitole 5.3.2, pouze se záměnou $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ za $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Po smíchání příslušného aminu s $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ došlo ke vzniku sraženiny. Reakční směs byla následně zpracována totožným postupem. Dle naměřených MS spekter nebyla syntéza úspěšná.

5.5. Příprava L_{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Cu^{2+} iontu

Následující reakce vychází z modifikovaného postupu popsaného v literatuře.¹²¹ Cyklizace a redukce vzniklé Schiffovy báze proběhla postupem totožným s reakcí uskutečněnou na Ni^{2+} templátujícím iontu s využitím pyridin-2,6-dikarbaldehydu (0,8 g, 5,9 mmol), 1,4-bis(aminoethyl)-

piperazinu (1,02 g, 5,9 mmol), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,01 g, 5,9 mmol) a NaBH_4 (1,35 g, 36 mmol). Demetalace byla uskutečněna pomocí $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,39 g, 18 mmol). Další zpracování probíhalo opět obdobně. Produkt byl izolován ve formě tmavě hnědého oleje (1,52 g, 93 %), MS i ^1H NMR spektra však prokázala přítomnost velkého množství vedlejších produktů reakce.

5.6. Příprava L_{diEt} cyklizačními reakcemi na templátujícím Fe^{2+} iontu

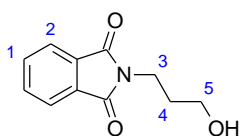
Reakce byla provedena totožným postupem jako cyklizace na templátujícím Mn^{2+} iontu (viz kapitola 5.3.1) s využitím pyridin-2,6-dikarbaldehydu (0,25 g, 1,85 mmol), 1,4-bis(aminoethyl)-piperazinu (0,32 g, 1,85 mmol), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,37 g, 1,85 mmol) a NaBH_4 (0,28 g, 7,4 mmol). Produkt byl získán ve formě hnědého oleje a dle měření MS spektra se jednalo o směs více vedlejších dále neidentifikovaných produktů.

6. PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L_{EtProp}

6.1. Příprava *N*-(3-hydroxypropyl)ftalimidu

N-(3-hydroxypropyl)ftalimid byl připraven totožným postupem jako výše uvedený 2-(2-hydroxyethyl)ftalimid.¹¹⁷ Produkt byl izolován ve formě bílé pevné látky (67,36 g, 97 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 77):

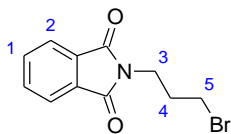


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,83 (m, 2H, H2); 7,72 (m, 2H, H1); 3,83 (m, 2H, H3); 3,61 (m, 2H, H5); 2,71 (br. s., -OH); 1,87 (qv, 2H, H4, ³J_{HH} = 7,1 Hz).

6.2. Příprava *N*-(3-brompropyl)ftalimidu

N-(3-brompropyl)ftalimid byl připraven obdobným postupem jako *N*-(2-bromethyl)ftalimid.¹¹⁸ Výsledný produkt byl získán jako žlutá pevná látka (24,46 g, 63 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 78):

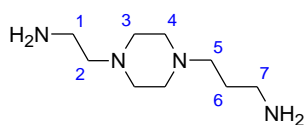


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,85 (m, 2H, H2); 7,74 (m, 2H, H1); 3,84 (t, 2H, H3, ³J_{HH} = 6,3 Hz); 3,42 (t, 2H, H5, ³J_{HH} = 6,3 Hz); 2,27 (qv, 2H, H4, ³J_{HH} = 7,2 Hz).

6.3. Příprava 1-(2-aminoethyl)-4-(3-aminopropyl)piperazinu

Příprava dané látky byla provedena prostřednictvím dvou modifikovaných reakcí popsaných v literatuře.^{3,119} 2-(aminoethyl)piperazin (5,16 g, 40 mmol) byl smíchán s ftalanhydridem (5,92 g, 40 mmol) a po dobu 15 min byl zahříván při teplotě 180 °C. Následně byla teplota snížena na 160 °C a byl přidán *N*-(3-brompropyl)ftalimid (10,72 g, 40 mmol). Směs byla při této teplotě míchána po dobu 30 min. Po zchlazení vznikla pevná látka, která byla rozdrčena a promyta ethanolem za vzniku světle béžového prášku. Ten byl následně suspendován ve směsi ethanol/chloroform (5/1, 150 ml) a poté byl přidán N₂H₄·H₂O (32 g, 640 mmol) a směs byla 2 h refluxována. Pro úplné vysrážení ftalhydrazidu byl přidán chloroform (100 ml), sraženina byla zfiltrována (frita S4), promyta malým množstvím chloroformu a filtrát byl vysušen bezvodým MgSO₄ a odpařen na RVO za vzniku žlutého olejovitého produktu (11,42 g, 66 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 79):

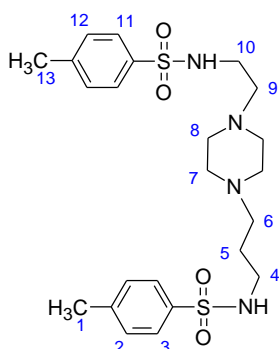


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): δ 2,77 (m, 4H, CH_2 -ramena); 2,49 (br. s., 8H, H3-4); 2,42 (m, 2H, CH_2 -rameno); 1,64 (qv, 2H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz), 1,37 (br. s., $-\text{NH}_2$).

6.4. Příprava *N,N'*-bis(4-methylbenzensulfonamid)-1-(2-aminoethyl)-4-(3-aminopropyl)piperazinu

Příprava látky byla provedena pomocí modifikované reakce popsané v literatuře.^{127,128} 1-(2-aminoethyl)-4-(3-aminopropyl)piperazin (0,77 g, 4,13 mmol) byl rozpuštěn ve vodném roztoku NaOH (0,1 M, 50 ml). *p*-Toluensulfonyl chlorid (1,58 g, 8,27 mmol) byl rozpuštěn v dichlormethanu (50 ml) a za chlazení pomalu přikapán k předchozímu roztoku. Reakční směs byla intenzivně míchána po dobu 15 h, vodná fáze byla poté dekantována, promyta dichlormethanem (2x 30 ml), organické fáze byly spojeny, vysušeny bezvodým MgSO_4 , následně byla provedena filtrace a rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO. Produkt byl získán ve formě žlutého oleje (1,48 g, 73 %).

Charakterizace (viz Přílohy 1: Obr. 80):



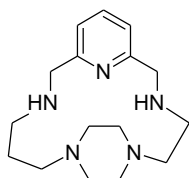
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): δ 7,75 (d, 2H, H11, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz); 7,70 (d, 2H, H3, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz); 7,30 (d, 2H, H12, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 7,28 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 5,18 (br. s., $-\text{NH}-$); 3,02–2,97 (m, 4H, H4+H10); 2,44 (s, 3H, H13); 2,43 (s, 3H, H1); 2,41–2,31 (m, 12H, H6+H7+H8+H9); 1,61 (qv, 2H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 11,2$ Hz).

MS(+): 495,33 [L+H⁺]; 517,30 [L+Na]⁺.

7. PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{EtProp}

Syntéza L_{EtProp} byla provedena obdobně vzhledem k prvnímu postupu popsanému u L_{diEt} (viz kapitola 5.3.1).³ Na reakci byly použity: 4-(2-aminoethyl)-1-piperazinpropanamin (1,42 g, 7,6 mmol), pyridin-2,6-dikarbaldehyd (1,03 g, 7,6 mmol), MnCl₂·4H₂O (1,5 g, 7,6 mmol), NaBH₄ (1,15 g, 30,4 mmol) a methanol (100 ml). V průběhu přidavku 4-(2-aminoethyl)-1-piperazinpropanaminu k roztoku pyridin-2,6-dikarbaldehydu nedocházelo ke vzniku sraženiny. Produkt byl izolován jako hnědý hustý olej (2,0 g, 84 %) – dle MS se jednalo o směs více látek. Následně byla provedena chromatografie na silikagelu s gradientovou elucí. Jako mobilní fáze byla použita soustava ethanol / 25 % roztok NH₄OH (v poměrech 20/1, 10/1, 5/1, 1/1 – po 50 ml). Produkt byl izolován jako pevná hnědá látka (57 mg, 2 %), kdy MS spektrum obsahovalo pouze signál odpovídající L_{EtProp}, nicméně měření ¹H NMR prokázalo, že se nejedná o chemické individuum.

Charakterizace:

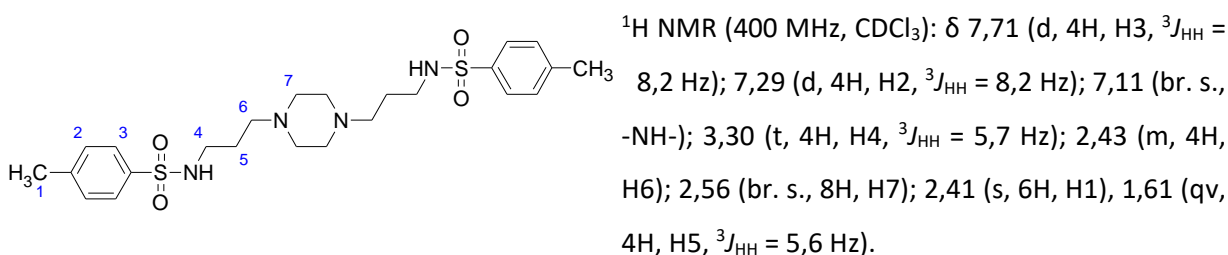


MS(+): 290,26 [L_{EtProp}+H]⁺.

8. PŘÍPRAVA PREKURZORŮ PRO L_{diProp} – příprava $(TsProp)_2$ -piperazinu

Ochránění pomocí tosylových skupin výchozího 1,4-bis(aminopropyl)piperazinu bylo provedeno na základě modifikovaného postupu uvedeného v literatuře analogicky k předchozímu (viz kapitola 6.4).¹²⁸ 1,4-bis(aminopropyl)piperazin (1,42 g, 7,1 mmol) byl rozpuštěn v 1,8M vodném roztoku NaOH (50 ml). p-Toluensulfonylchlorid (2,71 g, 14,2 mmol) byl rozpuštěn v CH_2Cl_2 (50 ml) a za chlazení (4 °C) a intenzivního míchání pomalu přikapán k předchozímu roztoku. Směs byla míchána za laboratorní teploty přes noc, kdy došlo ke vzniku bílé sraženiny. Ta byla zfiltrována (frita S4) a vysušena v exsíkátoru (1,70 g; 47 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 81)

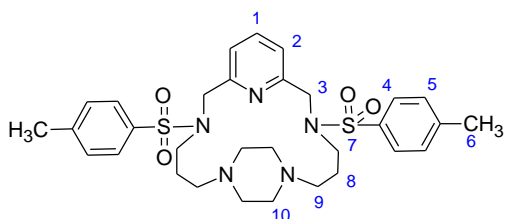


9. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L_{diProp}

9.1. Příprava Ts- L_{diProp}

Na přípravu Ts- L_{diProp} byl použit obdobný postup jako v případě Ts- L_{diEt} .¹²⁴ Produkt byl izolován jako bílá pevná látka (0,83 g; 94 %), nicméně hmotnostní spektrometrie a ^1H NMR spektrometrie prokázaly, že se nejedná o chemické individuum.

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 83)

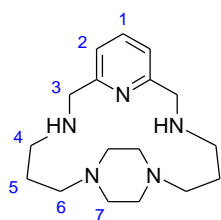


MS(+): 612,41 [Ts- $L_{diProp}+H$]⁺; 634,52 [Ts- $L_{diProp}+Na$]⁺;
694,36; 696,38.

9.2. Příprava L_{diProp} cyklizační reakcí na templátujícím Mn^{2+} iontu

Příprava L_{diProp} byla provedena obdobně jako syntéza výše uvedeného L_{diEt} (viz kapitola 5.3.1).^{6,39} (Pozn.: v průběhu reakce nevznikala na rozdíl od L_{diEt} sraženina, zpracování bylo tedy provedeno v jednom kroku.) Produkt byl izolován jako červený olej, který po zchlazení ztuhl na pevnou látku. Ta byla následně přečištěna prostřednictvím sloupcové chromatografie na silikagelu s gradientovou elucí. Jako mobilní fáze byla použita směs ethanol / 25% vodný roztok NH_4OH v poměrech: 20/1, 10/1, 5/1, 1/1 (po 50 ml). Po odpaření rozpouštědla byl produkt izolován jako bílá pevná látka (1,71 g, 76 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 84 a Obr. 85)



^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,75 (t, 1H, H1, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz); 7,11 (d, 2H, H2, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz); 3,78 (s, 4H, H4); 3,14 (br. s., -NH); 2,78 (t, 4H, H5, $^3J_{HH} = 5,5$ Hz); 4,21 (t, 4H, H7, $^3J_{HH} = 5,5$ Hz); 2,54 (br. s., 8H, H8); 1,70 (qv, 4H, H6, $^3J_{HH} = 11,1$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 158,78 (C3); 136,91 (C1); 121,29 (C2); 57,34 (C7); 55,45 (C4); 51,90 (C8); 50,57 (C5); 25,22 (C6).

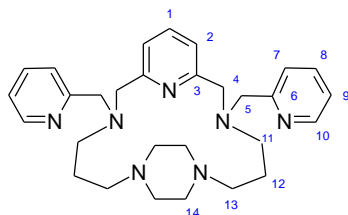
MS m/z (+): 304,32 [$L_{diProp}+H$]⁺; 326,30 [$L_{diProp}+Na$]⁺.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-HMBC (Obr. 86), gs-HMQC (Obr. 87).

10. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$

2-(chlormethyl)pyridin hydrochlorid (0,45 g, 2,74 mmol) byl suspendován v dichlormethanu (50 ml) a následně byl zneutralizován nadbytkem NaHCO_3 . Směs byla zfiltrována (frita S4) a filtrát byl odpařen na RVO za vzniku červeného oleje (0,33 g, 95 %). L_{diProp} (0,30 g, 0,99 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém acetonitrilu (50 ml), k roztoku byl přidán bezvodý K_2CO_3 (1,37 g, 9,89 mmol). K suspenzi byl pomocí lineární pumpy přikapán roztok 2-(chlormethyl)pyridinu v acetonitrilu (0,25 g, 1,98 mmol, 20 ml / 20 min). Výsledná směs byla refluxována přes noc, následně byl K_2CO_3 odfiltrován (frita S4) a filtrát byl odpařen na RVO za vzniku pevné červenohnědé látky (0,44 g, 92 %). Následně byla provedena sloupcová chromatografie na silikagelu. Jako mobilní fáze byla zvolena soustava ethanol / 25 % roztok amoniaku v poměru 5/2. Po odpaření rozpouštědla na RVO byl produkt izolován ve formě béžového prášku, který byl následně rozpuštěn ve vodě a extrahován do chloroformu (3x 20 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým MgSO_4 a odpařena na RVO za vzniku lehce nažloutlé pevné látky (0,32 g, 67 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 88 a Obr. 89)



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,55 (d, 2H, H10, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz); 7,71 – 7,60 (m, 5H, H1+H7+H9); 7,40 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz); 7,18 (d, 2H, H8, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz); 3,93 (s, 4H, H5); 3,75 (s, 4H, H4); 2,71 (t, 4H, H11); 2,51 (t, 4H, H13, $^3J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz); 2,29 (s, 8H, H14); 1,64 (m, 4H, H12).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 159,91 (C6); 159,45 (C3); 149,06 (C10); 136,47+136,45 (C1+C9); 122,93 (C7); 122,03 (C8); 121,49 (C2); 61,22 (C5); 60,26 (C4); 52,85 (C13); 51,62 (C11); 50,57 (C14); 22,76 (C12).

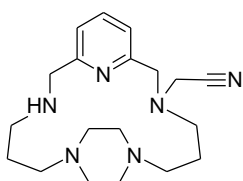
$\text{MS}(+)$: 486,44 [$\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}+\text{H}$] $^+$; 508,39 [$\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}+\text{Na}$] $^+$.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-COSY (Obr. 90), gs-HMBC (Obr. 91), gs-HMQC (Obr. 92).

11. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU (NH₂et)₂-L_{diProp}

11.1. Příprava (CNCH₂)₂-L_{diProp} v bezvodém ethanolu

L_{diProp} (200 mg, 0,659 mmol) byl rozpuštěn v bezvodém ethanolu (20 ml), k roztoku byl přidán bezvodý K₂CO₃ (910 mg, 6,59 mmol) a poté byl pomocí lineární pumpy během 10 minut přikapán roztok chloracetonitrilu (300 mg, 3,95 mmol) v bezvodém ethanolu (10 ml). Reakční směs byla nejprve míchána 2 hodiny za laboratorní teploty. Po této době bylo provedeno kontrolní měření MS, které ukazovalo na přítomnost nezreagovaného výchozího L_{diProp} bez signálu požadovaného produktu. Následně byl roztok refluxován a průběh reakce byl monitorován pomocí MS po 2, 6, 24 a 48 hodinách. Dle měření docházelo ke vzniku pouze jednou substituovaného ligandu ((CNCH₂)-L_{diProp}, viz struktura níže) a substituce do druhého stupně nebyla úspěšná.

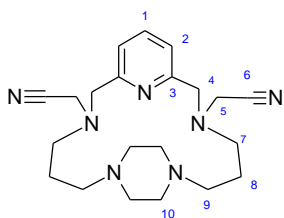


MS(+): 304,40 [L_{diProp}+H]⁺; 326,36 [L_{diProp}+Na]⁺; 342,33 [(CNCH₂)-L_{diProp}+H]⁺.

11.2. Příprava (CNCH₂)₂-L_{diProp} v acetonitrilu

L_{diProp} (0,96 g, 3,15 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (120 ml) a k roztoku byl přidán bezvodý K₂CO₃ (4,35 g, 31,5 mmol). K suspenzi byl za intenzivního míchání přidán roztok chloracetonitrilu (0,59 g, 7,87 mmol) v acetonitrilu (20 ml). Směs byla následně 1 h refluxována a poté míchána přes noc za laboratorní teploty, K₂CO₃ byl odfiltrován (frita S4) a rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO. Následně byla látka rozpuštěna ve vodném roztoku NaOH (5M, 50 ml) a extrahována chloroformem (3x 30 ml). Po přesušení bezvodým MgSO₄ a odpaření chloroformu na RVO byl produkt získán ve formě hnědočervené pevné látky (1,06 g, 88 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 93 a Obr. 94)



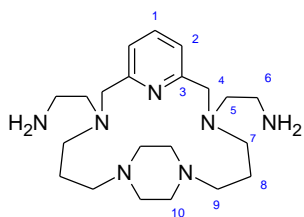
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,68 (t, 1H, H1, ³J_{HH} = 8,7 Hz); 7,39 (d, 2H, H2, ³J_{HH} = 8,7 Hz); 3,86 (s, 4H, H5); 3,73 (s, 4H, H4); 2,65 (t, 4H, H7); 2,51 (t, 4H, H9); 2,18 (br. s., 8H, H10); 1,57 (m, 4H, H8).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157,97 (C3); 136,73 (C1); 122,42 (C2); 115,55 (C6); 61,38 (C4); 52,37 (C9); 50,72 (C10); 50,37 (C7); 43,48 (C5); 24,43 (C8).

11.3. Příprava (NH₂et)₂-L_{diProp}

(CNme)₂-L_{diProp} (1 g, 2,62 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (50 ml) a k roztoku byla přidána suspenze Raneyova niklu (2 g, slitina Ni+Al, 1/1) ve vodě (30 ml). Směs byla ochlazená na 10 °C a za stálého chlazení byl přidán NaBH₄ (0,59 g, 15,72 mmol) v roztoku NaOH (8 M, 20 ml). Směs byla míchána přes noc za pokojové teploty. Následně byla provedena filtrace, methanol byl odpařen na RVO a ke zbylému roztoku byl přidán pevný NaOH na úpravu pH>12. Poté následovala extrakce do chloroformu (3x 20 ml), organická fáze byla vysušena bezvodým MgSO₄ a odpařena. Následně byla provedena sloupcová chromatografie na silikagelu s gradientovou elucí: ethanol / 25% vodný roztok NH₄OH (10/1, 5/1, 1/1). Po izolaci frakce obsahující požadovaný produkt a odpaření rozpouštědla byl produkt izolován jako béžová pevná látka (0,72 g, 71 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 95 a Obr. 96)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,56 (t, 1H, H1, ³J_{HH} = 7,4 Hz); 7,30 (d, 2H, H2, ³J_{HH} = 7,4 Hz); 3,65 (s, 4H, H4); 2,78 (t, 4H, H6, ³J_{HH} = 5,5 Hz); 2,61 (t, 4H, H5, ³J_{HH} = 5,5 Hz); 2,53 (t, 4H, H7, ³J_{HH} = 5,4 Hz); 2,37 (t, 4H, H9, ³J_{HH} = 5,4 Hz); 2,12 (br. s., 8H, H10); 1,47 (m, 4H, H8).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 159,77 (C3); 136,47 (C1); 121,15 (C2); 60,09 (C4); 57,54 (C5); 53,07 (C9); 51,98 (C7); 50,98 (C10); 39,71 (C6); 23,04 (C8).

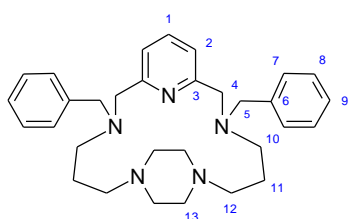
MS(+): 390,43 [(NH₂et)₂-L_{diProp}+H]⁺; 412,39 [(NH₂et)₂-L_{diProp}+Na]⁺.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-COSY (Obr. 97), gs-HMBC (Obr. 98), gs-HMQC (Obr. 99).

12. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$

Ligand L_{diProp} (1,03 g, 3,39 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (80 ml) a k roztoku byl přidán bezvodý K_2CO_3 (4,7 g, 33,9 mmol). Za intenzivního míchání byl pomalu přikapán roztok benzylbromidu (1,16 g, 3,39 mmol) v acetonitrilu (20 ml). Směs byla míchána za pokojové teploty po dobu 10 minut, následně byl uhlíčen zfiltrován (frita S4) a filtrát byl hodinu ponechán na vzduchu, kdy došlo ke vzniku sraženiny. Ta byla odfiltrována (frita S4), rozpuštěna v chloroformu (50 ml) a 3x extrahovaná destilovanou vodou (3x 30 ml). Po přesušení rozpouštědla bezvodým MgSO_4 a odpaření na RVO byl produkt izolován ve formě bílé pevné látky (0,75 g, 46 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 100 a Obr. 101)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,59 (t, 1H, H1, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 7,41 (d, 4H, H7, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz); 7,35 (t, 4H, H8, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz); 7,29 (m, 2H, H2); 7,27 (m, 2H, H9); 3,76 (s, 4H, H5); 3,68 (s, 4H, H4); 2,72 (m, 4H, H10); 2,69 (m, 4H, H12); 2,55 (br. s., 8H, H13); 1,72 (m, 4H, H11).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 159,33 (C3); 138,99 (C6); 136,49 (C1); 129,02 (C7); 128,40 (C8); 127,30 (C9); 122,05 (C2); 60,05 (C4); 59,53 (C5); 52,54 (C12); 51,16 (C10); 49,49 (C13); 22,42 (C11).

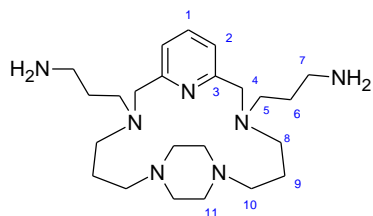
MS(+): 484,37 [$\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}\text{+H}$] $^+$; 506,28 [$\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}\text{+Na}$] $^+$.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-COSY (Obr. 102), gs-HMBC (Obr. 103), gs-HMQC (Obr. 104).

13. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$

Ligand L_{diProp} (1,13 g, 3,71 mmol) byl rozpuštěn v acetonitrilu (50 ml) a k roztoku byl přidán bezvodý K_2CO_3 (5,13 g, 37,14 mmol). *N*-(3-brompropyl)ftalimid (1,99 g, 7,43 mmol) byl rovněž rozpuštěn v acetonitrilu (50 ml) a tento roztok byl následně pomalu přikapán k předchozí směsi. Suspenze byla míchána 24 h za pokojové teploty. Následně byla provedena filtrace (frita S4), rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO a získaný produkt byl poté rozpuštěn v chloroformu (30 ml) a extrahován vodným roztokem NaOH (30 ml, 8 M) a destilovanou vodou (2x 30 ml). Po oddělení organické fáze bylo provedeno měření MS spektra, které potvrdilo přítomnost požadovaného meziprojektu. K roztoku byl následně přidán ethanol (80 ml) a za intenzivního míchání pomalu přikapán $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Roztok byl 3 h refluxován, kdy došlo ke vzniku bílé sraženiny. Ta byla odfiltrována (frita S4) a filtrát byl odpařen na RVO. Po rozpuštění získaného produktu v chloroformu došlo opět ke vzniku sraženiny a celý proces byl opakován. Protože získaný produkt obsahoval značné množství nečistot, bylo provedeno přečištění pomocí sloupcové chromatografie na silikagelu s gradientovou elucí. Mobilní fází byla směs ethanol / 25 % roztok NH_4OH v poměrech 10/1 (80 ml), 5/1 (80 ml), 1/1 (100 ml). Po izolaci příslušné frakce byl roztok odpařen na RVO a produkt rozpuštěn v chloroformu (30 ml) a extrahován destilovanou vodou (3x 20 ml). Následně byla organická fáze přesušena bezvodým MgSO_4 a filtrát byl odpařen na RVO za vzniku světle žlutého viskózního oleje (0,56 g, 36 %).

Charakterizace: (viz Přílohy 1: Obr. 105 a Obr. 106)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7,62 (t, 1H, H1, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz); 7,39 (d, 4H, H2, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz); 3,71 (s, 4H, H4); 2,85 (t, 4H, H7, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz); 2,66 (t, 4H, H5, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz); 2,57 (t, 4H, H8, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz); 2,44 (t, 4H, H10, $^3J_{\text{HH}} = 5,1$ Hz); 2,19 (br. s., 8H, H11); 1,72 (qv, 4H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz); 1,53 (m, 4H, H9).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 159,93 (C3); 136,42 (H1); 121,20 (H2); 60,24 (H4); 53,04 (H10); 52,62 (H5); 51,62 (H8); 51,11 (H11); 40,72 (H7); 31,56 (H6); 23,08 (H9).

MS(+): 418,45 $[(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}+\text{H}]^+$.

Další charakterizace viz Přílohy 1: gs-COSY (Obr. 107), gs-HMBC (Obr. 108), gs-HMQC (Obr. 109).

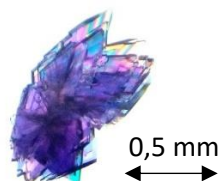
14. PŘÍPRAVA KOMPLEXŮ

14.1. Příprava komplexů ligandu L_{2(diEt)}

Příslušná sůl (viz Tabulka 1) byla rozpuštěn ve směsi 0,5 ml methanolu a 0,5 ml acetonitrilu a totéž bylo provedeno s ligandem L_{2(diEt)}. Poté byly roztoky smíchány a následně umístěny do vialky a při teplotě 7 °C docházelo k pomalé difuzi par diethyletheru do roztoku. (V případě železnatých komplexů byla reakce prováděna v inertní dusíkové atmosféře pomocí práce se septy.) Po 3 týdnech byly izolovány krystaly nikelnatého komplexu, které byly poté rekrystalizovány z acetonitrilu, a navíc byla přidána kapka DMF. U ostatních látek nebyla krystalizace úspěšná.

Tabulka 1: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů ligandu L_{2(diEt)}. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand L _{diProp}		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výtěžnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	53	0,146	40	0,073	x	x
MnCl ₂ ·6H ₂ O	38	0,163	45	0,082	x	x
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	53	0,146	40	0,073	x	x
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	40	0,109	30	0,054	x	x
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	66	0,182	50	0,091	fialová	24 (20 %)
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O + Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	26	0,073	40	0,073	x	x
DyCl ₃ ·6H ₂ O	21	0,056	28	0,056	x	x



Obr. 25: Fotografie krystalů připraveného komplexu [Ni₂L_{2(diEt)}(DMF)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₄ (pozn. měřítko je orientační).

Charakterizace komplexu [Ni₂L_{2(diEt)}(DMF)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₄

MS m/z (+): 332,44 [Ni(L_{2(diEt)}-H)]⁺; 765,43 [Ni₂(L_{2(diEt)}(ClO₄)-2H)]⁺; 865,42 [Ni₂(L_{2(diEt)}(ClO₄)₂-H)]⁺; 965,35 [Ni₂(L_{2(diEt)}(ClO₄)₃)]⁺, vypočítáno: 332,25; 765,13; 865,33; 965,31; C₄₀H₇₀N₁₄Ni₂Cl₄O₁₈, Mr = 1294,26, nalezeno (vypočítáno): C 35,11 (35,67); H 5,46 (5,32); N 13,75 (13,87); IR (ATR, cm⁻¹): 3308 [ν(N-H)]; 1650, 1435 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1071, 620 [ν(ClO₄⁻)].

14.2. Příprava komplexů ligandu L_{EtProp}

Ni(ClO₄)₂·6H₂O (72 mg, 0,197 mmol) byl rozpuštěn ve 2 ml methanolu, totéž bylo provedeno s ekvivalentním množstvím ligandu L_{EtProp} (57 mg, 0,197 mmol). Následně byly látky pomalu smíchány a výsledný roztok byl umístěn do vialky a ponechán difuzi par diethyletheru při teplotě 7 °C. Po dvou týdnech byly izolovány krystaly, které byly třikrát rekrystalizovány ze směsi methanol / acetonitril (1/1) a opět ponechány difuzi par diethyletheru při 7 °C.



Obr. 26: Fotografie připraveného nikelnatého komplexu (pozn. měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexu [NiL_{EtProp}(CH₃OH)(ClO₄)]ClO₄

MS m/z (+): 346,20 [Ni(L_{EtProp}-H)]⁺; 446,11 [NiL_{EtProp}(ClO₄)]⁺, vypočítáno: 346,15; 446,11, C₁₇H₃₁N₅NiCl₂O₉, Mr = 579,05.

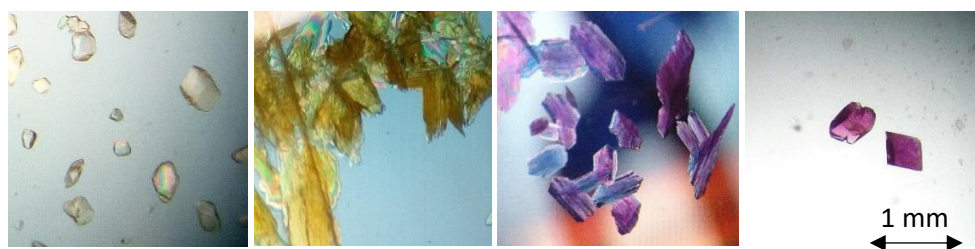
14.3. Příprava komplexů ligandu L_{diProp}

Pro přípravu komplexů L_{diProp} s přechodnými kovy (Mn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II)) byl použit tentýž postup přičemž v případě Fe(II) a Co(II) komplexů byla syntéza provedena v inertní dusíkové atmosféře prostřednictvím práce se septy. Sůl příslušného kovu byla rozpuštěna ve 2 ml methanolu, totéž bylo provedeno s odpovídajícím množstvím ligandu L_{diProp} (viz Tabulka 2). Následně byl za intenzivního míchání roztok soli kovu pomalu přikapán k roztoku ligandu. Došlo ke vzniku sraženiny (s výjimkou manganatého komplexu), kterou nebylo možné rozpustit ani za zvýšené teploty. Sraženina byla zfiltrována a rozpuštěna ve 4 ml acetonitrilu. Roztok byl umístěn do vialky a při teplotě 7 °C docházelo k difuzi par diethyletheru. Po týdnu byly izolovány krystaly.

Tabulka 2: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand L _{diProp}		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výťažnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	61,1	0,169	51,2	0,169	žlutá	60 (64 %)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	50,2	0,138	42,0	0,138	žlutá	32 (39 %)
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	57,4	0,157	47,6	0,157	fialová	78 (83 %)
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	66,2	0,181	54,9	0,181	fialová	39 (38 %)

Pro ilustraci jsou rovněž přiloženy fotografie komplexů z mikroskopu:



Obr. 27: Fotografie připravených komplexů, zleva: [MnL_{diProp}(ClO₄)₂], [FeL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂, [CoL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂, a [NiL_{diProp}](ClO₄)₂ (pozn. různé zbarvení krystalů u kobaltnatého komplexu je způsobeno polarizačním filtrem mikroskopu, měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexů ligandu L_{diProp}

[MnL_{diProp}(ClO₄)₂]

MS m/z (+): 304,30 [L_{diProp}+H]⁺; 457,20 [MnL_{diProp}(ClO₄)⁺]; vypočítáno: 304,25; 457,13; C₁₇H₂₉N₅MnCl₂O₈, M_r = 557,29, nalezeno (vypočítáno): C 36,47 (36,64); H 5,06 (5,25); N 12,14 (12,57); IR (ATR, cm⁻¹): 3307 [ν(N-H)]; 1604, 1579, 1432 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1043, 1107, 616 [ν(ClO₄⁻)].

[FeL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂·1/2CH₃CN

MS m/z (+): 304,33 [L_{diProp}+H]⁺; 356,22 [Fe(L_{diProp}-H)]⁺; 458,09 [FeL_{diProp}(ClO₄)⁺]; vypočítáno: 304,25; 356,17; 458,13; C₁₉H₃₂N₆FeCl₂O₈, M_r = 599,25, nalezeno (vypočítáno): C 37,90 (38,08); H 5,25 (5,38); N 13,44 (14,02); IR (ATR, cm⁻¹): 3295 [ν(N-H)]; 1610, 1582, 1442 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1073, 619 [ν(ClO₄⁻)].

[CoL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂·1/2CH₃CN

MS m/z (+): 304,33 [L_{diProp}+H]⁺; 361,13 [Co(L_{diProp}-H)]⁺; 461,22 [CoL_{diProp}(ClO₄)⁺]; vypočítáno: 304,25; 361,17; 461,12; C₁₉H₃₂N₆CoCl₂O₈, M_r = 602,33, nalezeno (vypočítáno): C 37,97 (37,89); H 5,27 (5,35); N 13,80 (13,95); IR (ATR, cm⁻¹): 3283 [ν(N-H)]; 1610, 1586, 1446 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1076, 620 [ν(ClO₄⁻)].

[NiL_{diProp}](ClO₄)₂

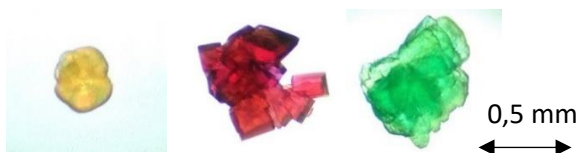
MS m/z (+): 304,33 ([L_{diProp}+H]⁺), 360,19 ([Ni(L_{diProp}-H)]⁺), 460,16 [NiL_{diProp}(ClO₄)⁺]; vypočítáno: 304,25; 360,17; 460,13; C₁₇H₂₉N₅NiCl₂O₈, M_r = 561,04, nalezeno (vypočítáno): C 36,70 (36,39); H 5,18 (5,21); N 12,51 (12,48); IR (ATR, cm⁻¹): 3287 [ν(N-H)]; 1613, 1580, 1448 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1075, 620 [ν(ClO₄⁻)].

14.4. Příprava komplexů ligandu py₂-L_{diProp}

Příprava komplexů ligandu py₂-L_{diProp} byla provedena analogicky ke komplexům L_{diProp}, pouze acetonitril byl zaměněn za směs acetonitrilu s methanolem (1/1). Navážky jsou uvedeny níže.

Tabulka 3: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand py ₂ -L _{diProp}		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výťažnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	100	0,276	134	0,276	žlutá	63 (31 %)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	50	0,138	67	0,138	x	x
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	100	0,273	133	0,273	růžová	30 (15 %)
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	100	0,273	133	0,273	zelená	22 (11 %)



Obr. 28: Fotografie připraveného [Mn(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂, [Co(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂ a [Ni(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂ komplexu (pozn. měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexů ligandu py₂-L_{diProp}

[Mn(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂

MS m/z (+): 486,42 [py₂-L_{diProp}+H]⁺; 575,32 [Mn(py₂-L_{diProp}+Cl)]⁺; 639,32 [Mn(py₂-L_{diProp}+ClO₄)]⁺; vypočítáno: 486,33; 575,23; 639,21; C₂₉H₃₉N₇MnCl₂O₈, M_r = 739,51, nalezeno (vypočítáno): C 46,86 (47,10); H 5,25 (5,32); N 13,52 (13,26); IR (ATR, cm⁻¹): 1603, 1585, 1442, [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1076, 620 [ν(ClO₄⁻)].

[Co(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂

MS m/z (+): 543,27 [Co(py₂-L_{diProp}-H)]⁺; 579,31 [Co(py₂-L_{diProp}+Cl)]⁺; 643,29 [Co(py₂-L_{diProp}+ClO₄)]⁺; vypočítáno: 543,25; 579,23; 643,21; C₂₉H₃₉N₇CoCl₂O₈, M_r = 743,50, nalezeno (vypočítáno): C 46,26 (46,55); H 5,20 (5,29); N 13,06 (13,19); IR (ATR, cm⁻¹): 1608, 1474, 1444, [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1076, 621 [ν(ClO₄⁻)].

[Ni(py₂-L_{diProp})](ClO₄)₂

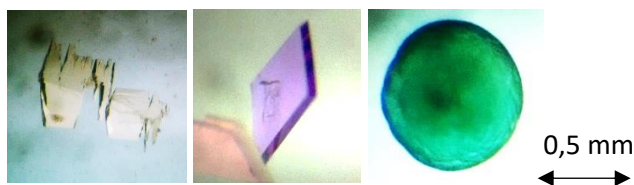
MS m/z (+): 542,23 [Ni(py₂-L_{diProp}-H)]⁺; 578,37 [Ni(py₂-L_{diProp}+Cl)]⁺; 642,33 [Ni(py₂-L_{diProp}+ClO₄)]⁺; vypočítáno: 542,25; 578,23; 642,21; C₂₉H₃₉N₇NiCl₂O₈, M_r = 743,26, nalezeno (vypočítáno): C 47,21 (46,86); H 5,21 (5,29); N 13,89 (13,19); IR (ATR, cm⁻¹): 1607, 1582, 1439 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1078, 620 [ν(ClO₄⁻)].

14.5. Příprava komplexů ligandu (NH₂et)₂-L_{di}Prop

Příprava komplexů ligandu (NH₂et)₂-L_{di}Prop byla provedena analogicky ke komplexům py₂-L_{di}Prop. Navážky jednotlivých látek uvádí Tabulka 4 níže.

Tabulka 4: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand (NH ₂ et) ₂ -L _{di} Prop		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výtěžnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	46	0,128	50	0,128	žlutá	22 (27 %)
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	50	0,137	53	0,137	x	x
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	53	0,144	56	0,144	fialová	36 (39 %)
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	46	0,126	49	0,126	zelená	11 (13 %)



Obr. 29: Fotografie připraveného, [Mn((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂, [Co((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂ a [Ni((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂ komplexu (pozn. měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexů ligandu (NH₂et)₂-L_{di}Prop

[Mn((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂

MS m/z (+): 479,27 [Mn((NH₂et)₂-L_{di}Prop)+Cl]⁺; 543,25 [Mn((NH₂et)₂-L_{di}Prop)+ClO₄]⁺; vypočítáno: 479,23; 543,21; C₂₁H₃₉N₇MnCl₂O₈, M_r = 643,42, nalezeno (vypočítáno): C 39,02 (39,20); H 6,10 (6,11); N 14,77 (15,24); IR (ATR, cm⁻¹): 3319 [ν(N-H)]; 1604, 1581, 1456 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1069, 620 [ν(ClO₄⁻)].

[Co((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂

MS m/z (+): 447,27 [Co((NH₂et)₂-L_{di}Prop)-H]⁺; 547,19 [Co((NH₂et)₂-L_{di}Prop)+ClO₄]⁺; vypočítáno: 447,23; 547,21; C₂₁H₃₉N₇CoCl₂O₈, M_r = 647,42, nalezeno (vypočítáno): C 39,24 (38,96); H 6,05 (6,07); N 14,55 (15,14); IR (ATR, cm⁻¹): 3333 [ν(N-H)]; 1612, 1576, 1461, [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1071, 620 [ν(ClO₄⁻)].

[Ni((NH₂et)₂-L_{di}Prop)](ClO₄)₂

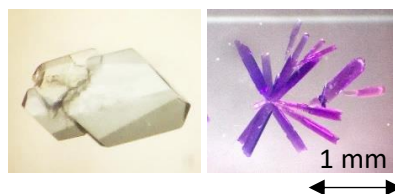
MS m/z (+): 446,26 [Ni((NH₂et)₂-L_{di}Prop)-H]⁺; 546,23 [Ni((NH₂et)₂-L_{di}Prop)+ClO₄]⁺; vypočítáno: 446,25; 546,21; C₂₁H₃₉N₇NiCl₂O₈, M_r = 647,18, nalezeno (vypočítáno): C 38,05 (38,97); H 5,90 (6,07); N 14,49 (15,15); IR (ATR, cm⁻¹): 3278 [ν(N-H)]; 1604, 1587, 1459, [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1061, 620 [ν(ClO₄⁻)].

14.6. Příprava komplexů ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$

Příprava komplexů ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ byla provedena analogicky ke komplexům $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$. Navážky jednotlivých látek uvádí Tabulka 5 níže.

Tabulka 5: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výtěžnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	0,083	40	0,083	x	x
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	0,083	40	0,083	x	x
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	0,083	40	0,083	fialová	17 (28 %)
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	0,083	40	0,083	x	x
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12	0,062	30	0,062	světle žlutá	13 (35 %)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16	0,062	30	0,062	x	x
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	0,062	30	0,062	x	x
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21	0,089	43	0,089	x	x
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14	0,041	20	0,041	x	x



Obr. 30: Fotografie připraveného $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})\text{Cl}_2]$ a $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ komplexu (pozn. měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexů ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$

$[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})\text{Cl}_2]$

MS m/z (+): 484,43 $[\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}+\text{H}]^+$; 573,25 $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})+\text{Cl}]^+$; vypočítáno: 484,34; 573,24; $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{MnCl}_2$, $M_r = 609,53$; IR (ATR, cm^{-1}): IR (ATR, cm^{-1}): 1606, 1577, 1454 $[\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}+\text{bn}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}]$; 1080, 621 $[\nu(\text{ClO}_4^-)]$.

$[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

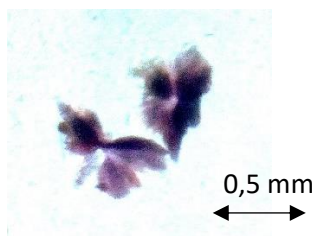
MS m/z (+): 484,43 $[\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}+\text{H}]^+$; 577,29 $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})+\text{Cl}]^+$; vypočítáno: 484,34; 577,24; $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{CoCl}_2\text{O}_8$, $M_r = 782,58$; IR (ATR, cm^{-1}): 1613, 1582, 1445, $[\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}+\text{bn}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}]$ 1078, 619 $[\nu(\text{ClO}_4^-)]$.

14.7. Příprava komplexů ligandu (NH₂prop)₂-L_{diProp}

Příprava komplexů ligandu (NH₂prop)₂-L_{diProp} byla provedena analogicky ke komplexům py₂-L_{diProp}. Navážky jednotlivých látek uvádí Tabulka 6 níže.

Tabulka 6: Souhrn použitých solí, včetně hmotností jednotlivých látek a výsledné barvy izolovaných krystalů komplexů. (Vysvětlivka: x = komplex se nepodařilo izolovat.)

centrální atom			ligand bn ₂ -L _{diProp}		barva krystalů komplexu	hmotnost krystalů v mg (výtěžnost)
sůl kovu	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)		
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	24	0,067	26	0,067	x	x
Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	40	0,109	43	0,109	x	x
Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	38	0,103	40	0,103	x	x
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	46	0,125	49	0,125	modrofialová	nevážitelné



Obr. 31: Fotografie připraveného komplexu [Ni((NH₂prop)₂-L_{diProp})](ClO₄)₂ (pozn. měřítko je pouze orientační).

Charakterizace komplexu [Ni((NH₂prop)₂-L_{diProp})](ClO₄)₂

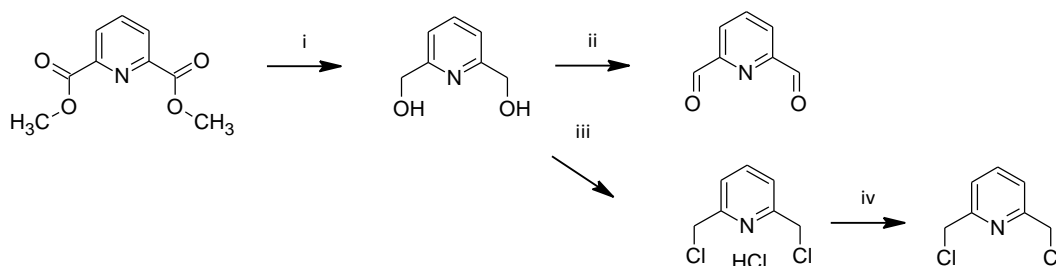
MS m/z (+): 418,45 [(NH₂prop)₂-L_{diProp}+H]⁺; 474,34 [Ni((NH₂prop)₂-L_{diProp})-H]⁺; 574,27 [Ni((NH₂prop)₂-L_{diProp}+ClO₄)⁺; vypočítáno: 418,36; 474,29; 574,24; C₂₃H₄₃N₇NiCl₂O₈, Mr = 675,23; IR (ATR, cm⁻¹): 3298 [ν(NH₂)]; 1607, 1580, 1458 [ν(C=C)_{py}+ ν(C=N)_{py}]; 1071, 620 [ν(ClO₄⁻)].

DISKUZE

15. PŘÍPRAVA PREKURZORŮ

15.1. Příprava společných prekurzorů

Pod označením „společné prekurzory“ jsou míněny v zásadě dvě látky – pyridin-2,6-dikarbaldehyd a 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, které byly připraveny z výchozího 2,6-bis(methoxykarbonyl)pyridinu. Kompletní schéma reakce je znázorněno níže, viz Obr. 32.



Obr. 32: Schéma syntézy společných prekurzorů: i) THF, NaBH₄, CH₃OH, 79 %; ii) CH₃CN, MnO₂, 89 %; iii) SOCl₂, 94 %; iv) NaHCO₃, CH₂Cl₂, 93 %.

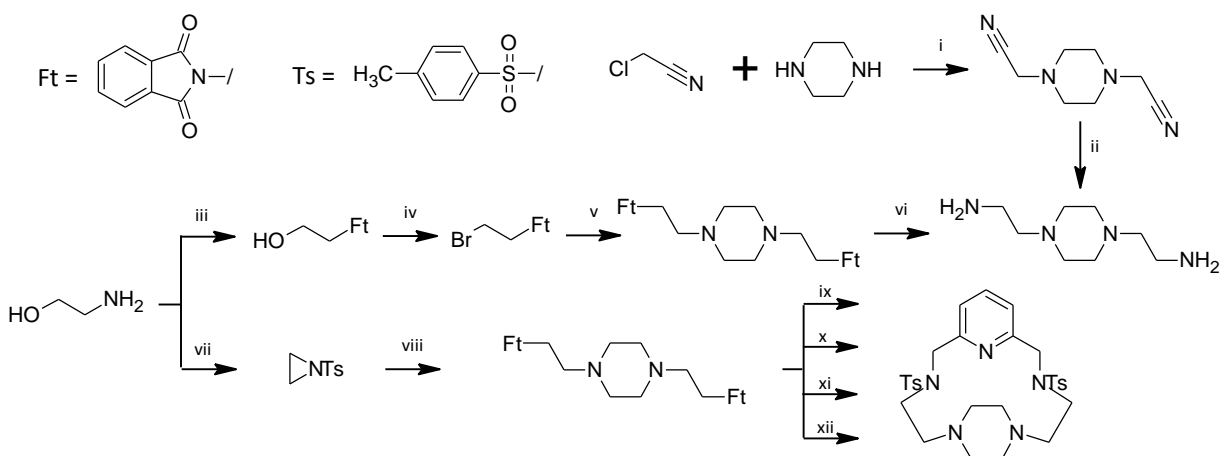
Reakce obecně probíhaly s dobrou výtěžností (79–94 %), problematičtější byla pouze syntéza meziproductu (pyridin-2,6-dimethanolu), kdy bylo třeba pečlivě kontrolovat rychlost přidavku methanolu k roztoku 2,6-bis(methoxykarbonyl)pyridinu s NaBH₄ v THF. Reakce je silně exotermická, a přidavek methanolu musí být proto velmi pomalý – 80 ml bylo přidáno v průběhu 2 h. Pro zvýšení výtěžnosti reakce bylo rovněž nutné provést kontinuální extrakci, která probíhala po dobu 24 h.

Oxidace pyridin-2,6-dimethanolu na odpovídající aldehyd byla provedena prostřednictvím MnO₂. Pro odstranění zbytků MnO₂ a zvýšení čistoty produktu byla provedena sloupcová chromatografie na silikagelu, kdy jako mobilní fáze byl použit dichlormethan. Výtěžnost reakce pak činila 69 % a připravený pyridin-2,6-dikarbaldehyd byl použit k cyklizačním reakcím, které probíhaly na templátujícím kovovém iontu.

Pro cyklizace s chráněnými aminy (tj. obsahují protekční p-tosylové skupiny) byl použit 2,6-bis(chlormethyl)pyridin. Halogenace pyridin-2,6-dimethanolu byla provedena pomocí SOCl₂ a výtěžnost reakce činila 94 %.

15.2. Příprava prekurzorů pro L_{diEt}

Obdobně jako v případě společných prekurzorů i zde se jedná o dvě hlavní látky, jejichž příprava probíhala třemi základními cestami, které byly případně ještě dále modifikovány (kompletní schéma včetně příslušných výtěžností je uvedeno níže na Obr. 33). Cílem tohoto souboru syntéz bylo najít a optimalizovat syntézu *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu a Ts-L_{diEt}. Hned na začátku je nutno podotknout, že cíle byly naplněny pouze z poloviny a makrocyclus Ts-L_{diEt} se izolovat nepodařilo. Pro přehlednost jsou následující kapitoly rozděleny podle jednotlivých syntetických cest na tři části: první reakční cesta zahrnuje kroky i) a ii), druhá kroky iii) až vi) a třetí pak vii) až xii).



Obr. 33: Schéma syntézy prekurzorů pro L_{diEt}: i) absolutní ethanol, bezvodý K₂CO₃, 45 %; ii) Raneyův nikl, methanol, H₂O, 90 %; iii) ftalanhydrid, 180 °C, 4 h, 72 %; iv) H₂SO₄, HBr, reflux 4,5 h, 40 %; v) piperazin, CH₃CN, bezvodý K₂CO₃, reflux 24 h, 67 %; vi) ethanol, CHCl₃, N₂H₄·H₂O, reflux 2 h; vii) TsCl, CH₂Cl₂, 74 %; viii) piperazin, toluen, 79 %; ix) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, bezvodý K₂CO₃, CH₃CN; x) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, bezvodý K₂CO₃, CHCl₃; xi) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, bezvodý K₂CO₃, CH₃CN/CHCl₃ (2/3); xii) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, bezvodý CaCO₃, CH₃CN.

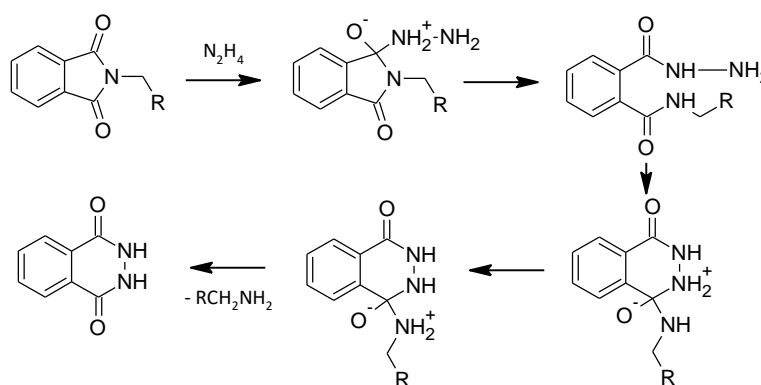
15.2.1. Příprava *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu – první reakční cesta

Jedná se o dvou krokovou syntézu, která je založena na substituční reakci chloroacetonitrilu s piperazinem za vzniku *N,N'*-bis(kyanomethyl)piperazinu, následovanou redukcí této látky za vzniku příslušného aminu. Oba kroky vedou k požadovaným látkám, které není třeba dále čistit, a příprava finálního produktu je časově nenáročná. Nevýhodou je pouze nízká výtěžnost substituce – pouze 45 %, kterou se nepodařilo navýšit ani úpravou doby reakce. Protože chloroacetonitril může za zvýšené teploty podléhat degradaci, bylo vyzkoušeno jak zkrácení reakční doby ze čtyř na dvě hodiny (nicméně výtěžnost klesla na 32 %), tak i její prodloužení na 6 hodin, aby substituce proběhla v co největším rozsahu (výtěžnost 25 %). Stejně tak nepomohla ani dodatečná krystalizace z matečného roztoku po odfiltrování produktu – vznikající produkt nebyl čistou látkou a nepodařilo se jej přecistit žádnou

základní „čisticí“ metodou, jako jsou krystalizace (z bezvodého ethanolu, z chloroformu) či extrakce (chloroformem a 5M roztokem NaOH). Redukční krok je časově náročnější než substituce, nicméně probíhá s výtěžností 90 %, a jeho další optimalizace proto nebyla nutná. Díky jednoduchosti a vysoké čistotě produktů bylo pro opakování přípravy *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu využíváno právě tohoto syntetického postupu, který nahradil dříve využitou cestu, jež je popsána v dalším odstavci.

15.2.2. Příprava *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu – druhá reakční cesta (ftalimidové chránění)

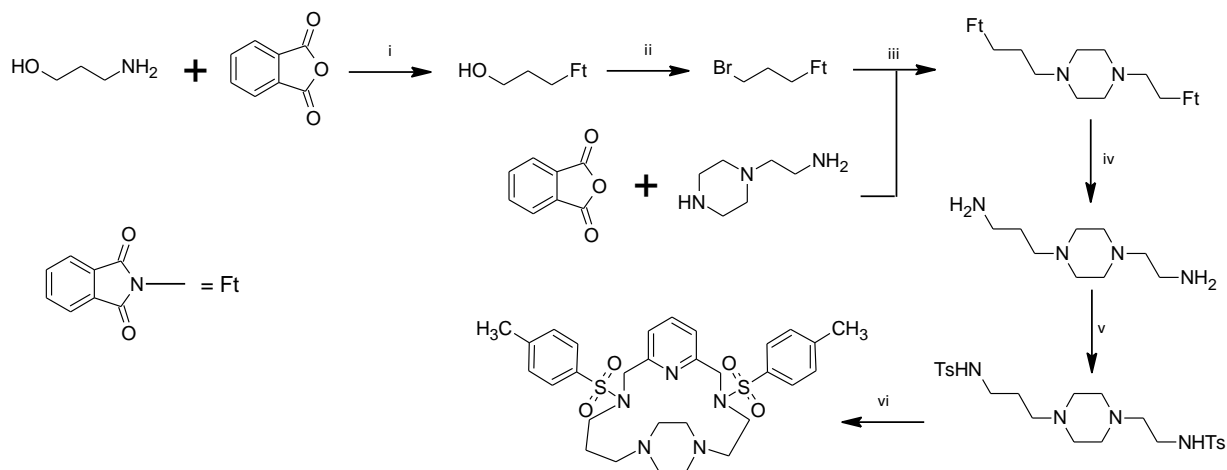
Chronologicky prvním způsobem přípravy *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu byl postup využívající čtyři dílčí kroky, čemuž odpovídá i větší časová náročnost, spotřeba chemikálií a rozpouštědel a menší výtěžnost požadovaného produktu. Prvním krokem je kondenzační reakce 2-aminoethanolu s ftalanhydridem, jehož výhodou je absence rozpouštědel, poměrně dobrá výtěžnost (72 %) a čistota produktu. Následovala bromace, která byla provedena pomocí kyseliny bromovodíkové (46–48 %) v prostředí koncentrované kyseliny sírové. Nevýhodou tohoto kroku je nízká výtěžnost reakce (40 %). Takto připravený *N*-(2-brommethyl)ftalimid byl následně využit k substituční reakci s piperazinem (výtěžnost 67 %). Ftalimidové chránicí skupiny byly u vzniklého *N,N'*-bis(ftalimidoethyl)piperazinu odstraněny pomocí roztoku hydrazin monohydrátu. Při reakci vzniká ftalhydrazid, který může být z reakční směsi oddělen díky nízké rozpustnosti v chloroformu. Princip reakce popisuje druhá část Gabrielovy syntézy (první část, tj. reakce halogenderivátu s ftalimidovou solí je vynechána),^{129,130} viz Obr. 34 níže.



Obr. 34: Druhá část Gabrielovy syntézy („odchránění“) popisující vznik primárního aminu reakcí hydrazinu s příslušným derivátem ftalimidu.

15.3. Příprava prekurzorů pro L_{EtProp}

Příprava prvních dvou meziproduktů – *N*-(3-hydroxypropyl)ftalimidu a *N*-(3-brompropyl)ftalimidu probíhala s dobrou výtěžností (97 a 63 %) a poskytovala čisté látky. Problematickou částí byla příprava ftalimidu–chráněného aminu, která byla provedena bez použití rozpouštědla.



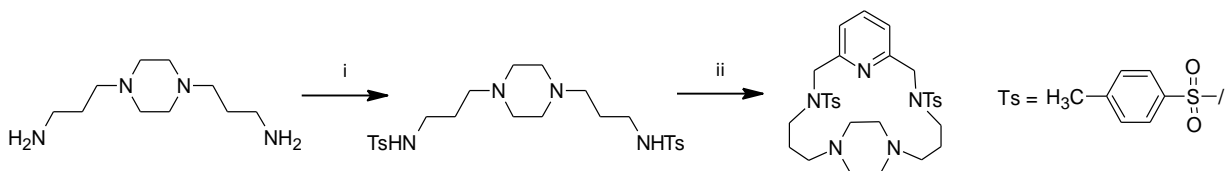
Obr. 35: Schéma syntézy prekurzorů pro L_{EtProp}: i) 4 h, 180 °C, 97 %; ii) H₂SO₄, HBr, reflux 4,5 h, 63 %; iii) 1. 180 °C, 15 min; 2. 160 °C, 30 min; iv) N₂H₄·H₂O, reflux 2 h, 66 %; v) TsCl, CH₂Cl₂, NaOH, 73 %; vi) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, K₂CO₃, CH₃CN.

V prvním kroku byl nejprve smíchán ftalanhydrid s 2-(aminoethyl)piperazinem a směs byla zahřívána při 180 °C po dobu 15 min. Během této doby došlo nejprve k roztání ftalanhydridu a následně proběhla jeho rychlá reakce s 2-(aminoethyl)piperazinem za vzniku vysoce viskózní oranžové kapaliny, k níž byl poté přimíchán *N*-(3-brompropyl)ftalimid - vznikla hnědá polotekutá látka. Po zchladnutí byl produkt postupně rozdrcen na jemný prášek a důkladně promyt ethanolem a následně byl vysušen na vzduchu. Látka však kvůli velmi nízké rozpustnosti v dostupných rozpouštědlech nebyla dále analyzována pomocí ¹H NMR spektroskopie a rovnou byla provedena deprotektace ftalimidových skupin pomocí N₂H₄·H₂O stejným postupem, který byl popsán již výše (viz kapitola 15.2.2). Finální produkt byl izolován ve formě žlutého oleje s výtěžností 66 %.

Kromě přípravy prekurzoru pro templátovou syntézu, byla rovněž provedena syntéza využívající tosylových chránících skupin. Takto chráněný aminový prekurzor byl následně použit na cyklizační reakci v 2,6-bis(chlormethyl)pyridinem. Syntéza však nakonec nebyla úspěšná a v izolovaném produktu byly kromě požadovaného ligandu přítomny i vícenásobně velké cykly a další dále neidentifikované látky.

15.4. Příprava prekurzorů pro L_{diProp}

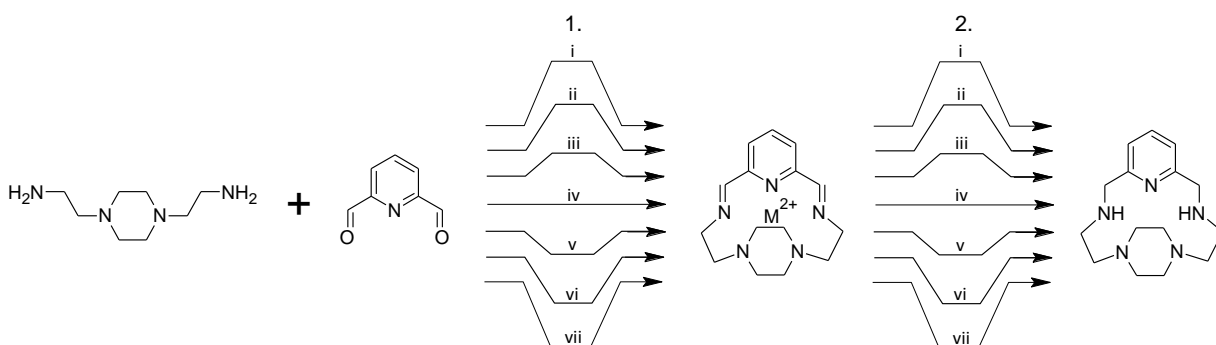
Původním cílem této řady syntéz bylo zjistit, zda je možné L_{diProp} připravit pomocí cyklizační reakce aminu s tosylovými chránicími skupinami s 2,6-bis(chlormethyl)pyridinem a případně porovnat tuto cestu s cyklizací na templátujícím kovovém iontu. Přestože první krok poskytoval čistý produkt (byť s poměrně nízkou výtěžností 47 %), následná cyklizační reakce se potýkala s týmiž potížemi, které provázely přípravu $Ts-L_{diEt}$ a $Ts-L_{EtProp}$, a požadovaný produkt se ve finále připravit nepodařilo.



Obr. 36: Schéma syntézy prekurzorů pro L_{diProp} : i) $TsCl$, CH_2Cl_2 , 47 %; ii) 2,6-bis(chlormethyl)pyridin, CH_3CN , K_2CO_3 .

16. PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{diEt} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY

Pro přípravu L_{diEt} bylo postupně vyzkoušeno 13 různých postupů a jejich modifikací. Reakce byly prováděny buď na templátujícím kovovém iontu (manganatém, nikelnatém, měďnatém a železnatém), nebo s využitím protekčnických tosylových skupin. I přes to byla nakonec snaha o syntézu L_{diEt} neúspěšná.



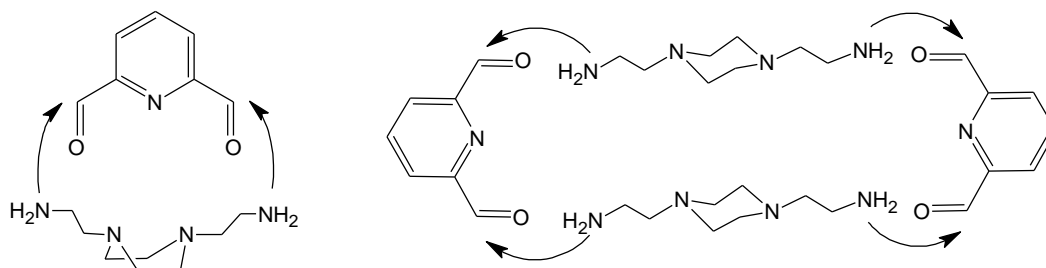
Obr. 37: Schéma pokusů o přípravu L_{diEt} na templátujícím kovovém iontu: i) 1. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, H_2O , O_2 ; ii) 1. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, CH_3CN , 2. $NaBH_4$, H_2O , O_2 ; iii) 1. $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, H_2O , O_2 ; iv) 1. mikrovlnné záření, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, H_2O , O_2 ; v) 1. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, $NaCN$, H_2O ; vi) 1. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, H_2O , O_2 ; vii) 1. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, CH_3OH , 2. $NaBH_4$, H_2O , O_2 .

16.1. Cyklizace na manganatém kationtu

Protože byla syntéza L_{diProp} (která byla z chronologického hlediska provedena dříve) na manganatém iontu úspěšná, bylo stejného postupu využito při prvním pokusu o syntézu o dva uhlíky kratšího analoga. Změny v průběhu reakce u L_{diEt} oproti L_{diProp} bylo možné pozorovat už během přidavku N,N' -bis(2-aminoethyl)piperazinu k methanolickému roztoku obsahujícímu směs pyridin-2,6-dikarbaldehydu a $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, kdy došlo ke vzniku sraženiny. Tu nebylo možné rozpustit ani při zvýšení teploty reakce, proto byla odfiltrována, suspendována v jiné baňce v methanolu a zpracována odděleně od matečného roztoku totožným postupem. K jejímu rozpuštění došlo až po přidavku vody k reakční směsi. Od obou částí pak byla změřena MS a 1H NMR spektra, přičemž ani jedna z nich neobsahovala signály požadovaného produktu, nicméně druhá frakce (tj. zpracovaná sraženina) byla identifikována jako dvojnásobně velký makrocyklus $L_{2(diEt)}$. Protože dle dostupných měření byla látka čistá, bylo provedeno několik pokusů o přípravu komplexů s vybranými přechodnými kovy (viz kapitola 14.1).

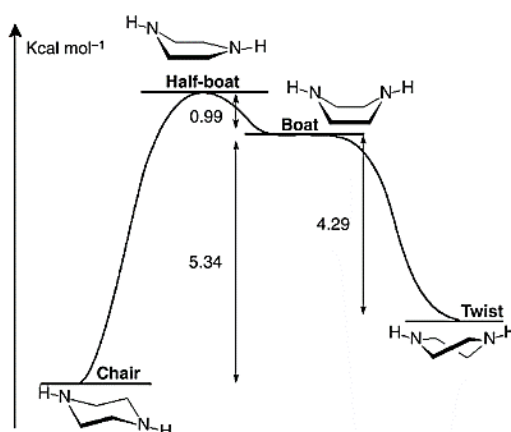
Jednou z příčin, proč se nepodařilo připravit požadovaný L_{diEt} (docházelo ke vzniku dvoj- a vícenásobně velkých makrocyklů), mohl být problém s dosažením vaničkové konformace u výchozího

piperazinového aminu (viz Obr. 38), která je nutná pro cyklizační reakci za vzniku L_{diEt} a nevedla by ke vzniku vícenásobně velkých cyklů.¹³¹ Z tohoto důvodu bylo zaměněno pořadí přidavku jednotlivých reaktantů. Nejprve byl smíchán $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ s N,N' -bis(2-aminoethyl)piperazinem – předpoklad byl takový, že se N-donorové atomy ligandu budou koordinovat na manganatý kation, a dojde tak ke stabilizaci vaničkové konformace, což usnadní následnou cyklizaci. Po smíchání obou reaktantů v methanolu však došlo ke vzniku sraženiny, která se nerozpustila ani za zvýšené teploty, ani po přidavku pyridin-2,6-dikarbaldehydu, a reakce tedy nevedla k požadovanému produktu.



Obr. 38: Znázornění vaničkové (vlevo) a židličkové (vpravo) konformace N,N' -bis(2-aminoethyl)piperazinu s naznačením teoretického mechanismu kondenzace s daným aldehydem.

Dalším způsobem, jak dosáhnout vaničkové konformace, bylo zvýšení teploty reakce (vycházelo se z předpokladu, že tato konformace je energeticky náročnější (viz Obr. 39),¹³² tudíž by zvýšení teploty mohlo vést k jejímu upřednostnění), respektive provedení přidavku aldehydu ke směsi aminu s kovem za refluxu. Nicméně ani tento způsob nevedl k cíli.



Obr. 39: Diagram energetických hladin různých konformací piperazinu (vypočteno pomocí metody MP3, typy konformací: „chair“ = židličková; „half-boat“ = poloviční lodičková; „boat“ = lodičková; „twist“ = zkroucená).¹³²

Vzhledem k selhání výše popsaného postupu se přistoupilo k dalším reakcím, kdy se postupně měnily a modifikovaly buď podmínky, či použité chemikálie. Nejprve byla vyzkoušena záměna

rozpouštědla. Protože cyklizace je kondenzační reakcí, je třeba eliminovat vodu. Z toho důvodu byla reakce provedena v acetonitrilu a po neúspěchu bylo v plánu vyzkoušet i nitromethan, v němž však reaktanty nebyly rozpustné. Rovněž byla vyzkoušena různá množství rozpouštědla (tj. reakce za velkého zředění), ale ani tato modifikace neměla na výsledek pozitivní vliv.

Dále následovala záměna chloridu manganatého za příslušný chloristan, který má menší tendenci se koordinovat na centrální atom. Díky tomu by manganatý kation mohl být vhodněji umístěn v kavitě makrocyklu, což by usnadnilo následnou kondenzační reakci aminu s aldehydem. Stejně jako v předchozích případech však došlo ke vzniku sraženiny. Následně proběhlo zpracování sraženiny i filtrátu, nicméně ani jedna z reakcí nevedla k cíli.

Další proměnnou, kterou je při cyklizaci třeba vzít v potaz, je rychlost přídávku. Z tohoto důvodu byla prodloužena doba přikapávání aminu z původních 20 minut na 2 hodiny. Ani tato modifikace však nenapomohla získání ligandu.

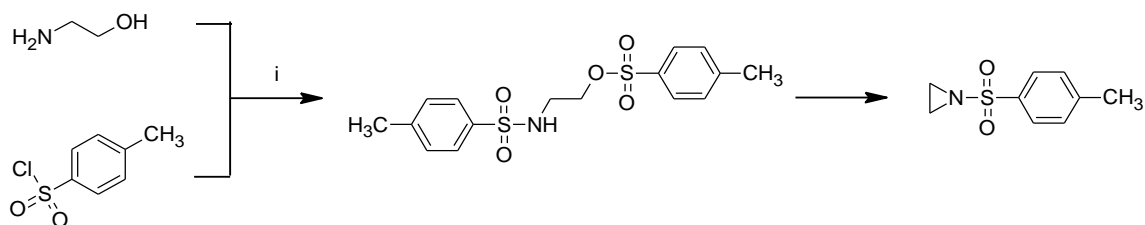
Posledním pokusem o přípravu L_{diEt} na templátujícím manganatém iontu bylo provedení syntézy, která využívala mikrovlnného záření. Všechny tři reaktanty byly smíchány v methanolu a reakční směs byla následně umístěna do mikrovlnného reaktoru na dobu 30 min při 120 °C. Došlo ke vzniku sraženiny, která byla oddělena od matečného roztoku. Po zpracování obou frakcí nicméně ani v jedné z nich nebyl nalezen požadovaný produkt.

16.2. Cyklizace na nikelnatém, měďnatém a železnatém kationtu

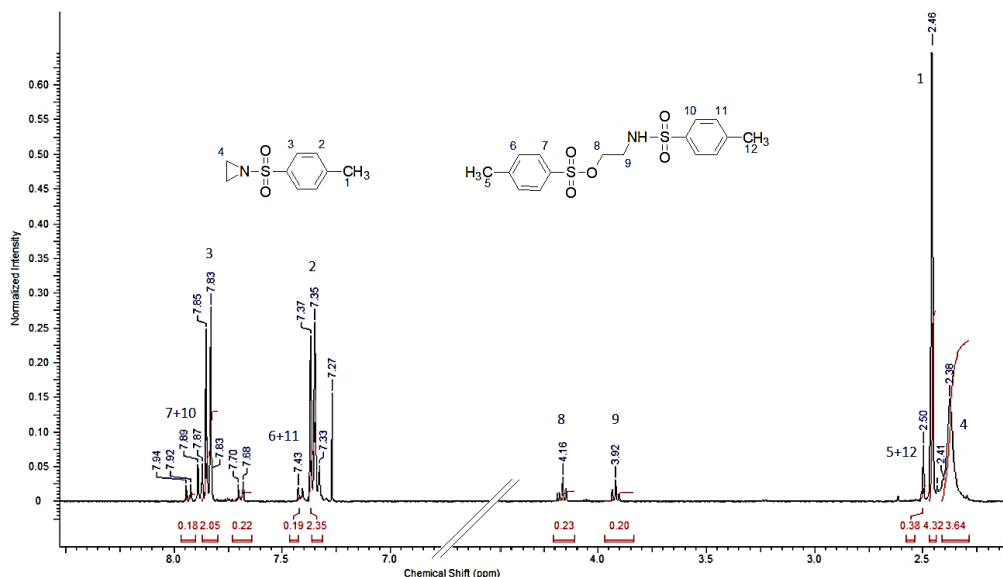
Jelikož cyklizační reakce na manganatém iontu selhaly, přistoupilo se následně k vyzkoušení dalších iontů, které by případně mohly vytvořit výhodnější uspořádání pro vznik makrocyklu. Protože Mn^{2+} kation byl vhodný pro 17členný makrocyklus, byl zde předpoklad, že menší ion by se mohl silněji koordinovat na výchozí amin, což by si vynutilo vaničkové uspořádání reaktantu. Z tohoto důvodu byly postupně vyzkoušeny nikelnatý, železnatý a měďnatý kation. Nikelnatý ion s 1,4-bis(aminopropyl)piperazinem vytváří komplex s koordinačním číslem pět (páté místo je obsazeno chloridovým aniontem) s tvarem čtvercové pyramidy. Donorové atomy aminu leží tedy v rovině a amin zaujímá vaničkovou konformaci.¹³³ Všechny reakce byly provedeny totožným postupem v methanolu, kdy nejprve došlo ke smíchání aldehydu s kovovou solí a k reakční směsi bylo pak pomocí lineární pumpy během 20 min přidáno 20 ml daného aminu. Ve všech případech došlo ke vzniku sraženiny, která byla oddělena od zbylého roztoku a obě frakce byly zpracovány odděleně. Ani v jednom z těchto šesti případů však nebyl přítomen požadovaný ligand, nanejvýš bylo možno detekovat přítomnost dvou až čtyřnásobně velkých cyklů. Protože však výsledné produkty byly vždy směsí velkého množství látek, nebylo možné provést jejich rozdělení pomocí sloupcové chromatografie.

16.3. Příprava Ts-L_{diEt}

Poslední navržený způsob přípravy ligandu L_{diEt} sestával ze tří kroků – přípravy *N*-tosylaziridinu následované otevřením aziridinového cyklu a jeho navázáním na piperazin a nakonec cyklizace, která měla poskytnout příslušný makrocyklus. První dvě části poskytují čisté produkty s poměrně dobrými výtěžky (74 a 79 %), nicméně samotná cyklizace byla velmi problematická a požadovaný produkt se ve finále nepodařilo izolovat. Příprava *N*-tosylaziridinu je časově nenáročná, nicméně je třeba věnovat zvýšenou pozornost teplotě reakce, kterou je nutné udržet v rozmezí 25–30 °C. Pokud teplota klesne pod 25 °C, dojde k vysrážení produktu a meziprojektu (viz schéma v Obr. 40 a ¹H NMR spektrum na Obr. 41), a naopak – je-li teplota nad 30 °C, dochází k těkání dichlormethanu, což snižuje výtěžnost reakce a současně vzniká nerozpustný polymer (podle dříve provedených syntéz se pak výtěžnost pohybuje okolo 40–50 %).



Obr. 40: Schéma syntézy *N*-tosylaziridinu s vyznačeným meziprojektu: i) CH₂Cl₂, NaOH, H₂O.



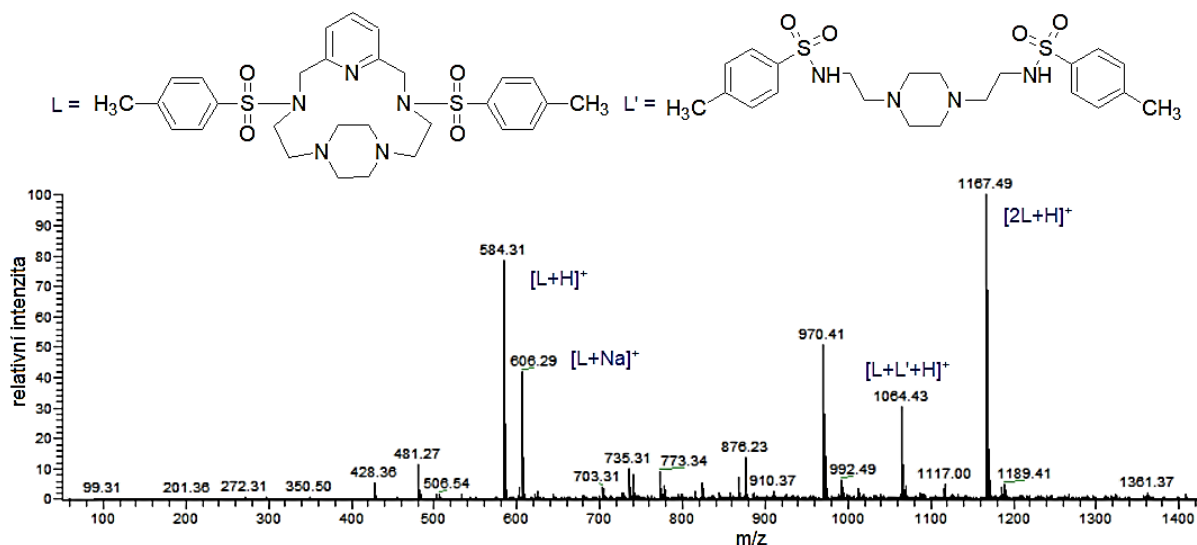
Obr. 41: ¹H NMR spektrum *N*-tosylaziridinu s meziprojektu vznikajícím během jeho přípravy s přiřazenými signály. (Spektrum je zkráceno kvůli zlepšení rozlišení.)

Druhý krok, tedy rozevření aziridinového cyklu a jeho navázání na piperazinový kruh, probíhal s dobrou výtěžností (79 %) a poskytoval čistý produkt. Problematickou částí byla cyklizace. U cyklizačních reakcí je důležitým faktorem rychlost přidavku daného reaktantu – v tomto případě

2,6-bis(chlormethyl)pyridinu k roztoku tosylovaného aminu. Z tohoto důvodu byla využita lineární pumpa, která zajišťuje definovanou rychlost přidavku po celou dobu (zde činila rychlost přidavku 20 ml roztoku za 20 min, tj. 1ml/min). Dalším faktorem, který reakce tohoto typu výrazně ovlivňuje, je množství rozpouštědla – obvykle se pracuje při velkém zředění, aby nedocházelo ke vzniku vícenásobně velkých cyklů.¹³⁴

Postupně byly vyzkoušeny čtyři modifikované postupy se záměnou rozpouštědla či heterogenní báze. Reakce tak byla provedena v acetonitrilu, chloroformu, jejich směsi, a nakonec v acetonitrilu se záměnou K₂CO₃ za CaCO₃ (Ca²⁺ ionty by se mohly lépe koordinovat na N-donorové atomy vznikajícího makrocyklu, a mohly by tak mít schopnost jej více stabilizovat a usnadnit jeho vznik).

Ani dodržení dvou výše zmíněných podmínek však nevedlo k získání požadovaného produktu – v prvním případě sice docházelo ke vzniku Ts-L_{diEt}, nicméně současně s ním vznikal i dvojnásobně velký makrocyklus a další vedlejší produkty, které se nepodařilo spolehlivě identifikovat, viz Obr. 42. Současně se nepodařilo najít vhodnou soustavu pro oddělení jednotlivých látek pomocí sloupcové chromatografie. Vyzkoušeny byly soustavy: ethanol / 25 % vodný roztok amoniaku (poměry 20/1, 10/1, 5/1, 5/2, 1/1); chloroform / methanol / 25 % vodný roztok amoniaku (100/10/1, 100/20/1, 100/25/3, 50/20/1) se silikagelovou stacionární fází a CH₂Cl₂ / methanol (50/1, 25/1, 10/1) na alumině.



Obr. 42: MS spektrum ligandu Ts-L_{diEt} po cyklizační reakci s vyznačenými vedlejšími produkty.

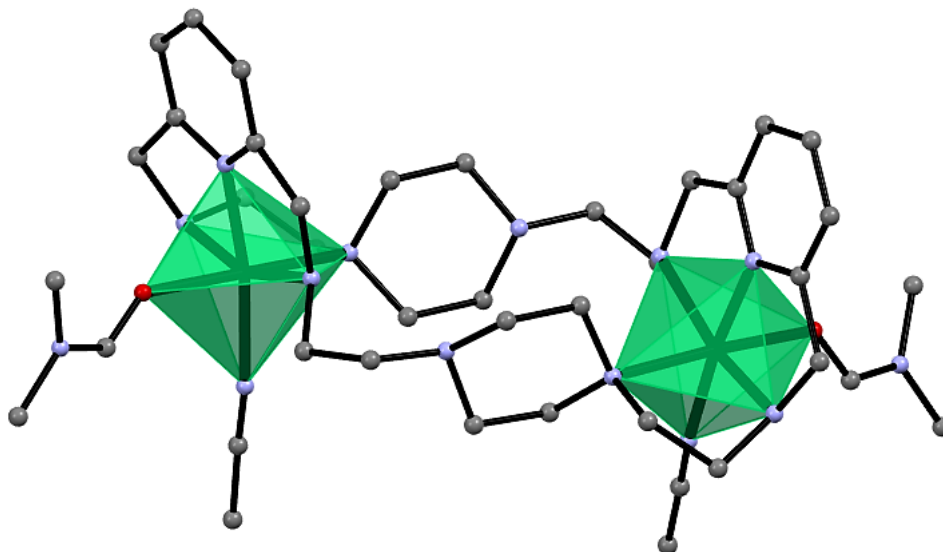
Stejný výsledek poskytla i reakce prováděná s přidavkem chloroformu k acetonitrilu (v poměru acetonitril / chloroform, 3/2). V případě, že byl použit pouze chloroform, případně K₂CO₃ byl nahrazen CaCO₃, výchozí látky vůbec nezreagovaly, což bylo prokázáno pomocí TLC chromatografie.

17. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU $L_{2(\text{diEt})}$, JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY

Jak již bylo zmíněno výše, příprava 15členného makrocyklu L_{diEt} nebyla úspěšná, nicméně se podařilo připravit a izolovat jeho dvojnásobně velký analog $L_{2(\text{diEt})}$. Ligand vznikl během cyklizace s využitím templátujícího manganatého kationtu ve formě sraženiny. Sraženina (tj. manganatý komplex Schiffovy báze) byla od matečného roztoku odfiltrována, suspendována v methanolu a ke směsi byl za chlazení přidán pevný NaBH_4 . K úplnému rozpuštění sraženiny došlo až po přidavku vody a další zpracování už probíhalo stejně jako v předchozích případech. Výhodou bylo, že výsledný produkt měl dostatečnou čistotu, nebylo třeba jej dále čistit pomocí sloupcové chromatografie, a látka mohla být rovnou použita na přípravu komplexů. Příslušný ligand $L_{2(\text{diEt})}$ vznikl i během zbylých templátových syntéz, nicméně v žádném z případů se jej nepodařilo izolovat jako chemické individuum – většinou se jednalo o směs vícenásobně velkých makrocyklů a pokusy o rozdělení pomocí sloupcové chromatografie nebyly úspěšné.

$L_{2(\text{diEt})}$ obsahuje ve své makrocyklické kavitě celkem deset N-donorových atomů – proto se zde jako logický jevil předpoklad, že by se mohl koordinovat na dva centrální atomy a vytvořit tak dvoujaderný komplex. Postupně byly pro komplexaci vyzkoušeny chloristany (manganatý, železnatý, kobaltnatý a nikelnatý) a chloridy (manganatý, nikelnatý a dysprositý) vybraných kovů, ale krystaly se podařilo získat pouze od komplexu vycházejícího z chloristanu nikelnatého. Úspěšný nebyl rovněž ani pokus o přípravu heteronukleárního kobaltnato-nikelnatého bimetalického komplexu (ve všech neúspěšných pokusech vznikaly nedefinované olejovité látky).

Komplex s předpokládaným molekulovým vzorcem $[\text{Ni}_2L_{2(\text{diEt})}](\text{ClO}_4)_4$ byl v první fázi získán pouze jako fialový prášek, proto bylo provedeno několik rekrystalizací, kdy se postupně upravoval poměr methanol/acetonitril (od poměru 10/1 po 1/1 – při větším poměru acetonitrilu vůči methanolu nedocházelo ke krystalizaci vůbec, navíc bylo třeba přidat pár kapek DMF), dokud nebyly získány fialové krystaly (viz Obr. 25) vhodné pro monokrystalovou rentgenostrukturní analýzu. Ta potvrdila existenci dvoujaderného systému, přičemž pro oba nikelnaté ionty bylo nazeleno koordinační číslo šest s tvarem mírně deformovaného oktaedru (Obr. 43). Bylo zjištěno, že centrální atomy jsou vázány ke čtyřem dusíkovým atomům makrocyklu, kdy dochází k tvorbě vazby na pouze jeden z donorových atomů piperazinu. Dvě zbylé pozice jsou obsazeny molekulami acetonitrilu a DMF. Vzdálenost mezi nikelnatými ionty je 8,22 Å. Pro určení přibližných tvarů koordinačních polyedrů komplexu byl využit program SHAPE 2.1, který provádí výpočet odchylky získané struktury od ideálního tvaru daného polyedru metodou nejmenších čtverců^{135,136} (viz Přílohy 3, Tabulka 8). Připravený nikelnatý komplex zaujímá téměř pravidelné oktaedrické uspořádání.



Obr. 43: Molekulová struktura $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{diEt})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMF})_2]^{4+}$ nalezená ve struktuře komplexu $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{diEt})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_4$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve struktuře je zeleně vyznačen tvar koordinačního polyedru. (Barvy prvků: šedá = uhlík; modrá = dusík; červená = kyslík.)

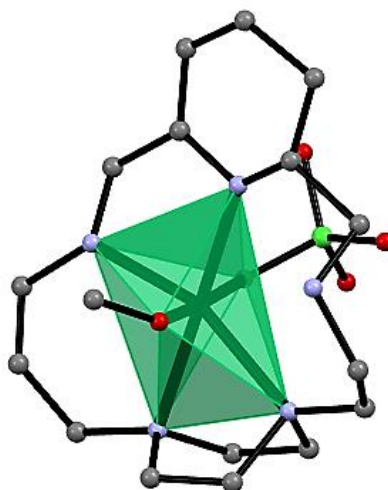
18. PŘÍPRAVA MAKROCYKlickÉHO LIGANDU L_{EtProp} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY

Přestože byly komplexy Schiffovy báze ligandu L_{EtProp} popsány již dříve,^{3,4,5} čistý ligand se i přes značné množství pokusů nepodařilo izolovat. Kromě pokusů o přípravu L_{EtProp} cyklizačními reakcemi na templátujících iontech, byla rovněž vyzkoušena cyklizace s využitím tosylových protekčních skupin – totožným postupem jako v případě $Ts-L_{diEt}$ ¹²⁴ – nicméně měření 1H NMR a MS prokázala, že izolovaný produkt je směsí několika dále neidentifikovaných látek, které nebylo možné rozdělit ani pomocí sloupcové chromatografie. Zopakován byl také postup popsáný v literatuře,³ tedy krystalizace manganatého komplexu Schiffovy báze, ani ten však nebyl úspěšný.

Vzniku několikanásobně velkých cyklů se nepodařilo zabránit i bez ohledu na to, jestli docházelo ke změně reakčních podmínek (teplota, rychlost přidavku), pořadí přidávání reaktantů (nejprve smíchán výchozí amin se solí kovu a poté přidán aldehyd, nebo smíchán nejdříve aldehyd s kovem a amin přidán pomocí lineární pumpy) či změně rozpouštědla (methanol, acetonitril, nitromethan a jejich různé poměry). Dle monitoringu pomocí MS byl v reakční směsi přítomen požadovaný L_{EtProp} , ale současně i 2–4x velké analogy. Takto vzniklou směs nebylo poté možno plně rozdělit pomocí sloupcové chromatografie, protože retenční faktory jednotlivých složek nebyly dostatečně odděleny. I přes to, že bylo izolováno jen velmi malé množství požadovaného ligandu, podařilo se po jeho smíchání s $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ v methanolu izolovat krystaly, které bylo možné analyzovat pomocí monokrystalové rentgenostrukturní analýzy.

Ta poskytla zajímavé výsledky – byla zjištěna přítomnost koordinačního čísla šest u nikelnatého komplexu. Zmenšení makrocyklického kruhu o jednu methylenovou skupinu způsobilo zánik vazby mezi centrálním atomem a dusíkovým atomem na ethylenové spojce (vzdálenost N–Ni odpovídá 3,23 Å), zatímco vazba u propylenové spojky zůstala zachována. Kromě toho došlo ke koordinaci jednak molekuly rozpouštědla (v tomto případě methanolu) a chloristanového aniontu. Výsledkem je tedy již zmíněné koordinační číslo šest a tvar lehce deformovaného oktaedru, přičemž nejdelší vazba směřuje k N-atomu piperazinového kruhu u ethylenové spojky (2,30 Å).

Toto uspořádání zároveň může poskytnout vodítko k příčinám neúspěchu při syntéze ligandu L_{diEt} . Pokud je ethylenová spojka příliš krátká a nedovoluje ligandu zaujmout takové uspořádání, aby mohlo dojít ke vzniku vazby N–Ni, nebude syntéza na templátujícím kovovém iontu této velikosti úspěšná.



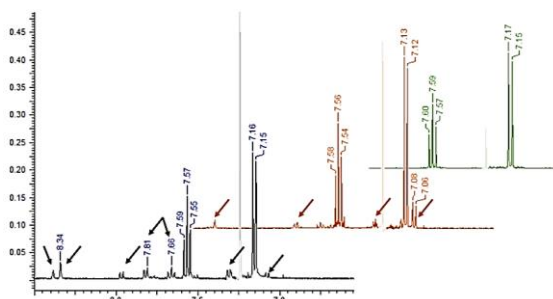
Obr. 44: Molekulová struktura $[\text{Ni}_{\text{L}_{\text{EtProp}}}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)]^+$ nalezená ve struktuře komplexu $[\text{Ni}_{\text{L}_{\text{EtProp}}}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve struktuře je zeleně vyznačen tvar koordinačního polyedru. (Barvy prvků: šedá = uhlík; modrá = dusík; červená = kyslík; zelená = chlor.)

19. PŘÍPRAVA MAKROCYKLICKÉHO LIGANDU L_{diProp} , JEHO VLASTNOSTI A KOMPLEXY

19.1. Příprava makrocyklického ligandu L_{diProp}

Protože ligand L_{diProp} byl popsán již dříve,^{1,6} byla v rámci experimentální části jeho syntéza provedena jako první. Reakce probíhala na templátujícím manganatém iontu v methanolu a čistota výsledného produktu byla výrazně zlepšena při použití lineární pumpy. I přes to bylo vhodné následně provést sloupcovou chromatografii na silikagelu s gradientovou elucí, díky níž byl L_{diProp} izolován ve formě čisté pevné bílé látky, která mohla být následně použita jak na přípravu komplexů, tak i jako výchozí látka pro syntézu dalších derivátů, tedy: py_2-L_{diProp} , $(NH_2et)_2-L_{diProp}$, bn_2-L_{diProp} a $(NH_2prop)_2-L_{diProp}$. Původní práce,⁶ která byla rovněž provedena s využitím Mn(II) kationtu, se potýkala s nízkou výtěžností – bylo dosaženo pouze 20 %. Právě použití lineární pumpy celý proces cyklizace výrazně zefektivnil a zvýšil výtěžnost na 76 %.

Výhodu použití lineární pumpy lze demonstrovat na příkladu 1H NMR spekter, která byla změřena od výsledného produktu bez a s jejím využitím, viz Obr. 45, kde je zachycen výřez 1H NMR spektra znázorňující signály odpovídající aromatické části molekul (dva signály aromatických -CH- skupin pyridinového cyklu při 7,16 a 7,57 ppm). Černá křivka odpovídá signálům produktu, který byl připraven bez použití lineární pumpy, tedy v methanolu rozpuštěný amin byl pomocí Pasteurovy pipety pomalu manuálně přikapáván k methanolickému roztoku aldehydu s chloridem manganatým. Je zde patrné, že kromě L_{diProp} dochází ke vzniku vedlejších produktů (signály označené černými šipkami). Ty nebyly dále analyzovány, nicméně se lze domnívat na základě analogické přípravy makrocyklu 15- pyN_3O_2 ¹³⁷ a na základě změřených MS spekter, že by se mohlo jednat o vícenásobně velké makrocykly a případně neuzavřené necyklické produkty. Oranžová křivka odpovídající produktu po použití pumpy pak znázorňuje výrazné zlepšení, kdy intenzita signálů většiny vedlejších produktů klesla (oranžové šipky). Po chromatografickém přečištění jsou pak odstraněny i tyto nečistoty (zelená křivka).



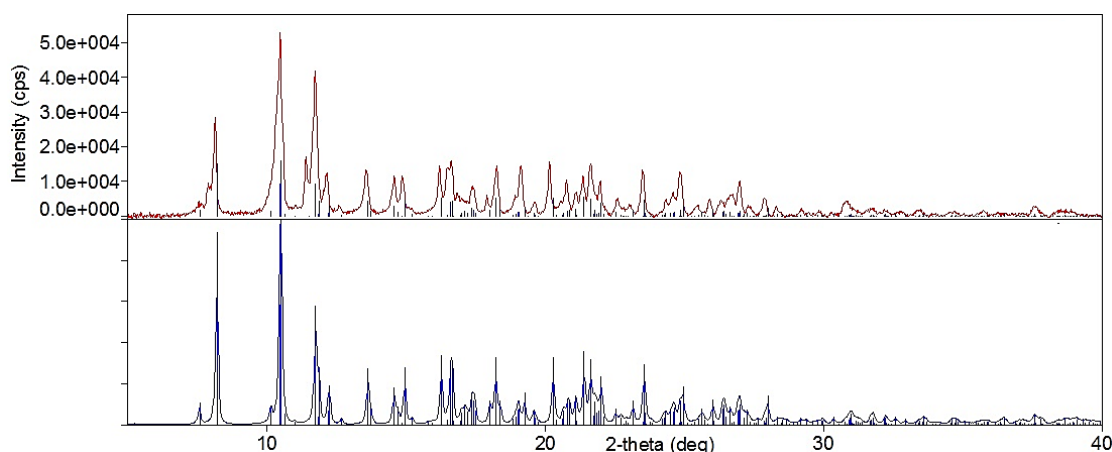
Obr. 45: Výřez z 1H NMR spekter ligandu L_{diProp} : bez použití lineární pumpy (černá), při použití lineární pumpy (oranžová) a po chromatografickém čištění (zelená). Pozn. signály zbytkového chloroformu byly pro zvýšení přehlednosti zesvětleny.

19.2. Komplexy makrocyclického ligandu L_{diProp}

Následně byly připraveny komplexy s vybranými ionty přechodných kovů – manganatými, železnatými, kobaltnatými a nikelnatými a byla vyzkoušena rovněž příprava dysprositého komplexu. Všechny komplexy přechodných kovů byly krystalizovány z acetonitrilu difúzí par diethyletheru za teploty 7 °C s výjimkou manganatého, který byl jako jediný rozpustný v methanolu, a proto byl rovnou krystalizován z tohoto roztoku. Příprava železnatého komplexu musela být provedena v inertní dusíkové atmosféře kvůli snadné oxidaci na trojmocný ion. Během týdne se vytvořily krystaly vhodné pro monokrystalovou rentgenostrukturní analýzu, která jednoznačně potvrdila výslednou molekulovou strukturu látek. Kromě toho byla pro úplnou charakterizaci provedena další měření: elementární analýza, hmotnostní spektrometrie a infračervená spektroskopie, jejichž výsledky vzájemně korelují.

19.2.1. Strukturní charakteristiky komplexů ligandu L_{diProp}

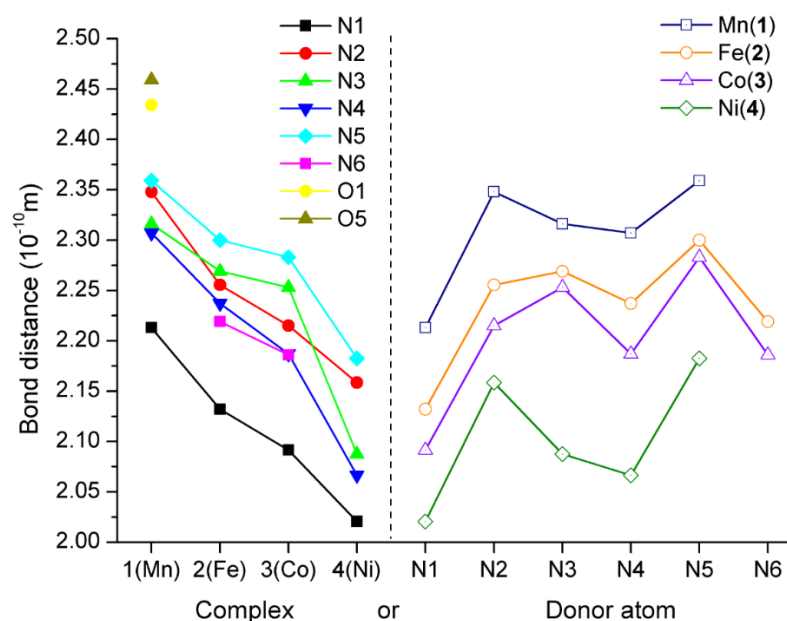
V molekulové struktuře komplexů se vyskytují tři koordinační čísla (viz Obr. 48). Manganatý kationt, který má největší iontový poloměr, má koordinační číslo sedm – kromě pěti N-donorových atomů ligandu jsou další dvě místa obsazena molekulami chloristanových aniontů. Jiná situace nastává u železnatého a kobaltnatého kationtu, kde lze pozorovat koordinační číslo šest – koordinační sféra je doplněna molekulou acetonitrilu. Protože struktura nikelnatého komplexu byla vyřešena už dříve,¹ bylo provedeno pouze měření rentgenové práškové difrakce (viz Obr. 46 níže), která v porovnání s práškovým záznamem vypočítaným z dat z monokrystalu potvrdila isostrukturní charakter připraveného nikelnatého komplexu. V tomto případě tedy nedochází ke koordinaci jiné molekuly než samotného ligandu a nikl zde má koordinační číslo pět.



Obr. 46: Záznam práškové rentgenové difrakce komplexu [NiL_{diProp}](ClO₄)₂ (červená křivka nahoře – naměřený záznam, modrá křivka dole – teoretické spektrum získané ze změřené struktury monokrystalu).¹

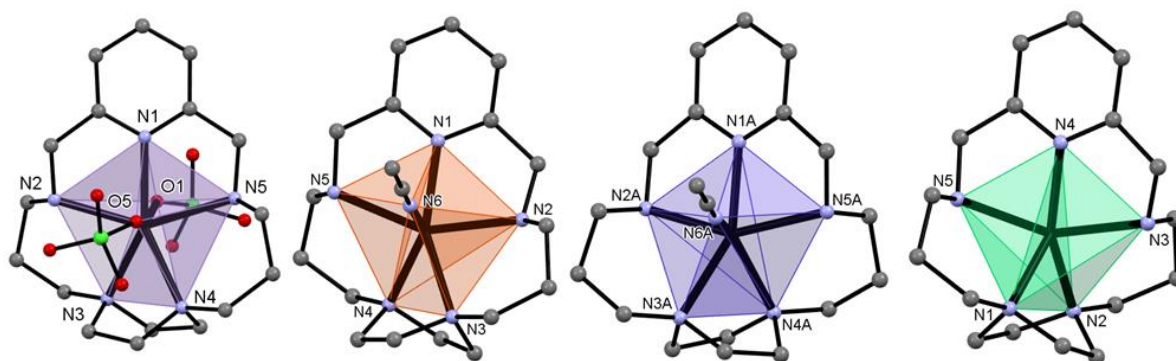
V případě komplexů s koordinačním číslem 5 se pro strukturní popis využívá Addisonova parametru τ , který nabývá hodnot 0 až 1. Pro $\tau = 0$ má struktura tvar dokonalé tetragonální pyramidy, pro $\tau = 1$ se pak jedná o trigonální bipyramidu. Hodnotu Addisonova parametru lze jednoduše vypočítat z vazebných úhlů jako rozdíl dvou největších úhlů v rámci koordinačního polyedru dělený 60° .¹³⁸ Pro případ komplexu $[\text{NiL}_{\text{diProp}}]^{2+}$ pak platí, že $\tau = 0,13$, a struktura je tedy relativně blízká tvaru tetragonální pyramidy. Díky rigiditě makrocyclických ligandů navíc nemůže docházet k Berryho pseudorotaci (tj. k záměně ligandů ležících v axiálních a ekvatoriálních polohách), a struktura by tak měla zůstat zachována.¹³⁹

Co se vazebných délek týče, lze pozorovat několik trendů. Nejkratší vazba směřuje z centrálního atomu k pyridinovému dusíku, zatímco nejdelší vazby míří k sekundárním aminoskupinám. S klesajícím iontovým poloměrem centrálního atomu (Mn \rightarrow Ni) klesá i délka vazeb, což vede k postupnému snižování koordinačního čísla ze sedmi (u Mn(II)), přes šest (Fe(II) a Co(II)) až na pět (Ni(II)). (Podrobnější výsledky včetně dat získaných monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou jsou uvedeny v článku, viz Přílohy 4.)



Obr. 47: Grafické znázornění změn vazebných délek (centrální atom – donorový atom) pro jednotlivé komplexy: $[\text{MnL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$, $[\text{FeL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ a $[\text{NiL}_{\text{diProp}}](\text{ClO}_4)_2$.

Podrobnější popis viz Přílohy 4 – Publikace.

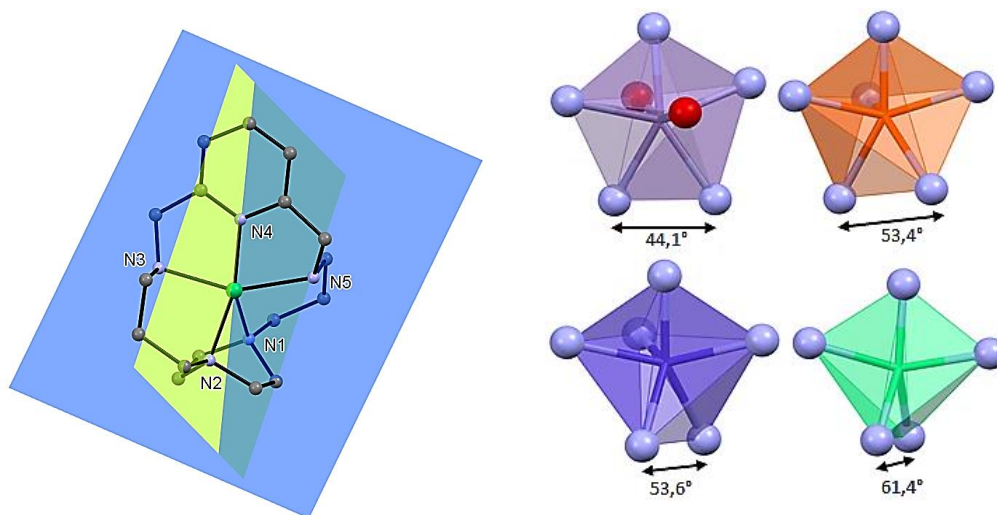


Obr. 48: Molekulové struktury (zleva) $[\text{MnL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$, $[\text{FeL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ a $[\text{NiL}_{\text{diProp}}]^{2+}$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve strukturách jsou barevně vyznačeny tvary koordinačních polyedrů.

Jako u předchozích komplexů i zde byla pomocí programu SHAPE vypočítána odchylka získaného tvaru polyedru od ideální struktury (viz Tabulka 9). Manganatý komplex se nejvíce blíží tvaru trigonálního prismatu s přidaným vrcholem, železnatý i kobaltnatý komplex pak mají nejbližší k tvaru trigonálního prismatu a nikelnatý komplex má tvar deformované čtvercové pyramidy.

Kromě toho je rovněž zajímavé pozorovat míru deformace samotného makrocycly (viz demonstrační Obr. 49 níže). Pro kvantifikaci této deformace byly vypočteny úhly mezi dvěma rovinami. První rovina byla proložena čtyřmi atomy – centrálním iontem, pyridinovým dusíkovým atomem a krajními -NH- dusíkovými atomy. Druhá byla proložena centrálním atomem a piperazinovými dusíkovými atomy. V případě manganatého komplexu lze naměřit pootočení rovin o $44,1^\circ$. Struktura železnatého a kobaltnatého komplexu je velmi podobná – pootočení rovin odpovídá $53,4^\circ$ pro Fe(II) a $53,6^\circ$ pro Co(II). U nikelnatého komplexu je pak rozdíl ještě výraznější – $61,4^\circ$.

V tomto případě tedy lze tvrdit, že se snížením koordinačního čísla o jednotku, dochází k pootočení roviny, která prochází piperazinovými dusíkovými atomy, o zhruba 10° , což svědčí o značné flexibilitě makrocyclického ligandu. Dříve publikovaný komplex $[\text{PbL}_{\text{diProp}}]^{2+}$ naproti tomu vytvářel téměř planární uspořádání s tvarem blízkým pětiúhelníku (zde se uplatňuje efekt inertního elektronového páru, který způsobuje vznik tzv. „hemidirected“ koordinace) a k torzi piperazinového kruhu nedochází.⁶



Obr. 49: Levá část obrázku: znázornění proložení rovin na příkladu $[\text{NiL}_{\text{diProp}}]^{2+}$: zelená rovina proložená centrálním atomem a atomy N1 a N2; modrá rovina proložená centrálním atomem a atomy N3, N4 a N5. Pravá část obrázku: tvary koordinačních polyedrů jednotlivých komplexů (pořadí odpovídá Obr. 48) s vyznačením pootočení piperazinového kruhu (černé šipky).

19.2.2. Magnetické charakteristiky komplexů ligandu L_{diProp}

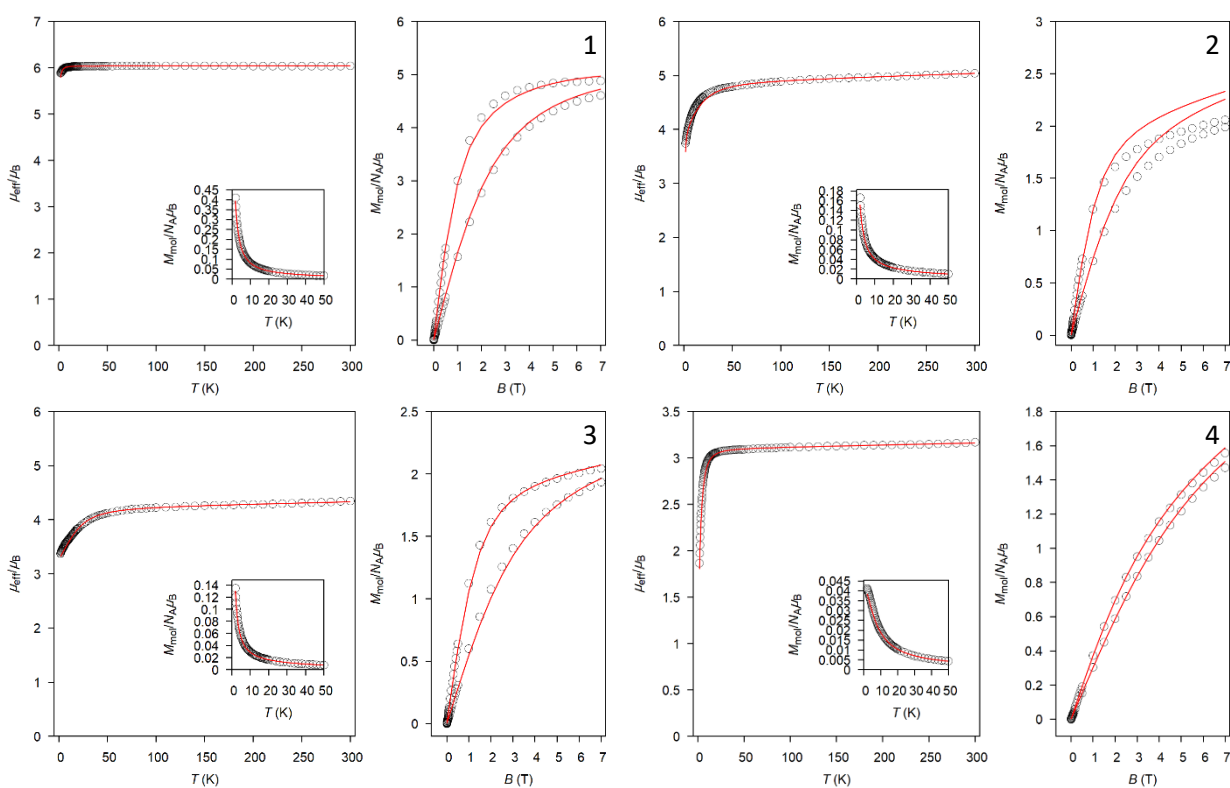
U všech čtyř výše zmíněných komplexů byla provedena magnetochemická měření ve stejnosměrném magnetickém poli (DC) a v případě kobaltnatého komplexu i v poli střídavém (AC). DC měření byly získány závislosti efektivního magnetického momentu na teplotě – v případě železnatého, kobaltnatého a nikelnatého komplexu je možno pozorovat pod teplotou cca 50 K pokles hodnoty μ_{eff}/μ_B , který je s největší pravděpodobností způsoben ZFS. Dalším vysvětlením by mohla být přítomnost antiferomagnetické výměnné interakce, nicméně tuto variantu lze vyloučit na základě fitování získaných dat teplotní závislosti molární magnetizace (viz Obr. 50), kdy žádná výměnná interakce nebyla zjištěna. Navíc, pokud by zde taková výměna byla přítomna, nacházelo by se ve spektru maximum při nízké teplotě, což v tomto případě nenastává, a lze tedy tento jev připsat ZFS. U manganatého komplexu je tento pokles rovněž přítomen, nicméně v mnohem menší míře.

Na základě hodnot efektivních magnetických momentů naměřených za pokojové teploty (300 K) je patrné, že se všechny komplexy nacházejí ve vysokospinovém uspořádání. Výsledné údaje μ_{eff}/μ_B byly poté porovnány s čistě-spinovými hodnotami vypočtenými pomocí rovnice (3) ($g=2$). U manganatého a železnatého komplexu se obě hodnoty poměrně shodují, nicméně především v případě kobaltnatého a také nikelnatého komplexu je naměřená hodnota vyšší než teoretická. Tato odchylka je obvykle vysvětlována ne zcela vyhaslým příspěvkem orbitálního momentu hybnosti k výslednému magnetickému momentu. Dále byly získány parametry ZFS – D (parametr axiálního štěpení) a E (parametr rombického štěpení).

Tabulka 7: Hodnoty efektivních magnetických momentů: první sloupec byl vypočten pomocí čistě-spinového vztahu (viz rovnice 3), druhý a třetí sloupec představují reálně naměřené hodnoty při 300 a 1,9 K (tedy hodnoty získané při nejvyšší a nejnižší měřené teplotě).

Komplex	μ_{eff}/μ_B (teor.)	μ_{eff}/μ_B (real, $T = 300$ K)	μ_{eff}/μ_B (real, $1,9$ K)	g-faktor	D (cm ⁻¹)	E/D
[MnL _{diProp} (ClO ₄)]	5,92	6,04	5,89	2,041	0,878	0,00005
[FeL _{diProp} (CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	4,90	5,04	3,74	1,961	8,686	0,319
[CoL _{diProp} (CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	3,88	4,35	3,37	2,173	-19,554	0,333
[NiL _{diProp}](ClO ₄) ₂	2,83	3,08	1,87	2,188	-10,862	0,242

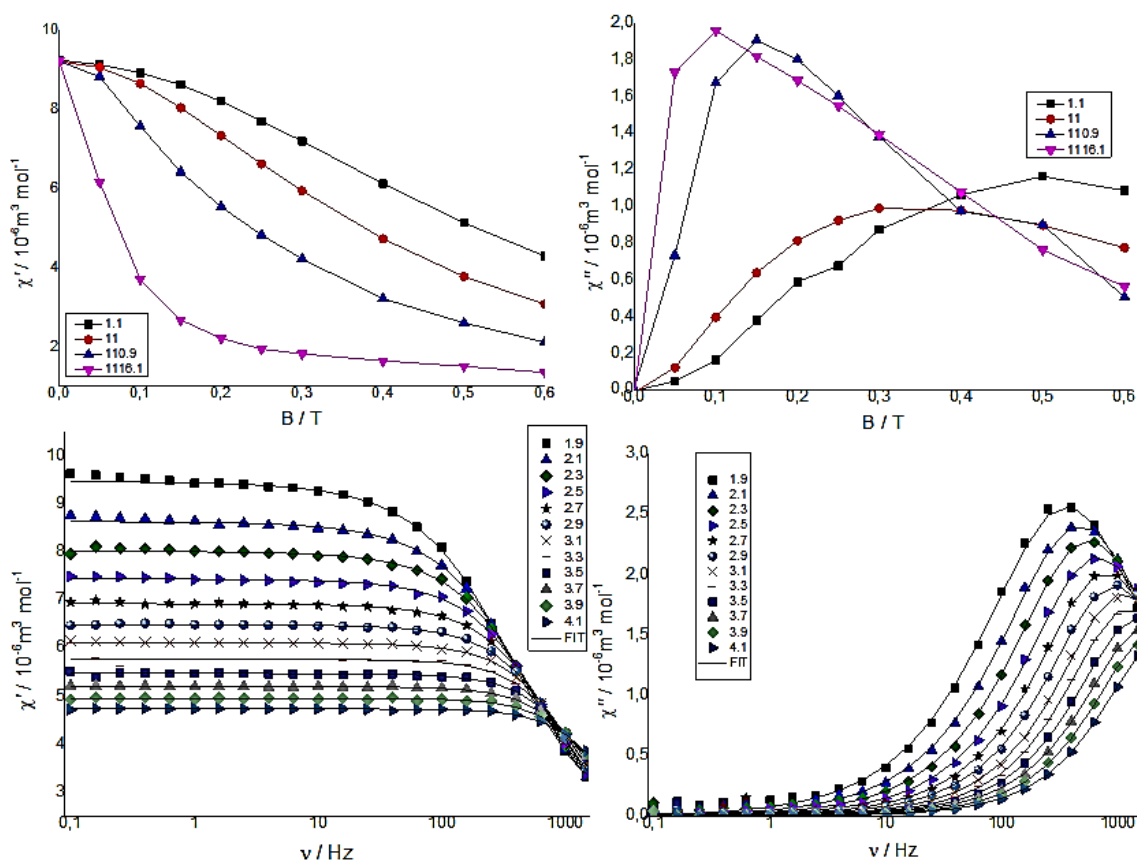
Grafické výsledky magnetických DC dat teplotní a pólové závislosti jsou zobrazeny v Obr. 50 níže:



Obr. 50: Teplotní (vlevo) a pólové (vpravo) závislosti efektivního magnetického momentu a molární magnetizace pro jednotlivé komplexy: **1** = [MnL_{diProp}(ClO₄)], **2** = [FeL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂, **3** = [CoL_{diProp}(CH₃CN)](ClO₄)₂ a **4** = [NiL_{diProp}](ClO₄)₂. Černé kroužky představují experimentálně získané hodnoty, červená křivka potom fit získaný pomocí spinového Hamiltoniánu. Data pólové závislosti pak obsahují dvě křivky získané měřením při 2 a 4,6 K.

V případě kobaltnatého komplexu byla provedena ještě AC magnetická měření, která potvrdila, že tento komplex vystupuje jako tzv. polem indukovaný jednomolekulový magnet. Důkazem tohoto chování je výsledek měření imaginární složky magnetické susceptibility χ'' v závislosti na vnějším magnetickém poli (viz Obr. 51 vpravo nahoře) – v přítomnosti externího pole je tato složka nenulová

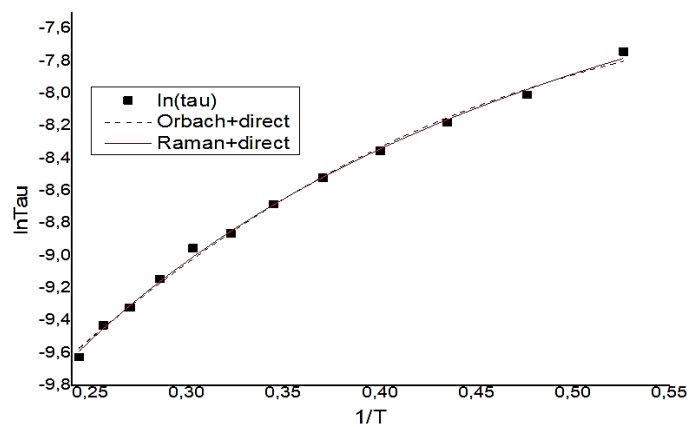
(dochází tedy k opožďování imaginární složky za reálnou, která je ve fázi s vnějším AC polem, což je důkazem pomalé relaxace magnetizace). Pro určení optimálního pole B_{DC} bylo měření provedeno při vybraných frekvencích (zde 1,1; 11; 110,9 a 1116,1 Hz) – zpravidla bývá vybráno takové pole, kde je χ'' maximální (resp. takové, kde je maximální rozdíl mezi jejími hodnotami pro různé frekvence). Zde bylo vybráno pole $B_{CD} = 0,1$ T pro měření frekvenční závislosti reálné a imaginární složky susceptibility (viz Obr. 51 dole).



Obr. 51: Závislost jednotlivých složek susceptibility (reálná vlevo, imaginární vpravo) na poli (nahore) a frekvenci (dole). Hodnoty v tabulkách jednotlivých grafů uvádějí frekvence, při nichž bylo měření prováděno.

Ve frekvenční závislosti imaginární složky je přítomno pouze jedno maximum, což svědčí o přítomnosti jednoho relaxačního procesu. Hodnota energetické bariéry U mezi dvěma spinovými stavy a relaxační čas systému τ_0 je následně možno zjistit vynesemím závislosti $\ln\tau$ vůči hodnotě T^{-1} (viz kapitola 2.3.3), kdy jednotlivé hodnoty jsou vypočteny z křivky frekvenční závislosti χ'' . Energetická bariéra v případě kobaltnatého komplexu činí $U/k = 13,02 \pm 1,03$ K a relaxační čas $\tau_0 = (4,35 \pm 1,11) \cdot 10^{-6}$. Tyto hodnoty jsou obvyklé pro kobaltnaté SMMs s koordinačním číslem šest.^{92,140,141} Na závěr byla závislost relaxačního času na teplotě fitována pomocí rovnice (24) a bylo zjištěno, že je možné dosáhnout velmi dobré shody fitu s experimentálními daty, pokud je uvažována kombinace přímého a

Orbachova ($AH^m = 1157(70) T^m K^{-1} s^{-1}$, $U_{\text{eff}} = 10,13(1) K$, $\tau_0 = 4.3(12) \times 10^{-6} s$) nebo přímého a Ramanova relaxačního procesu ($AH^m = 787(135) T^m K^{-1} s^{-1}$, $C = 109(45) K^{-n} s^{-1}$). Podrobnější popis magnetického chování je uveden v publikaci (Příloha 4).



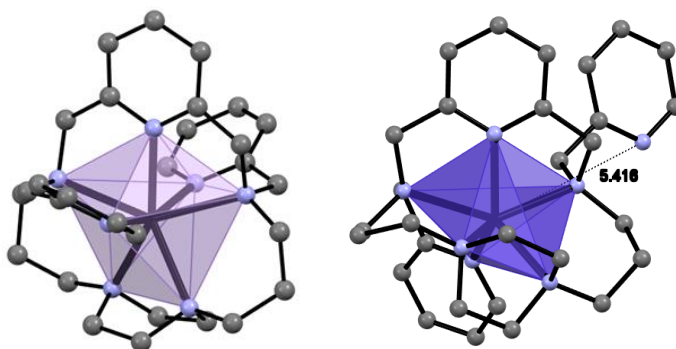
Obr. 52: Závislost $\ln\tau$ na hodnotě T^{-1} .

20. DERIVÁTY LIGANDU L_{diProp} A JEJICH KOMPLEXY – PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE

20.1. Příprava makrocyclického ligandu py_2-L_{diProp} , jeho vlastnosti a komplexy

Příprava py_2-L_{diProp} byla provedena jednoduchou substituční reakcí ligandu L_{diProp} s 2-(chlormethyl)pyridinem v acetonitrilu. Výchozí 2-(chlormethyl)pyridin hydrochlorid byl nejprve zneutralizován pomocí $NaHCO_3$ v dichlormethanu, díky čemuž mohl být následně rozpuštěn v acetonitrilu a k roztoku L_{diProp} přidán pomocí lineární pumpy. Po zpracování reakční směsi byla provedena TLC chromatografie (silikagel + ethanol/25% vodný roztok amoniaku, 5/2) – na základě zkušenosti s podobnými systémy (tj. substituovanými makrocykly) bylo usouzeno, že signál nacházející se v čele bude odpovídat požadovanému produktu. Reakční směs pak byla rozdělena pomocí sloupcové chromatografie (soustava totožná s TLC) a po spojení a zpracování příslušných frakcí byl produkt izolován jako béžový prášek. Následně byla provedena měření MS, 1H a ^{13}C NMR, gs-COSY, gs-HMBC a gs-HMQC, která potvrdila přítomnost požadované látky, viz Přílohy 1 Obr. 88 až Obr. 92.

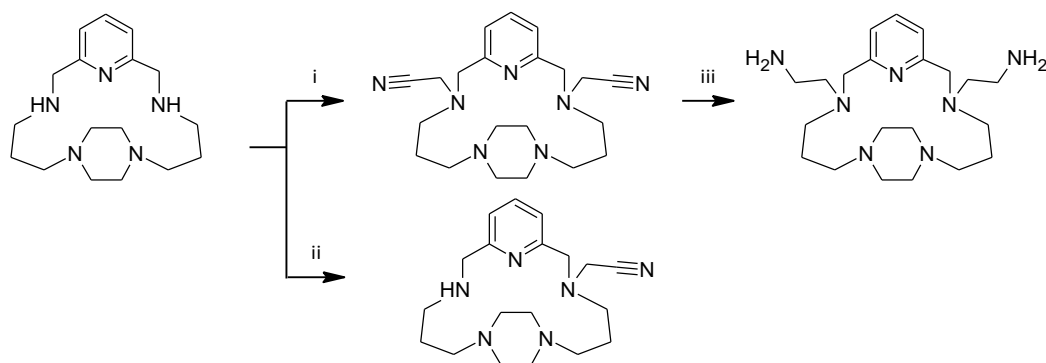
Poté byla provedena příprava komplexů s Mn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II) ionty, kdy jako výchozí soli byly použity příslušné chloristany. Kromě železnatého komplexu se ve všech případech podařilo izolovat krystaly. Krystalová struktura byla vyřešena pouze v případě manganatého a kobaltnatého komplexu. V případě Mn(II) komplexního kationtu je přítomno koordinační číslo 5+2, vazby mezi centrálním atomem a dusíkovými atomy v benzylových polohách jsou prodlouženy (semikoordinace s délkou vazby 2,53 Å). Odlišná situace nastává v případě kobaltnatého komplexu, kde byla zjištěna přítomnost koordinačního čísla šest – jedno z methylpyridinových ramen je odvráceno a nedochází k vytvoření vazby mezi dusíkovým atomem a kobaltnatým kationtem (vzdálenost 5,42 Å). Tvarově se pak koordinační polyedr nejvíce blíží trigonálnímu prismatu (viz Přílohy 3: Tabulka 10 a Tabulka 11).



Obr. 53: Molekulová struktura komplexních kationtů $[Mn(py_2-L_{diProp})]^{2+}$ (vlevo) a $[Co(py_2-L_{diProp})]^{2+}$ (vpravo) nalezená ve strukturách komplexů $[Mn(py_2-L_{diProp})](ClO_4)_2$ a $[Co(py_2-L_{diProp})](ClO_4)_2$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve struktuře jsou barevně vyznačeny tvary koordinačních polyedrů. (Barvy prvků: šedá = uhlík; modrá = dusík.)

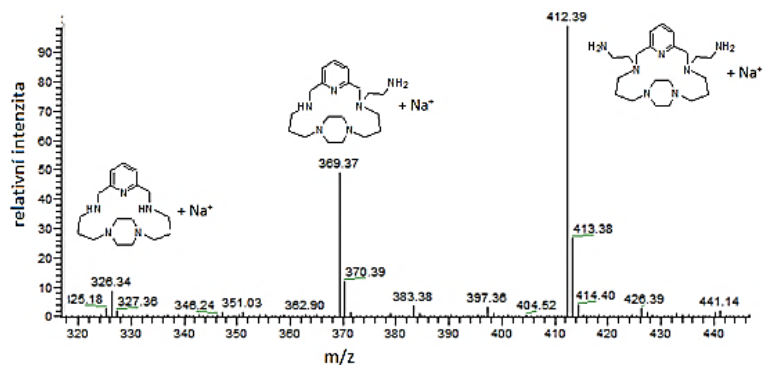
20.2. Příprava makrocyclického ligandu (NH₂et)₂-L_{diProp}, jeho vlastnosti a komplexy

Příprava ligandu (NH₂et)₂-L_{diProp} byla provedena prostřednictvím dvou dílčích kroků – přípravy (CNCH₂)₂-L_{diProp} reakcí výchozího L_{diProp} s chloracetonitrilem a jeho následnou redukcí. První substituční krok byl nejprve proveden v bezvodém ethanolu (viz kapitola 4.5), nicméně tato cesta vedla (na základě měření MS spektra) pouze k jedenkrát substituovanému derivátu (viz schéma v Obr. 54), a kromě něj docházelo ke vzniku dalších vedlejších dále nespecifikovaných produktů. Stejná reakce byla následně provedena se záměnou bezvodého ethanolu za acetonitril. Postupnou úpravou reakčních podmínek (tj. 1 hodina reflux a následně 24 h míchání za pokojové teploty) byl nakonec získán (CNCH₂)₂-L_{diProp} v poměrně čistém stavu, který byl bez dalších úprav použit do druhého redukčního kroku. Tyto podmínky byly zvoleny po sérii pokusů, kdy prodloužení doby varu reakční směsi vedlo k degradaci produktu (nejspíše docházelo k rozkladu chloracetonitrilu), a naopak její zkrácení opět vedlo ke vzniku jedenkrát substituovanému derivátu.



Obr. 54: Schéma syntézy ligandu (NH₂et)₂-L_{diProp}: i) CH₃CN, K₂CO₃, 1 h reflux, 88 %; ii) bezvodý ethanol, K₂CO₃; iii) Raneyův nikl, NaBH₄, NaOH, methanol, 71 %.

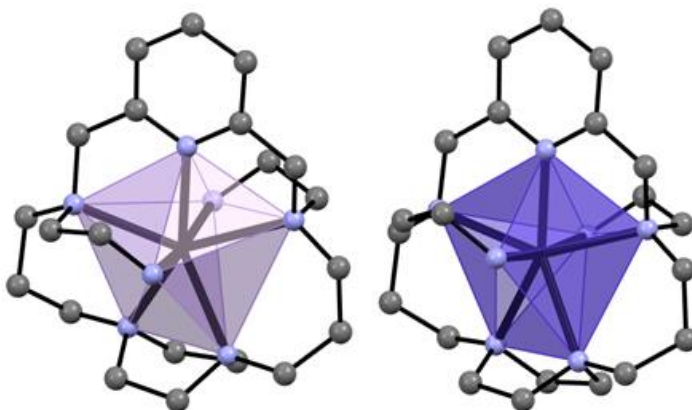
Redukce byla provedena totožným způsobem jako v případě *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu, viz kapitola 4.6. Po zpracování reakční směsi bylo provedeno měření MS, které odhalilo, že kromě požadovaného produktu je přítomen rovněž jedenkrát substituovaný derivát a v malém množství i nezreagovaný L_{diProp}, viz Obr. 55.



Obr. 55: MS spektrum reakční směsi při přípravě (NH₂et)₂-L_{diProp}.

Pro přečištění byla zvolena opět metoda sloupcové chromatografie s gradientovou elucí. Jako mobilní fáze byla použita směs ethanol / 25% vodný roztok NH_4OH v poměrech 10/1, 5/1 a 1/1, kdy byl požadovaný produkt získán ve formě béžové pevné látky s výtěžností 71 %. Identita a čistota látky byla následně potvrzena měřeními MS a 1D i 2D NMR spekter (viz Přílohy 1 – Obr. 95 až Obr. 99).

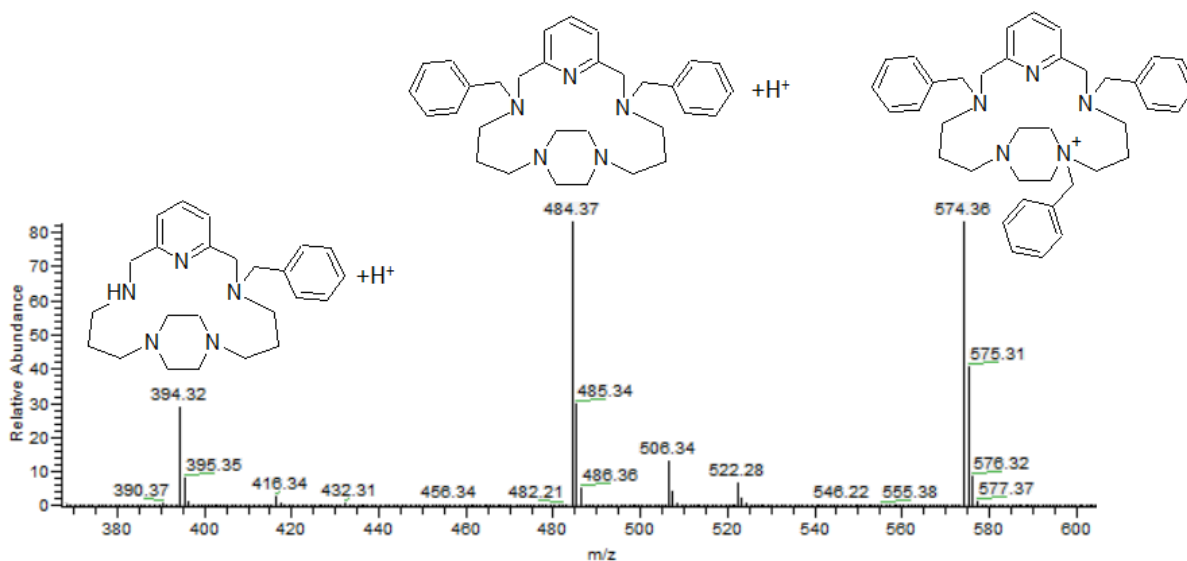
Poté byly připraveny manganaté, kobaltnaté a nikelnaté komplexy, přičemž od prvních dvou zmíněných se z monokrystalové rentgenostrukturní analýzy podařilo získat molekulové struktury. Manganatý komplex vystupuje v koordinačním čísle 5+2, vazby mezi centrálním atomem a dusíkovými atomy v benzylových polohách jsou prodlouženy (délka semikoordinační vazby 2,52 Å). Koordinační polyedr se svým tvarem nejvíce blíží pentagonální bipyramidě. Kobaltnatý komplex pak rovněž vystupuje v koordinačním čísle sedm, kde čtyři z vazeb lze považovat spíše za semikoordinační (jejich mezijaderná vzdálenost ~2,47 Å). Tvarově koordinační sféra také nejvíce odpovídá pentagonální bipyramidě (viz Přílohy 3, Tabulka 10 a Tabulka 11).



Obr. 56: Molekulová struktura komplexních kationtů $[\text{Mn}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})]^{2+}$ (vlevo) a $[\text{Co}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})]^{2+}$ (vpravo) nalezená ve strukturách komplexů $[\text{Mn}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ a $[\text{Co}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve struktuře jsou barevně vyznačeny tvary koordinačních polyedrů. (Barvy prvků: šedá = uhlík; modrá = dusík.)

20.3. Příprava makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, jeho vlastnosti a komplexy

Syntéza $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ byla provedena jednoduchou substitucí výchozího L_{diProp} s benzylbromidem v bezvodém acetonitrilu za přítomnosti bezvodého K_2CO_3 . Protože jsou bromidy reaktivnější než chloridy (s nimiž se pracovalo v předchozích případech), bylo třeba syntézu optimalizovat. V případě, že byla reakční směs zahřívána (buť na krátkou dobu – 10 min), docházelo ke vzniku třikrát substituovaného produktu ($\text{bn}_3\text{-L}_{\text{diProp}}$) a hmotnostní spektrum takové reakční směsi pak ukazovalo na přítomnost tří hlavních složek: jednou substituovaného ligandu ($\text{bn-L}_{\text{diProp}}$), $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ a třikrát substituovaného ($\text{bn}_3\text{-L}_{\text{diProp}}$), viz MS spektrum na Obr. 57. Podobné chování bylo pozorováno u monobenzylovaného derivátu side-bridge cyklamů (1,5,8,12-tetraazabicyclo[10.2.2]hexadekan, tj. jedná se o látku, která je strukturně velmi podobná ligandu L_{diProp}), kde substituční reakce s benzylbromidem vedla ke vzniku kvartérní amoniové soli na piperazinovém kruhu namísto toho, aby se substituovala jediná přítomná -NH- skupina.¹⁴² Pokud se po reakci přistoupilo k rozdělení složek pomocí sloupcové chromatografie, $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ se sice podařilo získat jako čistou látku, nicméně s velmi nízkou výtěžností – pouze 15–20 %. Téměř dvojnásobné množství pak připadalo na $\text{bn}_3\text{-L}_{\text{diProp}}$.

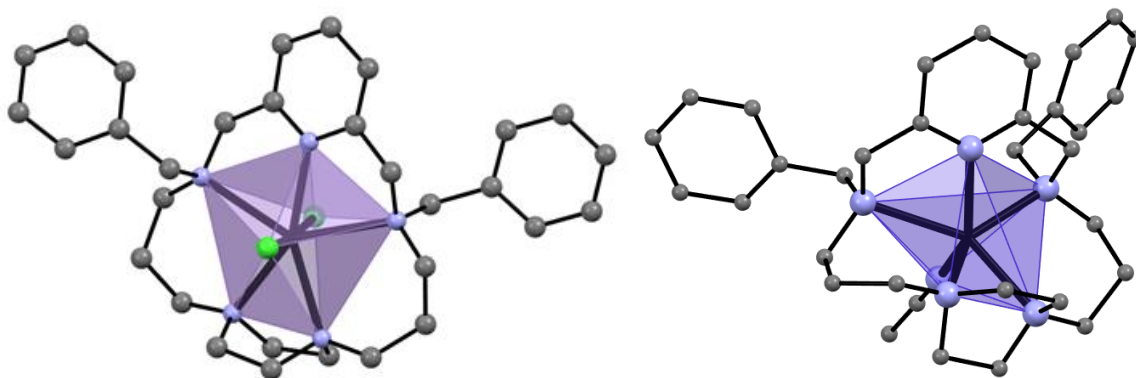


Obr. 57: Hmotnostní spektrum reakční směsi při přípravě ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$.

V případě, že byla substituce provedena za pokojové teploty, byla přítomnost $\text{bn}_3\text{-L}_{\text{diProp}}$ snížena ve prospěch požadovaného produktu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$. Ten se navíc podařilo izolovat pomocí krystalizace po mírném odpaření acetonitrilu na vzduchu za pokojové teploty, kdy byl ligand získán jako pevná bílá látka. Pro odstranění zbytků solí byl ligand rozpuštěn v chloroformu a extrahován destilovanou vodou. Výsledkem byla čistá bílá pevná látka s výtěžností reakce 46 %.

Takto izolovaný produkt byl následně použit na přípravu komplexů. Krystaly vhodné pro monokrystalovou rentgenostrukturální analýzu se podařilo získat pouze v případě manganatého a

kobaltnatého komplexu, ve zbylých případech (tj. železnatý, nikelnatý a dysprositý komplex) se krystaly připravit nepodařilo – docházelo ke vzniku nedefinovaných olejů.



Obr. 58: Molekulová struktura $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})\text{Cl}_2]$ (vlevo) a komplexního kationtu $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (vpravo) nalezeného ve struktuře komplexu $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány. Ve struktuře jsou barevně vyznačeny tvary koordinačních polyedrů. (Barvy prvků: šedá = uhlík; modrá = dusík; zelená = chlor.)

Benzylová ramena byla na ligand L_{diProp} původně připojena s předpokladem, že by objemné substituenty mohly vystupovat v roli sterické zábrany, a znemožnit tak koordinaci aniontů či molekul rozpouštědla. Tato domněnka však byla nakonec vyvrácena po vyřešení struktur manganatého a kobaltnatého komplexu, které jsou velmi podobné komplexům základního ligandu L_{diProp} . Manganatý komplex má koordinační číslo sedm (koordinační polyedr zaujímá tvar trigonálního prismatu s přidaným vrcholem), kdy dvě polohy jsou obsazeny atomy chloridových aniontů a vazby k dusíkovým atomům ligandu jsou ve srovnání s ligandem L_{diProp} (s výjimkou vazby směřující k pyridinovému dusíkovému atomu) prodlouženy. Největší prodloužení lze pozorovat u vazeb mezi centrálním atomem a dusíkovými atomy v benzylových pozicích (u manganatého komplexu průměrně o 0,25 Å, u kobaltnatého komplexu o 0,11 Å), což je v souladu se schopností benzylové skupiny odčerpávat elektronovou hustotu. Kobaltnatý kation má koordinační číslo šest (přibližný tvar trigonální prismatu, viz Přílohy 3: Tabulka 10 a Tabulka 11). Kromě pěti donorových atomů ligandu dochází k navázání molekuly acetonitrilu.

20.4. Příprava makrocyclického ligandu (NH₂prop)₂-L_{diProp}, jeho vlastnosti a komplexy

Příprava ligandu (NH₂prop)₂-L_{diProp} byla provedena ve dvou krocích, avšak bez izolace meziproductu. V prvním kroku byla provedena substituce pomocí *N*-(3-brompropyl)ftalimidu, kdy byla reakční směs monitorována pomocí měření MS. Na základě několika pokusů bylo nakonec zjištěno, že nejlepších výsledků je dosaženo v případě, že je reakční směs míchána po dobu 24 h za pokojové teploty – reakce je svým průběhem velmi podobná výše uvedené substituci (viz kapitola 20.3), kdy zvýšení teploty vede ke vzniku třikrát substituovaného produktu.

Aniž by byl meziproduct (tj. ftalimidy chráněný amin) izolován, byla provedena deprotektce ftalimidových skupin pomocí roztoku hydrazinu. Následně bylo třeba provést přečištění pomocí sloupcové chromatografie na silikagelu s gradientovou elucí. Mobilní fázi tvořila směs ethanol / 25% vodný roztok NH₄OH v poměrech 10/1 → 5/1 → 1/1. Tato soustava se jevila jako nejlepší varianta (vyzkoušeny byly jiné poměry i jiné soustavy, např. ethylacetát/cyklohexan, chloroform/methanol, chloroform/methanol/25% vodný roztok NH₄OH...), přesto však retenční faktory jednotlivých látek (tj. výchozího L_{diProp} a jednou a dvakrát substituovaného ligandu) byly poměrně blízké, což mělo za následek nízký výtěžek reakce – 36 %.

Takto připravený ligand byl potom použit na přípravu komplexů. Pro komplexaci byla opět použita série chloristanů (Mn(II) → Ni(II)). V krystalické formě se podařilo izolovat pouze nikelnatý komplex ve velmi malém množství (nevážitelném). Z tohoto důvodu byla látka charakterizována pouze pomocí hmotnostní spektrometrie a infračervené spektroskopie – obě tyto metody nasvědčují na existenci komplexu, nicméně protože se nezdařilo získat monokrystal, molekulovou strukturu nebylo možné potvrdit přímou metodou, tedy monokrystalovou rentgenostrukturální analýzou. Ostatní komplexy se izolovat nepodařilo, bez ohledu na soustavu, z níž byly krystalizovány. Ve všech případech vznikaly oleje, nepodařilo se je získat ani ve formě prášku.

21. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce si vytyčila několik hlavních cílů: provést rešerši týkající se současného stavu problematiky piperazin-obsahujících makrocyclických ligandů a jejich komplexů, seznámit se se základy magnetochemie, provést resyntézu 17členného ligandu L_{diProp} a jeho o jeden a dva uhlíky kratších analog – tedy ligandů L_{EtProp} a L_{diEt} , a nakonec připravit derivát 17členného ligandu, ligand py_2-L_{diProp} a jejich komplexy s vybranými přechodnými kovy nebo lanthanoidy. Nad rámec stanovených cílů práce pak byly připraveny ligandy $(NH_2et)_2-L_{diProp}$, bn_2-L_{diProp} a $(NH_2prop)_2-L_{diProp}$ a jejich komplexy s vybranými přechodnými kovy.

Rešeršní část práce popisuje sérii ligandů, které splňovaly tři hlavní podmínky: ligand musí obsahovat pyridinové jádro, které je součástí makrocyclického skeletu; ligand obsahuje pět N-donorových atomů (přičemž nejsou počítány donorové atomy náležící pendantním ramenům); ligand v makrocyclickém skeletu obsahuje piperazinový kruh (nicméně tato podmínka vzhledem k velmi malému počtu takovýchto látek nebyla striktně dodržována). Hlavním závěrem této části je především fakt, že piperazin-obsahující makrocycly jsou poměrně málo prozkoumanou skupinou látek, které však mohou disponovat zajímavými vlastnostmi a jistě si zaslouží další studium. Dále byl v teoretické části zpracován úvod do problematiky magnetochemie. Ve zkratce byly popsány základní typy magnetických materiálů a více pozornosti pak bylo věnováno samotnému popisu magnetického chování, a především pak problematice tzv. jednomolekulových magnetů a s tím souvisejících pojmů jako jsou magnetická anizotropie či štěpení v nulovém poli.

V rámci experimentální části se podařilo připravit 7 makrocyclických ligandů (6 z nich jsou strukturně nové látky), s nimiž bylo získáno 15 komplexů. Od 12 z nich byly úspěšně vyřešeny krystalové struktury pomocí monokrystalové rentgenostrukturní analýzy. V průběhu vlastní práce pak bylo možno sledovat určité trendy a získané komplexy rozdělit do několika sérií.

První sérii představuje trojice nikelnatých komplexů s ligandy L_{diProp} , L_{EtProp} a $L_{2(diEt)}$. Nikelnatý kation komplexu $[NiL_{diProp}](ClO_4)_2$ vystupuje v koordinačním čísle pět a současně dochází k výrazné deformaci celého makrocyclického ligandu, která je spojena s pootočením piperazinového kruhu. V případě, že dojde ke zkrácení makrocyclického skeletu o jednu $-CH_2-$ skupinu (tedy záměně jedné propylenové spojky za ethylenovou), dochází k zániku vazby směřující k $-NH-Et-$ skupině a nikelnatý ion zvýší koordinační číslo na šest navázáním chloristanového aniontu a molekuly methanolu – výsledný molekulový vzorec tedy odpovídá zápisu: $[NiL_{EtProp}(CH_3OH)(ClO_4)]ClO_4$. Zánik této vazby může být současně vodítkem, proč byla příprava analogického 15členné systému neúspěšná (tedy snaha získat komplex $[NiL_{diEt}](ClO_4)_2$) – ethylenové spojky jsou patrně již příliš krátké na to, aby mohlo během cyklizační reakce dojít k uzavření celého systému, v důsledku čehož nakonec vzniká dvojnásobně velký

30členný cyklus $L_{2(\text{diEt})}$. Tento ligand poskytuje dvojjaderný komplex, kde nikelnatý ion opět vystupuje v koordinačním čísle šest – opět zaniká jedna z vazeb k donorovým atomům ligandu a dochází ke koordinaci molekuly DMF a acetonitrilu. Vzniká tedy komplex $[\text{Ni}_2L_{2(\text{diEt})}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_4$. Pro všechny tři komplexy byly provedeny výpočty odchylek od ideálních tvarů koordinačních polyedrů pomocí programu SHAPE, viz Přílohy 3 Tabulka 8.

Druhou sérií jsou komplexy ligandu L_{diProp} . Tento ligand byl popsán již dříve,¹ nicméně v rámci této práce se podařilo syntézu optimalizovat (především díky použití lineární pumpy), a zvýšit tak výtěžnost z původních 20 % až na 76 %. Nově byla rovněž provedena magnetochemická měření a připraveny komplexy s Mn(II), Fe(II) a Co(II) kationty. Ze strukturního hlediska bylo zajímavé pozorovat flexibilitu systému jako takového – se zmenšujícím se iontovým poloměrem centrálního iontu (a tedy současně s klesajícím koordinačním číslem ze 7 u Mn(II), přes 6 u Fe(II) a Co(II) až po 5 u Ni(II)) bylo možné sledovat otáčení piperazinového cyklu vůči rovině pyridinového jádra a odklon ligandu od planární koordinace v pentagonální rovině. Zjednodušeně lze tvrdit, že s poklesem koordinačního čísla o jednotku dochází k pootočení o zhruba 10° (výsledky výpočtů programu SHAPE jsou uvedeny v Přílohách 3, viz Tabulka 9.) Od všech komplexů byla rovněž provedena DC magnetická měření, kdy z teplotní závislosti efektivního magnetického momentu bylo možné zjistit štěpení v nulovém poli (zejména u Fe(II), Co(II) a Ni(II)). V případě kobaltnatého komplexu byla rovněž provedena AC měření, která potvrdila, že se tento komplex chová jako polem indukovaný jednomolekulový magnet. I přesto, že připravené komplexy L_{diProp} s Co(II) nebo s Fe(II) neměly koordinační číslo 5 nebo 7 ale 6, tvar trigonálního prismatu koordinační geometrie zapříčinil pozorování velké míry magnetické anizotropie. Získané výsledky a data pro komplexy s ligandem L_{diProp} byly zpracovány do podoby publikace, která je přijata do tisku v časopise Dalton Transactions (viz Přílohy 4).

Třetí částí práce byla příprava derivátů ligandu L_{diProp} , kdy byly ve finále získány čtyři strukturně nové látky: $\text{py}_2\text{-}L_{\text{diProp}}$, $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-}L_{\text{diProp}}$, $\text{bn}_2\text{-}L_{\text{diProp}}$ a $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-}L_{\text{diProp}}$. Komplexy se podařilo izolovat v případě prvních tří zmíněných ligandů, přičemž vždy se jednalo o komplexy Mn(II) a Co(II). Z tohoto důvodu byly jako třetí série popsány komplexy manganu a jako čtvrtá komplexy kobaltu, kde lze demonstrovat vliv koordinačního okolí na výslednou strukturu komplexu.

Manganatý kation je ze všech čtyř použitých iontů nejpřesněji umístěn v centru makrocyclické kavity a vynucuje si poměrně planární uspořádání ligandu. Z tohoto důvodu všechny čtyři izolované komplexy vystupují v koordinačním čísle sedm (resp. ve všech případech derivátů ligandu L_{diProp} došlo k oslabení některých z vazeb, a jedná se tedy spíše o vazby semikoordinační). S ligandy $\text{py}_2\text{-}L_{\text{diProp}}$ a $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-}L_{\text{diProp}}$ byly připraveny komplexy, jejichž koordinační čísla lze popsat jako 5+2 (došlo k prodloužení vazeb ke krajním -N- donorovým atomům nesoucí pendantní ramena na hodnoty $\sim 2,5 \text{ \AA}$ i vyšší) s tvarem pentagonální bipyramidy. Komplex s $\text{bn}_2\text{-}L_{\text{diProp}}$ je velmi podobný základnímu komplexu

$[\text{MnL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ s pouhou záměnou chloristanových aniontů za chloridové ionty, tedy $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})\text{Cl}_2]$.

Poslední sérii představují tedy kobaltnaté komplexy ligandů $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ a $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$. Protože cílem práce by mělo být především hledání látek s vysokou mírou magnetické anizotropie (která je nutnou podmínkou toho, aby látka mohla vystupovat jako SMM), byla zde snaha o přípravu komplexů s koordinačním číslem 5 či 7, u nichž by se tato vlastnost mohla ve větší míře projevit. Tohoto bylo dosaženo pouze v případě komplexu $[\text{Co}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$, kde lze koordinační číslo popsat jako 3+4 s tvarem koordinačního polyedru nejbližšímu pentagonální bipyramidě. Komplex $[\text{Co}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ má koordinační číslo 6 – jedno z methylpyridinových ramen bylo odvráceno. Protože u základního komplexu $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ docházelo ke koordinaci molekuly solventu, jevila se jako možná cesta příprava takového ligandu, který by vytvořil pro tyto menší molekuly sterickou zábranu. Na základě této úvahy byl navržen ligand $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, nicméně výsledný kobaltnatý komplex byl prakticky totožný s výchozím, tedy: $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$. Studium magnetických dat je pak předmětem dalšího bádání, které už přesahuje rozsah této diplomové práce.

Byla rovněž vyzkoušena příprava komplexů s lanthanoidy (dysprosium) od ligandů $\text{L}_{2(\text{diEt})}$, L_{diProp} a $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, avšak v žádném případě se nepodařilo získat látky v krystalické podobě, a proto nebyly podrobněji zkoumány a charakterizovány.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Alcock, N. W.; Moore, P.; Reader, C. J.; Roe, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 12, 2959–2963.
- (2) Bachrach, S. M.; Wilbanks, C. C. *J. Org. Chem.* **2010**, 75(8), 2651–2660.
- (3) Keypour, H.; Rezaeivala, M.; Valencia, L.; Pérez-Lourido, P. *Polyhedron* **2008**, 27(14), 3172–3176.
- (4) Keypour, H.; Rezaeivala, M.; Valencia, L.; Salehzaden, S.; Pérez-Lourido, P.; Khavasi, H. R. *Polyhedron* **2009**, 28(16), 3533–3541.
- (5) Keypour, H.; Rezaeivala, M.; Valencia, L.; Pérez-Lourido, P.; Mahmoudkhani, A. H. *Polyhedron* **2009**, 28(16), 3415–3418.
- (6) Keypour, H.; Rezaeivala, M.; Valencia, L.; Pérez-Lourido, P. *Polyhedron* **2009**, 28(18), 4096–4100.
- (7) Tripier, R.; Rousseaux, O.; Le Fur, M.; Beyler, M.; Fougere, O. *Fr. Demande, FR3068355 A120190104* **2019**.
- (8) Alpha, B.; Anklam, E.; Deschenaux, R.; Lehn, J.-M.; Pietraskiewicz, M. *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71(5), 1042–1052.
- (9) Noda, D.; Yasutake, M.; Takemura, H.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40(17), 3447–3450.
- (10) Bencini, A.; Biagini, S.; Giorgi, C.; Handel, H.; Le Baccon, M.; Mariani, P.; Paoletti, P.; Paoli, P.; Rossi, P.; Tripier, R.; Valtancoli, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5610–5621.
- (11) Marchand, A. P.; Chong, H.-S.; Alihodžić, S. *Tetrahedron* **1999**, 55(32), 9687–9696.
- (12) Takemura, H.; Nakamichi, H.; Nogita, R.; Iwanaga, T.; Yasutake, M.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44(27), 5087–5089.
- (13) Koch, W. O.; Barbieri, A.; Grodzicki, M.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Krüger, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35(4), 422–424.
- (14) Koch, W. O.; Kaiser, J. T.; Krüger, H.-J. *Chem. Commun.* **1997**, 22, 2237–2238.
- (15) Raffard, N.; Carina, R.; Simaan, A. J.; Saiton, J.; Rivière, E.; Tchertanov, L.; Bourcier, S.; Bouchoux, G.; Delroisse, M.; Banse, F.; Girerd, J.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 9, 2249–2254.
- (16) Stepanović, S.; Angelone, D.; Gruden, M.; Swart, M. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15(37), 7860–7868.
- (17) Appel, A. C. M.; Hage, R.; Tetard, D.; Twisker, R. S. *PCT Int. Appl., WO 2000012808 A1 20000309* **2000**.
- (18) Kiefer, G. E. *PCT Int. Appl., WO 9426276 A119941124* **1994**.
- (19) Kim, W. D.; Hrnčir, D. C.; Kiefer, G. E.; Sherry, A. D. *Inorg. Chem.* **1995**, 34(8), 2225–2232.
- (20) Roca-Sabio, A.; Bonnet, C. S.; Mato-Iglesias, M.; Esteban-Gómez, D.; Tóth, É.; deBlas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Plata-Iglesias, C. *Inorg. Chem.* **2012**, 51(20), 10893–10903.
- (21) Li, Y.; Lu, X.-M.; Sheng, X.; Lu, G.-Y.; Shao, Y.; Xu, Q. *J. Incl. Phenom. Macro.* **2007**, 59(1-2), 91–98.
- (22) Lee, W.-T.; Xu, S.; Dickie, D. A.; Smith, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013(22-23), 3867–3873.

- (23) Lee, W.-T.; Munez III, S. B.; Dickie, D. A.; Smith, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*(37), 9856–9859.
- (24) Wang, P.; Liang, G.; Boyd, C. L.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*(15), 2134–2139.
- (25) Xu, S.; Bucinsky, L.; Breza, M.; Krzystek, J.; Chen, C.-H.; Pink, M.; Telser, J.; Smith, J. M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*(22), 14315–14325.
- (26) Tang, F.; Qu, F.; Khusnutdinova, J. R.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(46), 14046–14050.
- (27) Pedrick, E. A.; Schultz, J. W.; Wu, G.; Mirica, L. M.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*(11), 5693–5701.
- (28) Filonenko, G. A. *J. Mater. Chem. C.* **2017**, *5*(7), 1638–1645.
- (29) Patil, P. H.; Filonenko, G. A.; Lapointe, S.; Fayzullin, R. R.; Khusnutdinova, J. R. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*(16), 10009–10027.
- (30) Raje, S.; Angamuthu, R. *Green Chem.* **2019**, *21*(10), 2752–2758.
- (31) Denat, F.; Lacour, S.; Brandés, S.; Guillard, R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*(25), 4417–4420.
- (32) Brandes, S.; Denat, F.; Lacour, S.; Rabiet, F.; Barbette, F.; Pullumbi, P.; Guillard, R. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *11*, 2349–2360.
- (33) Boros, E.; Rybak-Akimova, E.; Holland, J. P.; Rietz, J.; Rotile, N.; Blasi, F.; Day, H.; Latifi, R.; Caravan, P. *Mol. Pharm.* **2014**, *11*(2), 617–629.
- (34) Mirra, S.; Strianese, M.; Pellicchia, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *33*, 3900–3907.
- (35) Alcock, N. W.; Moore, P.; Omar, H. A. A.; Reader, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, *11*, 2643–2648.
- (36) Stetter, H.; Frank, W.; Mertens, R. *Tetrahedron* **1981**, *37*(4), 767–772.
- (37) Chellini, A.; Pagliarini, R.; Giovenzana, G. B.; Palmisano, G.; Sisti, M. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*(4), 793–800.
- (38) Riley, D. P.; Henke, S. L.; Lennon, P. J.; Weiss, R. H.; Neumann, W. L.; Rivers, W. J.; Aston, K. W.; Sample, K. R.; Rahman, H.; Ling, C.-S.; Shieh, J.-J.; Busch, D. H.; Szulbinski, W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*(18), 5213–5231.
- (39) Drahoš, B.; Kotek, J.; Hermann, P.; Lukeš, I.; Tóth, É. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(7), 3224–3238.
- (40) Hamal, S.; D'huys, T.; Rowley, W. F.; Vermeire, K.; Aquaro, S.; J., F. B.; Schols, D.; Bell, T. W. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*(42), 10517–10526.
- (41) Fernandes, A. S.; Costa, J.; Castro, M.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Félix, V. J. *Inorg. Biochem.* **2011**, *105*(3), 410–419.
- (42) Goncalves, S.; Oliveira, N. G.; Marques, J.; Costa, J.; Cabral, M. F.; Miranda, J.; Cipriano, M.; Guerreiro, P. S.; Castro, M. *Food Chem. Toxicol.* **2012**, *50*(6), 410–419.

- (43) Mohamed, G. G.; Omar, M. M.; El-Ela, M. S. A.; Hindy, A. M. M. *Environ. Toxicol. Chem.* **2011**, *93*(1), 57–72.
- (44) Curry, J. D.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*(4), 592–594.
- (45) Fleischer, E. B.; Hawkinson, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*(3), 720–721.
- (46) Nelson, S. M.; Bryan, P.; Busch, D. H. *Chem. Commun.* **1966**, *18*, 641–641.
- (47) Nelson, S. M.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*(9), 1859–1863.
- (48) Chen, Y. W. D.; Bard, A. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*(14), 2175–2181.
- (49) Nelson, S. M.; McIlroy, P. D. A.; Stevenson, C. S.; Konig, E.; Ritter, G.; Waigel, J. *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 991–995.
- (50) Gavey, E. L.; Pilkington, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *296*, 125–152.
- (51) Jimenez-Sandoval, O.; Ramirez-Rosales, D.; del Jesus Rosales-Hoz, M.; Sosa-Torres, M. E.; Zamorano-Ulloa, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1551–1556.
- (52) Sra, A. K.; Sutter, J.-P.; Guinneau, P.; Chasseau, D.; Yakhmi, J. V.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 778–782.
- (53) Paraschiv, C.; Sutter, J.-P.; Schmidtman, M.; Müller, A.; Andruh, A. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1611–1615.
- (54) Madalan, A. M.; Voronkova, V.; Galeev, R.; Korobchenko, L.; Maguel, J.; Herbert, W.; Roesky, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1995–1999.
- (55) Zhang, D.; Zhao, Z.; Wang, P.; Chen, X. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*(5), 1581–1585.
- (56) Zhang, D.; Wang, H.; Tian, L.; Jiang, J.; Ni, Z.-H. *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 2447–2451.
- (57) Zhang, D.; Wang, H.; Chen, Y.; Ni, Z.-H.; Tian, L.; Jiang, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5488–5496.
- (58) Dogaru, A.; Pichon, C.; Ababei, R.; Mitcov, D.; Maxim, C.; Toupet, L.; Mathoniere, C.; Clérac, R.; Andruh, M. *Polyhedron* **2014**, *75*, 146–152.
- (59) Venkatanakrishnan, T. S.; Sahoo, S.; Brefuel, N.; Duhayon, C.; Panlsen, C.; Barra, A. L.; Ramusesha, S.; Sutter, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *132*, 6047–6056.
- (60) Venkatanakrishnan, T. S.; Duhayon, C.; Gogoi, N.; Sutter, J.-P. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 403–406.
- (61) Shao, D.; Zhang, S.-L.; Zhao, X.-H.; Wang, X.-Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4360–6363.
- (62) Ababei, R.; Pichon, C.; Roubeau, O.; Li, Y.-G.; Bréfuel, N.; Buisson, L.; Guionneau, P.; Mathoniere, C.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14840–14853.
- (63) Huang, X.-C.; Zhou, C.; Shao, D.; Wang, X.-Y. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12671–12673.
- (64) Gavey, E. L.; Beldjoudi, Y.; Rawson, J. M.; Stamatatos, T. C.; Pilkington, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3741–3743.
- (65) Pradhan, R. N., et. al. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 252–250.

- (66) Newkome, G. R.; Pappalardo, S.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*(25), 4848–4851.
- (67) Nasso, I.; Galaup, C.; Havas, F.; Tisnés, P.; Picard, C.; Laurent, S.; Elst, L. V.; Muller, R. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(23), 8293–8305.
- (68) Fernandes, A. S., et. al. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*(3), 410–419.
- (69) Kimura, E.; Kosama, M.; Yatsunami, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*(11), 3182–3187.
- (70) Kimura, E.; Kodama, M.; Machida, R.; Ishizu, K. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 595–602.
- (71) Radecka-Paryzek, W. *Polyhedron* **2003**, *22*(20), 2773–2779.
- (72) Sayin, K.; Kariper, S. E.; Sayin, T. A.; Karakas, D. *Spectrochem. Acta Part A* **2014**, *133*, 348–356.
- (73) Dabrowiak, J. C.; Nafie, L. A.; Bryan, P. S.; Torkelson, A. T. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*(3), 540–544.
- (74) Cook, D. H.; Fenton, D. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, **1979**, *2*, 266–272.
- (75) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Anorganická chemie, Praha, Academia* **1973**, 614–622.
- (76) Tuček, J. *Úvod do magnetismu, magnetické vlastnosti materiálů a magnetické jevy v nanosvětě, Katedra experimentální fyziky, PŘF Univerzity Palackého, Olomouc* **2010**.
- (77) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- (78) Krzystek, J.; Telser, J. *Dalton Trans.* **2016**, *45*(42), 16751–16763.
- (79) Bar, A. K.; Pichon, C.; Sutter, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 346–380.
- (80) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets, Oxford University Press: New York* **2006**.
- (81) Gatteschi, D.; Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Sessoli, R.; Sorace, L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1514–1529.
- (82) Miller, J. S.; Gatteschi, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3065–3066.
- (83) Christou, G.; Gatteschi, D.; N., H. D.; Sessoli, R. *MRS Bull.* **2000**, *25*(11), 66–71.
- (84) Heslop, R. B. *Anorganická chemie, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha* **1982**, 92–99.
- (85) Vacík, J. *Obecná chemie, Státní pedagogické nakladatelství, Praha* **1985**, 105–106.
- (86) Remi, H. *Anorganická chemie 1. díl, SNTL - Nakladatelství technické literatury* **1971**, 332.
- (87) Mička, Z.; Lukeš, I. *Teoretické základy anorganické chemie, Nakladatelství Karolinum, Univerzita Karlova v Praze* **2016**, 49–50.
- (88) Barnard, A. K. *Teoretické základy anorganické chemie, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha* **1971**.
- (89) Lufaso, M. Chapter 8: Magnetic and Electrical Properties. *Dostupné z: https://www.unf.edu/~michael.lufaso/chem4627/ch8_solid_state.pdf*.
- (90) Ganyushin, D.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*(2), 024103.
- (91) van Slageren, J. *Introduction to Molecular Magnetism, <http://obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/molmag/material/123.pdf>*.

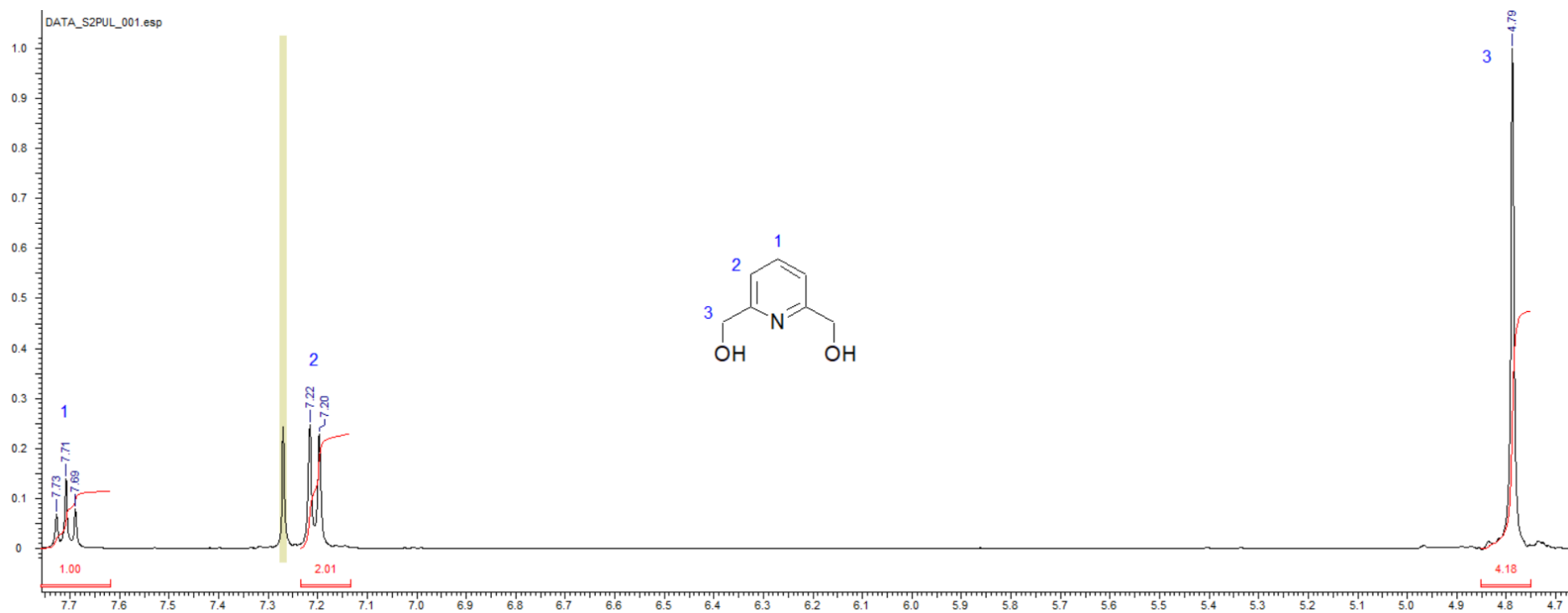
- (92) Brachňáková, B.; Matejová, S.; Moncol, J.; Herchel, R.; Pavlík, J.; Moreno-Pineda, E.; Ruben, M.; Šalitroš, I. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1249–1264.
- (93) Perfetti, M.; Sørensen, M. A.; Hansen, U. B.; Bamberger, H.; Lenz, S.; Hallmen, P. P.; Fennell, T.; Simeoni, G. G.; Arauzo, A.; Bartolomé, J.; Bartolomé, E.; Lefmann, K.; Weihe, H.; Slageren, v.; J., B., J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1–8.
- (94) Herak, M.; Miljak, M.; G., D.; Revcolevschi, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 1–13.
- (95) Gomez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 379–392.
- (96) Murie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995.
- (97) Boča, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815.
- (98) Vahtras, O.; Loboda, O.; Minaev, B.; Agren, H.; Ruud, K. *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 133–142.
- (99) Boča, R.; Rajnák, C.; Moncol, J.; Titiš, J.; Valigura, D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14314–14321.
- (100) Sessoli, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *274*, 801–813.
- (101) Novak, M. A.; Sessoli, R.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *146*, 211–213.
- (102) Langley, S. K.; Wielechowski, D. P.; Vieru, V.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Abrahams, B. F.; Chibotaru, L. F.; Murray, K. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12014–12019.
- (103) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225.
- (104) Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115(5)*, 1804–1816.
- (105) Lapo, B.; Wernsdorfer, W. *Nanoscience And Technology* **2010**, 194–201.
- (106) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (107) Aromi, G.; Aubin, S. M. J.; Bolcar, M. A.; Christou, G.; Eppley, H. J.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Huffman, J. C.; Squire, R. C.; Tsai, H.-L.; Wang, S.; Wemple, M. W. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3005–3020.
- (108) Ding, M.; Cutsail III, G. E.; Aravena, D.; Amoza, M.; Rouzieres, M.; Dechambenoit, P.; Losovyj, Y.; Pink, M.; Ruiz, E.; Clerac, R. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6132–6140.
- (109) Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagy, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651–13661.
- (110) Karasawa, S.; Zhou, G.; Morikawa, H.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13676–13677.
- (111) Miklovič, J.; Valigura, D.; Boča, R.; Titiš, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12484–12487.
- (112) Herchel, R.; Tuček, J.; Trávníček, Z. *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice* **2009**, Dostupné z: http://aqch.upol.cz/userfiles/file/Ulohy_AC.pdf.
- (113) Boger, J.; Yasuda, M.; Mitscher, L. A.; Drake, S. D.; Kito, P. A.; Thompson, S. C. *J. Med. Chem.* **1987**, *30(10)*, 1918–1928.

- (114) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
- (115) da Costa, J. C. S.; Pais, K. C.; Fernandes, E. L.; de Oliveira, P. M. S.; Mendonca, J. S.; de Souza, M. V. N.; Peralta, M. A.; Vasconcelos, T. R. A. *ARKIVOC* **2006**, *1*, 128–133.
- (116) Koz, G.; Özdemir, N.; Astley, D.; Dincer, M.; Astley, S. T. *J. Mol. Struct.* **2010**, *966(1)*, 39–47.
- (117) Ojo, B. *Synth. Commun.* **2012**, *42(12)*, 1731–1745.
- (118) Mistry, S.; Daras, E.; Fromont, C.; Jadhav, G.; Fischer, P. M.; Kellam, B.; Hill, S. J.; Baker, J. G. *PCT Int. Appl., WO 2012004549 A1 20120112* **2012**.
- (119) Davidsen, S. K.; Philips, G. W.; Martin, S. F. *Org. Synth.* **1987**, *65*, 119–134.
- (120) Zhang, J.; Shen, W.; Li, X.; Chai, Y.; Li, S.; Lv, K.; Gui, H.; Liu, M. *Molecules* **2016**, *21(12)*, 1674–1684.
- (121) Wakelin, L. P. G.; Bu, X.; Eleftheriou, A.; Parmar, A.; Hayek, C.; Stewart, B. W. *Am. Chem. Soc.: J. Med. Chem.* **2003**, *46(26)*, 5790–5802.
- (122) Grant, S. J.; Moore, P.; Omar, H. A. A.; Alcock, N. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1994**, *4*, 485–489.
- (123) Bieber, L. W.; de Araújo, M. C. F. *Molecules* **2002**, *7(12)*, 902–906.
- (124) Aime, S.; Botta, M.; Frullano, L.; Crich, S. G.; Giovenzana, G.; Pagliarin, R.; G., P.; Sirtori, F. R.; Sisti, M. *J. Med. Chem.* **2000**, *43(21)*, 4017–4024.
- (125) Marín, C.; Clares, M. P.; Ramírez-Marcías, I.; Blasco, S.; Olmo, F.; Soriano, C.; Verdejo, B.; Rosales, M. J.; Gomez-Herrera, D.; García-Espana, E.; Sánchez-Moreno, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *62*.
- (126) Alcock, N. W.; Kingston, R. G.; Moore, P.; Pierpoint, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *9*, 1937–1943.
- (127) Kubrakova, I. V.; Formanovsky, A. A.; Mikhura, I. V. *Mendeleev Commun.* **1999**, *9(2)*, 65–66.
- (128) Chen, H.-Y.; Liu, M.-Y.; Sutar, A. K.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49(2)*, 665–674.
- (129) Turonek, M. L.; Moore, P.; Clase, H. J.; Alcock, N. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *22*, 3659–3666.
- (130) Ing, H. R.; Manske, R. H. F. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2348–2351.
- (131) Valiulin, R. A. <https://cheminfographic.wordpress.com/2018/02/14/73-gabriel-synthesis-1887/> **2018**.
- (132) Hancock, R. D.; Ngwenya, M. P.; Evers, A.; Wade, P. W.; Boeyens, J. C. A.; Dobson, S. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 264–270.
- (133) Boiocchi, M.; Bonizzoni, M.; Fabbri, L.; Foti, F.; Licchelli, M.; Poggi, A.; Taglietti, A.; Zema, M. *Chem.: Eur. J.* **2004**, *10(13)*, 3209–3216.
- (134) Gibson, J. G.; McKenzie, E. D. *J. C. S. Dalton* **1974**, 989–992.
- (135) Richman, J. E.; Atkins, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96(7)*, 2268–2270.

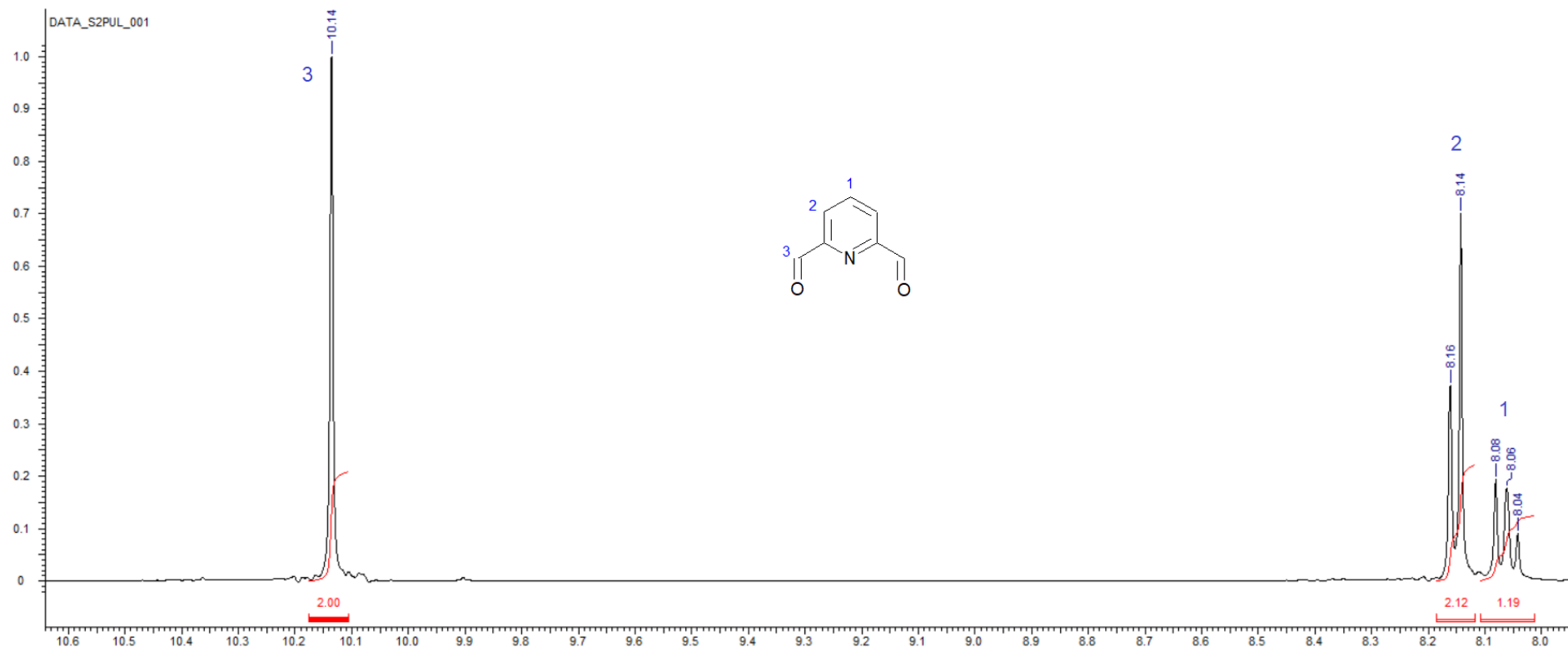
- (136) Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- (137) Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281–1295.
- (138) Antal, P.; Drahoš, B.; Herchel, R.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5957–5972.
- (139) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *3*, 1349–1356.
- (140) Moss, G. P. *Pure & App. Chem.* **1960**, *68(2)*, 2193–2222.
- (141) Switlicka, A.; Machura, B.; Penkala, M.; Bienko, A.; Bienko, D. C.; Titis, J.; Rajnak, C.; Boca, R.; Ozarowski, A.; Ozerov, M. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*.
- (142) Mondal, A. K.; Goswami, T.; Misra, A.; Konar, S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6870–6878.
- (143) Plutnar, J.; Havlíčková, J.; Kotek, J.; Hermann, P.; Lukeš, I. *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 496–504.

PŘÍLOHY 1 – NMR a MS spektra

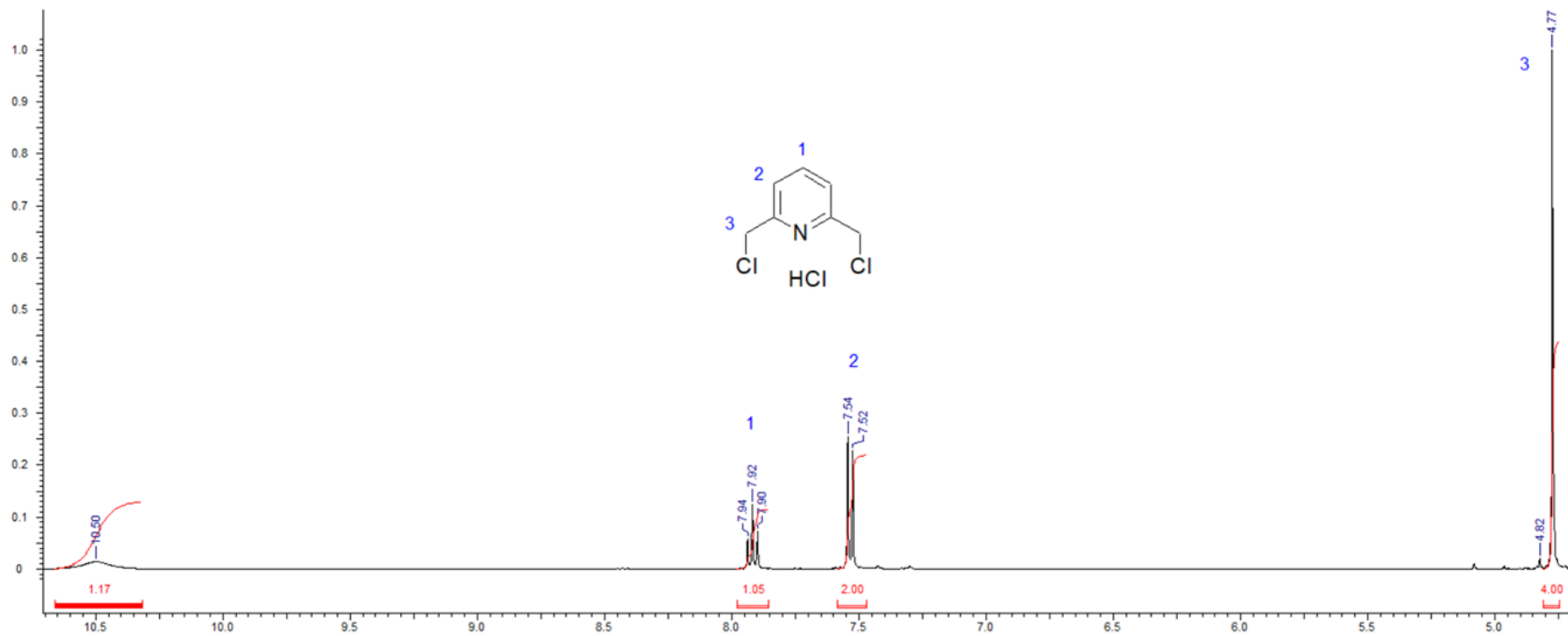
Pozn.: Popisy os byly kvůli nepřehlednosti odstraněny – pro všechna NMR spektra platí závislost relativní intenzity signálu na chemickém posunu (ppm) a pro MS spektra je znázorněna závislost relativní intenzity na poměru m/z. Všechny vzorky byly měřeny v CDCl_3 s výjimkou Obr. 61 a Obr. 62 kde byl použit DMSO. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty.



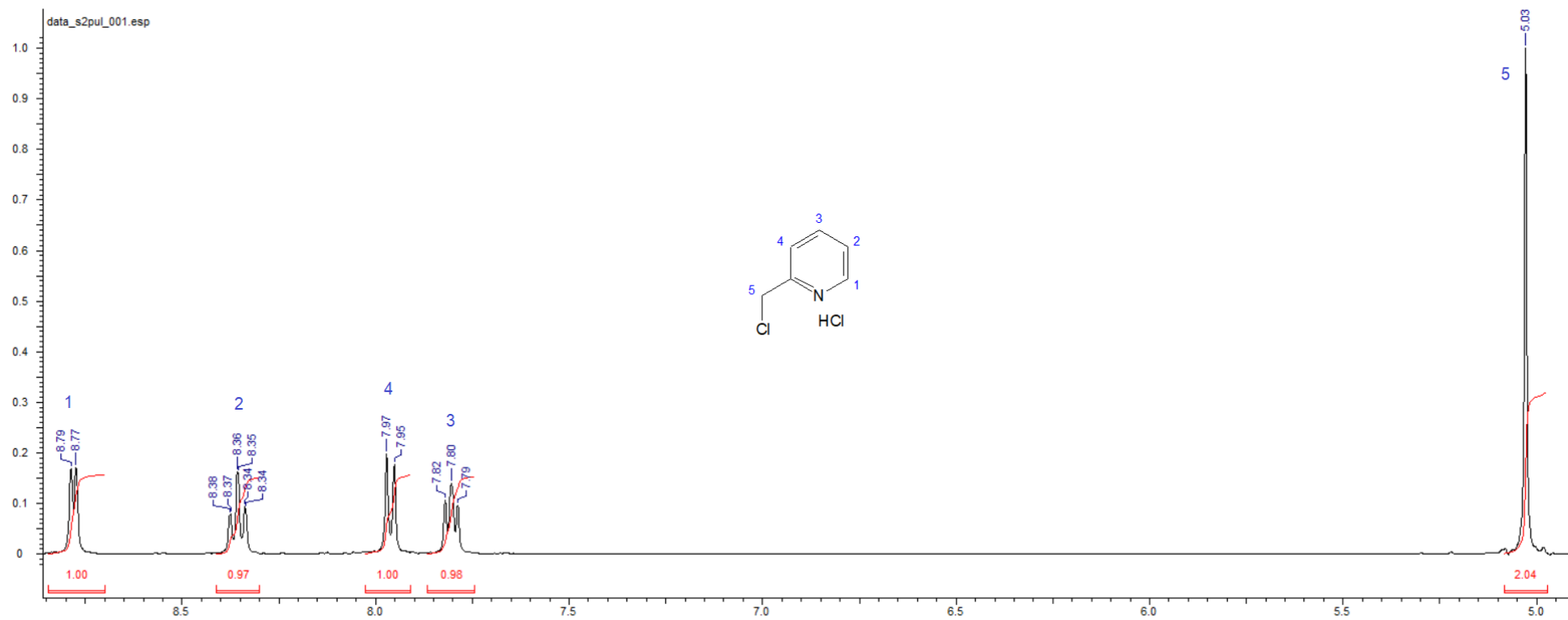
Obr. 59: ^1H NMR spektrum pyridin-2,6-dimethanolu s přiřazenými signály.



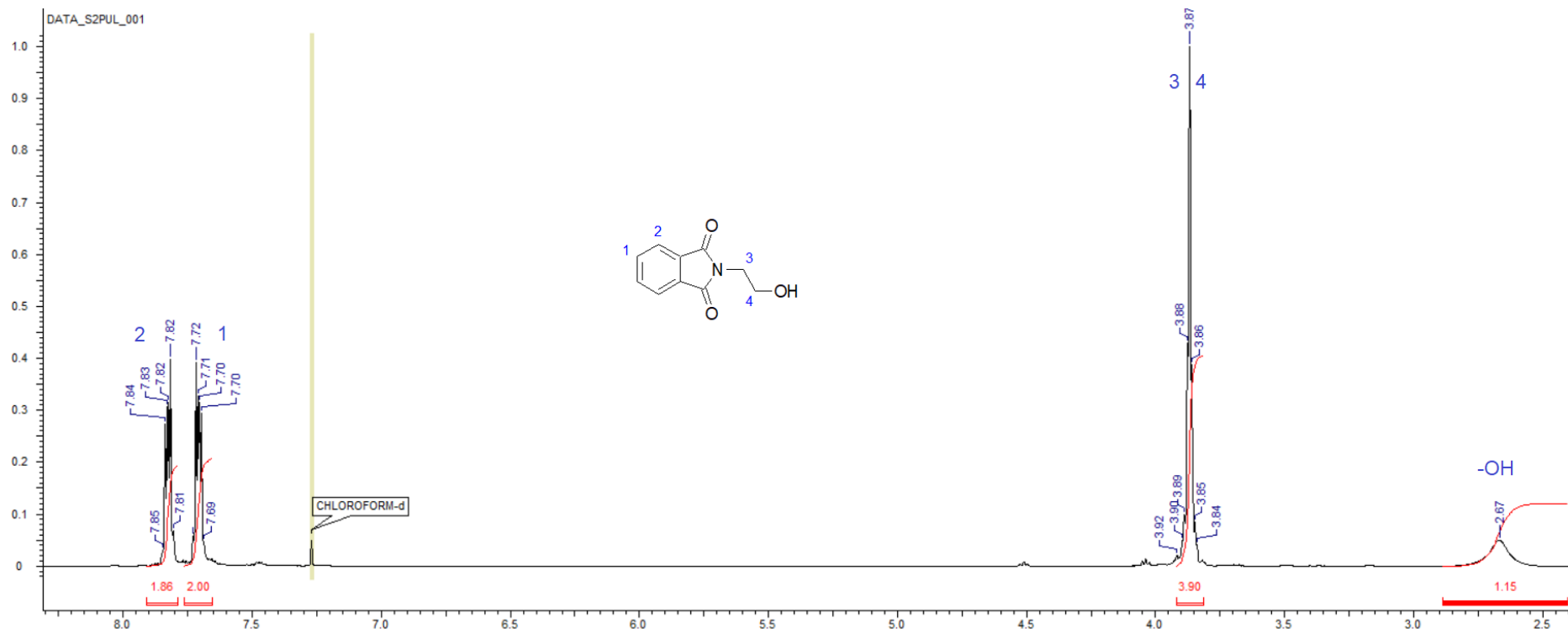
Obr. 60: ^1H NMR spektrum pyridin-2,6-dikarboxaldehydu s přiřazenými signály.



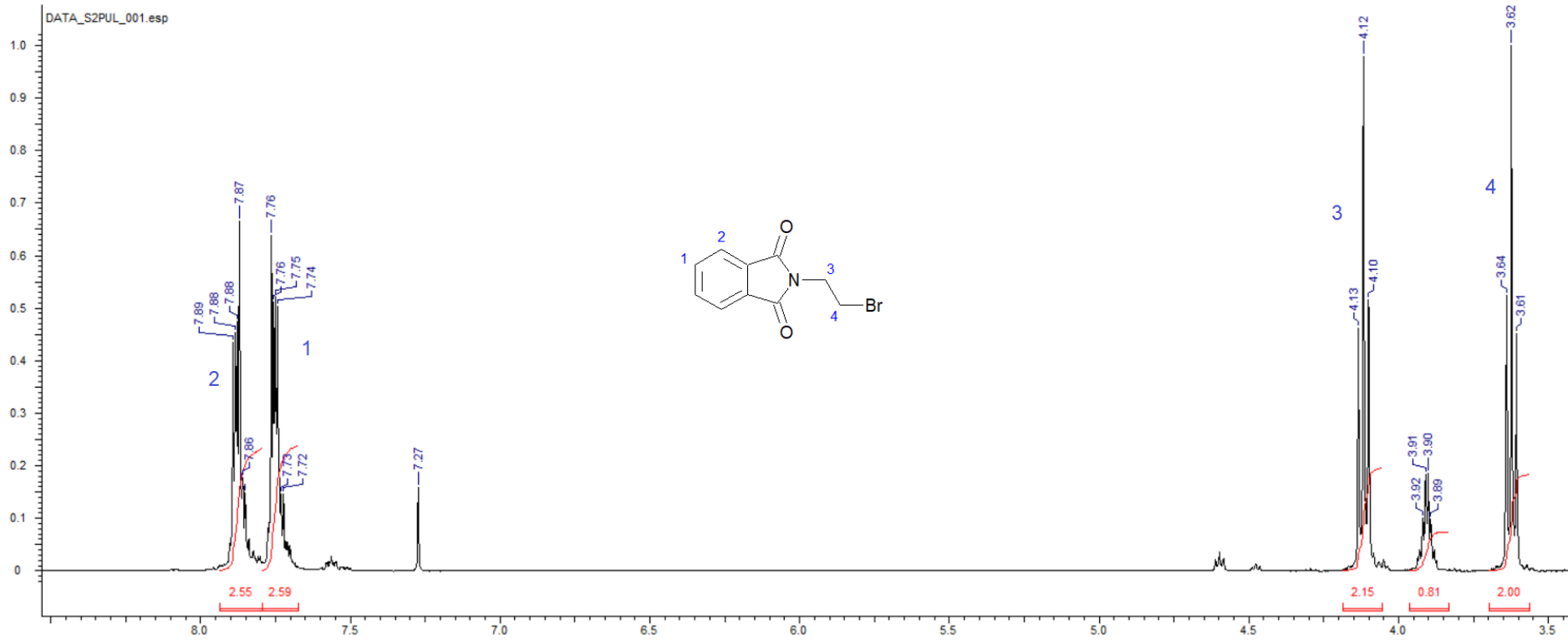
Obr. 61: ¹H NMR spektrum 2,6-bis(chlormethyl)pyridin hydrochloridu s přiřazenými signály.



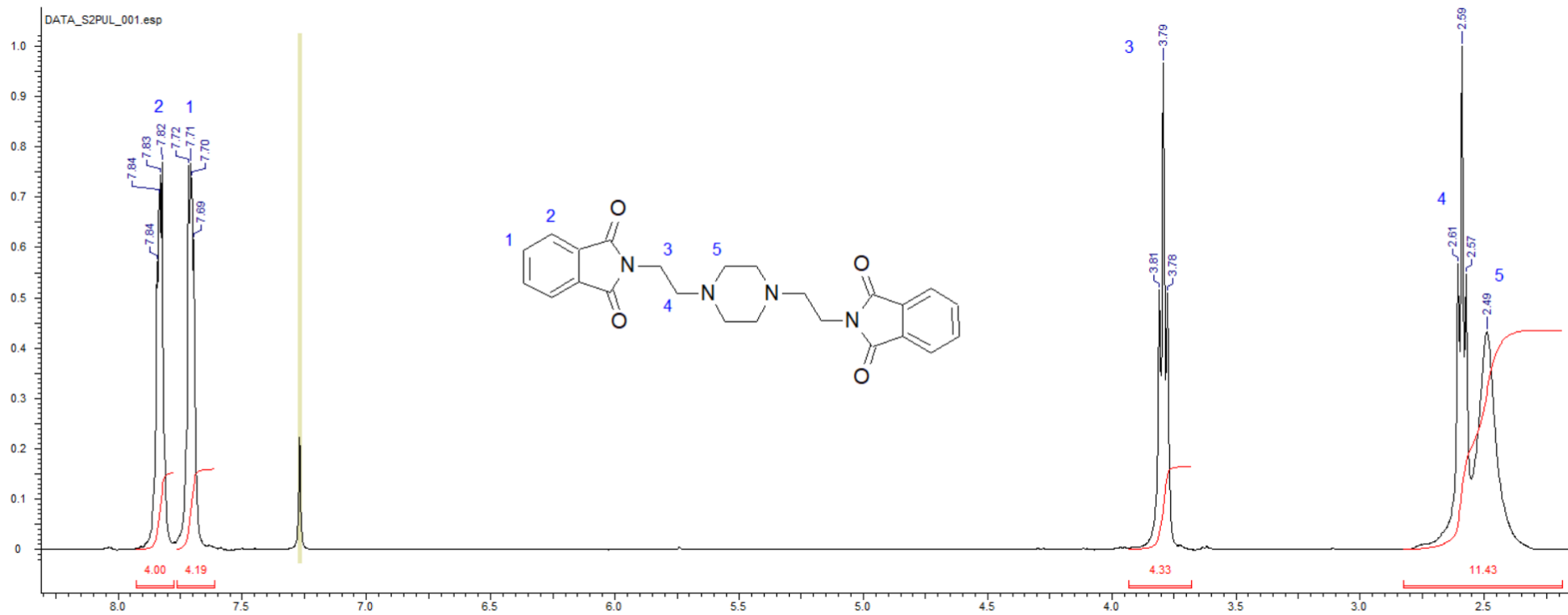
Obr. 62: ^1H NMR spektrum 2-(chloromethyl)pyridin hydrochloridu s přiřazenými signály.



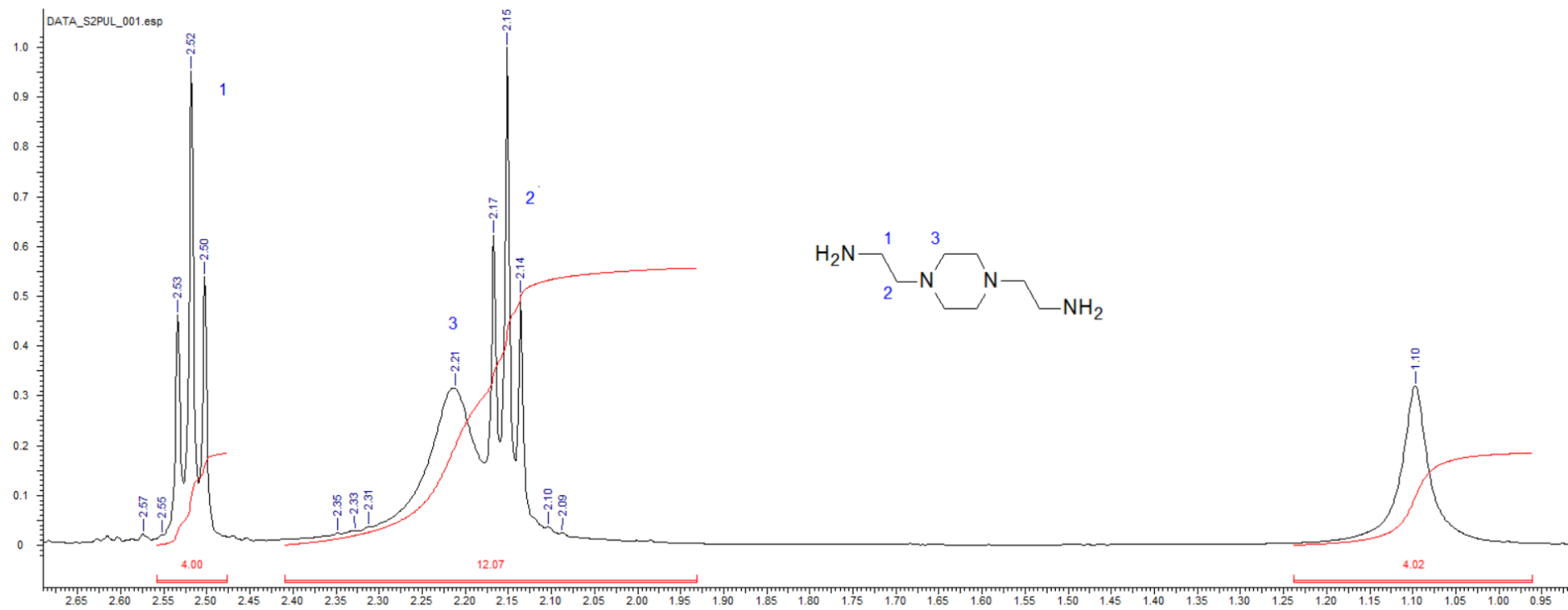
Obr. 63: ^1H NMR spektrum *N*-(2-hydroxyethyl)ftalimidu s přiřazenými signály.



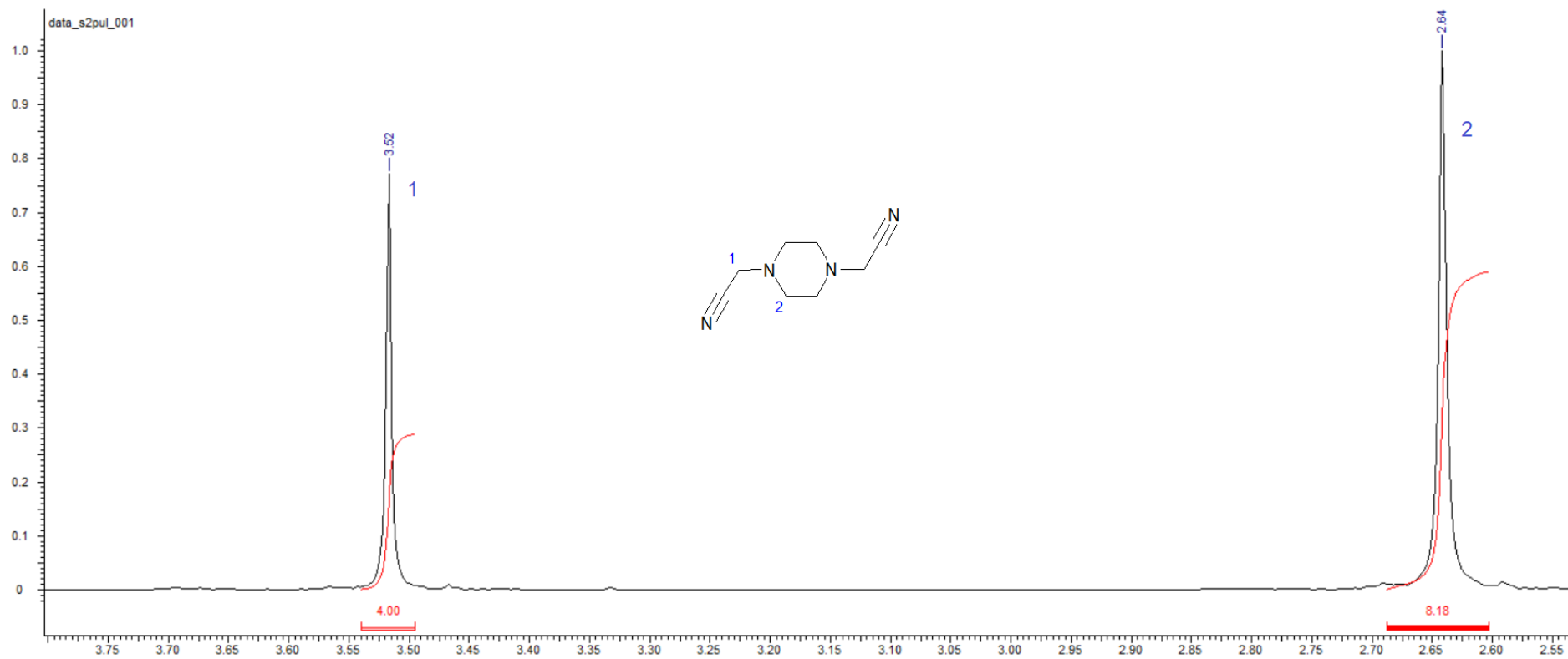
Obr. 64: ^1H NMR spektrum *N*-(2-bromethyl)ftalimidu s přiřazenými signály.



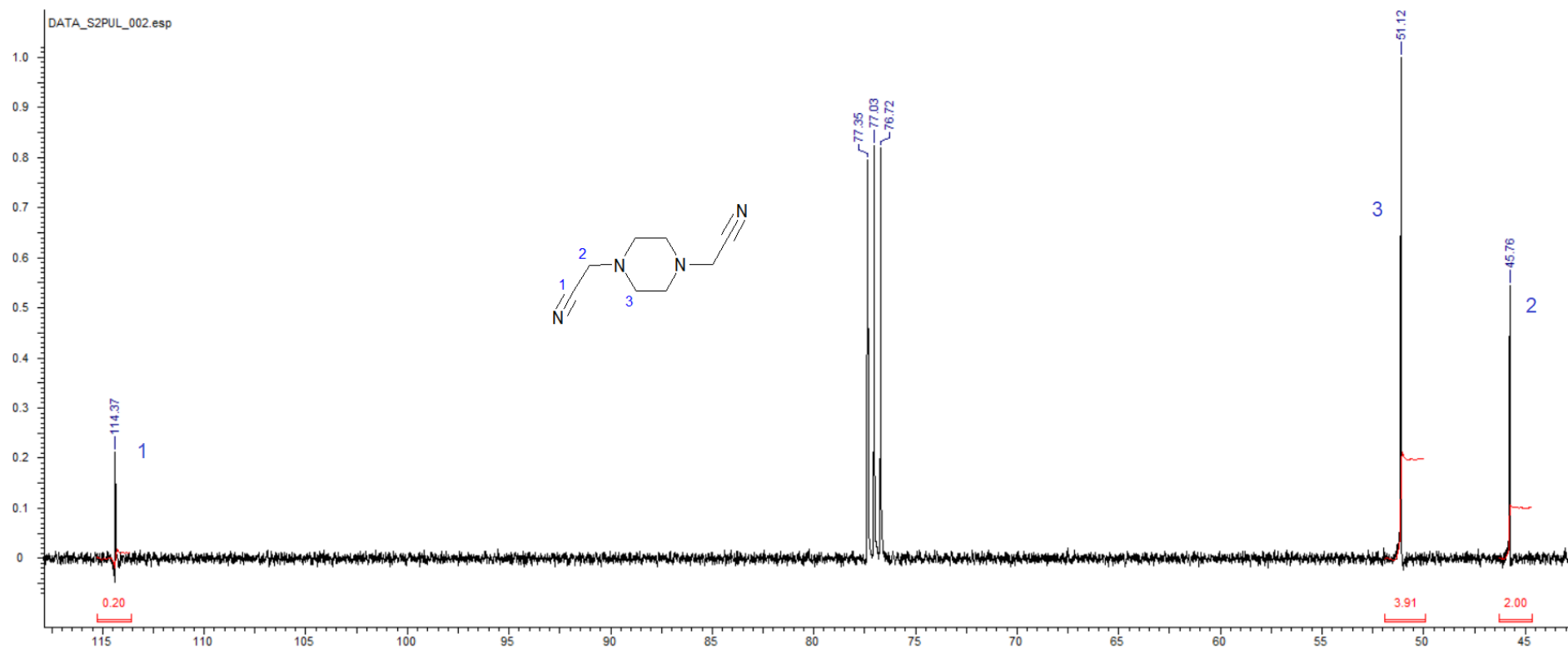
Obr. 65: ^1H NMR spektrum *N,N'*-bis(2-ftalimidoethyl)piperazinu s přiřazenými signály.



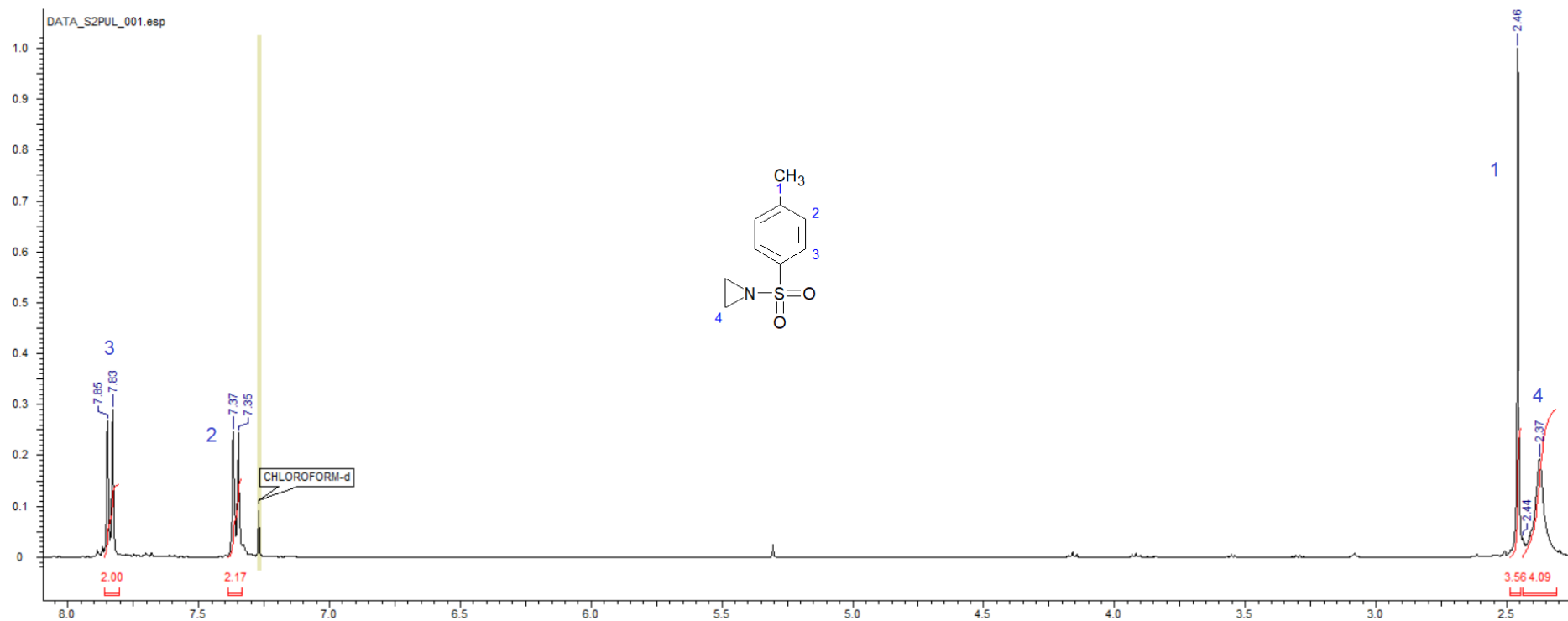
Obr. 66: ^1H NMR spektrum *N,N'*-bis(2-aminoethyl)piperazinu s přiřazenými signály.



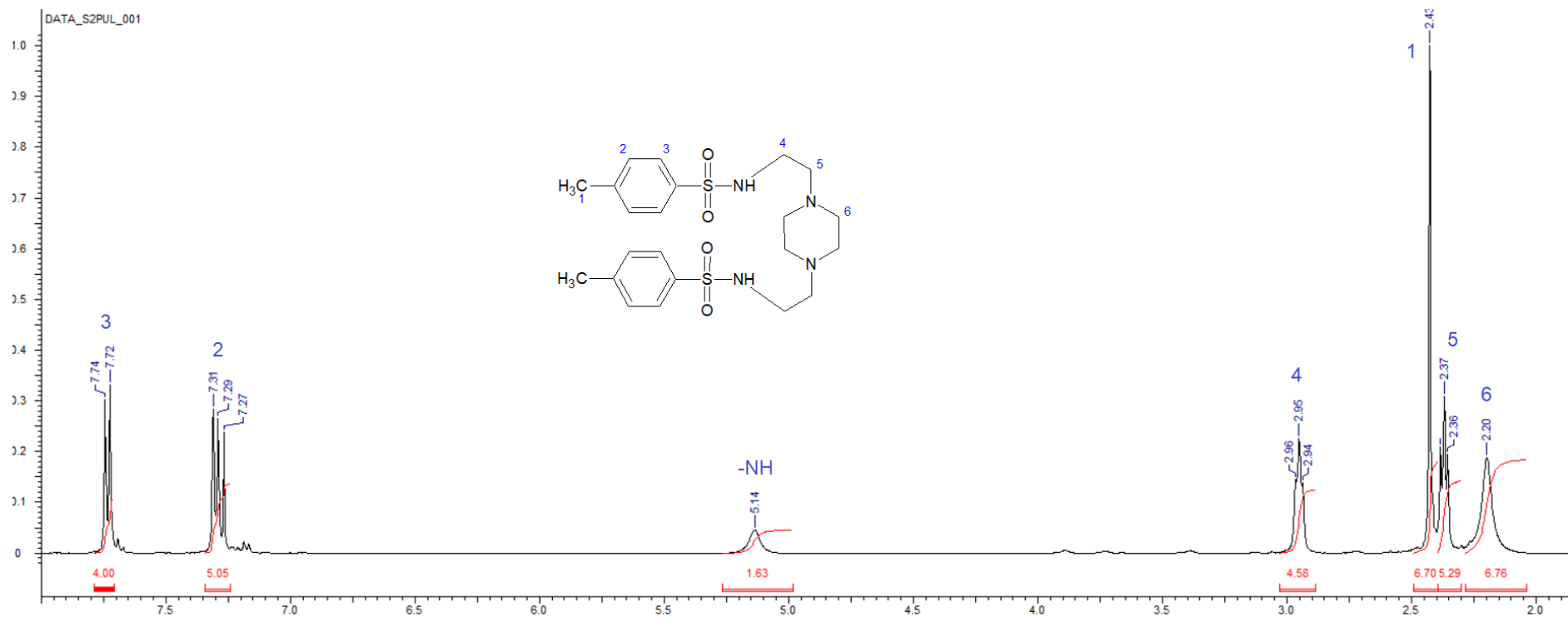
Obr. 67: ^1H NMR spektrum *N,N'*-bis(kyanomethyl)piperazinu s přiřazenými signály.



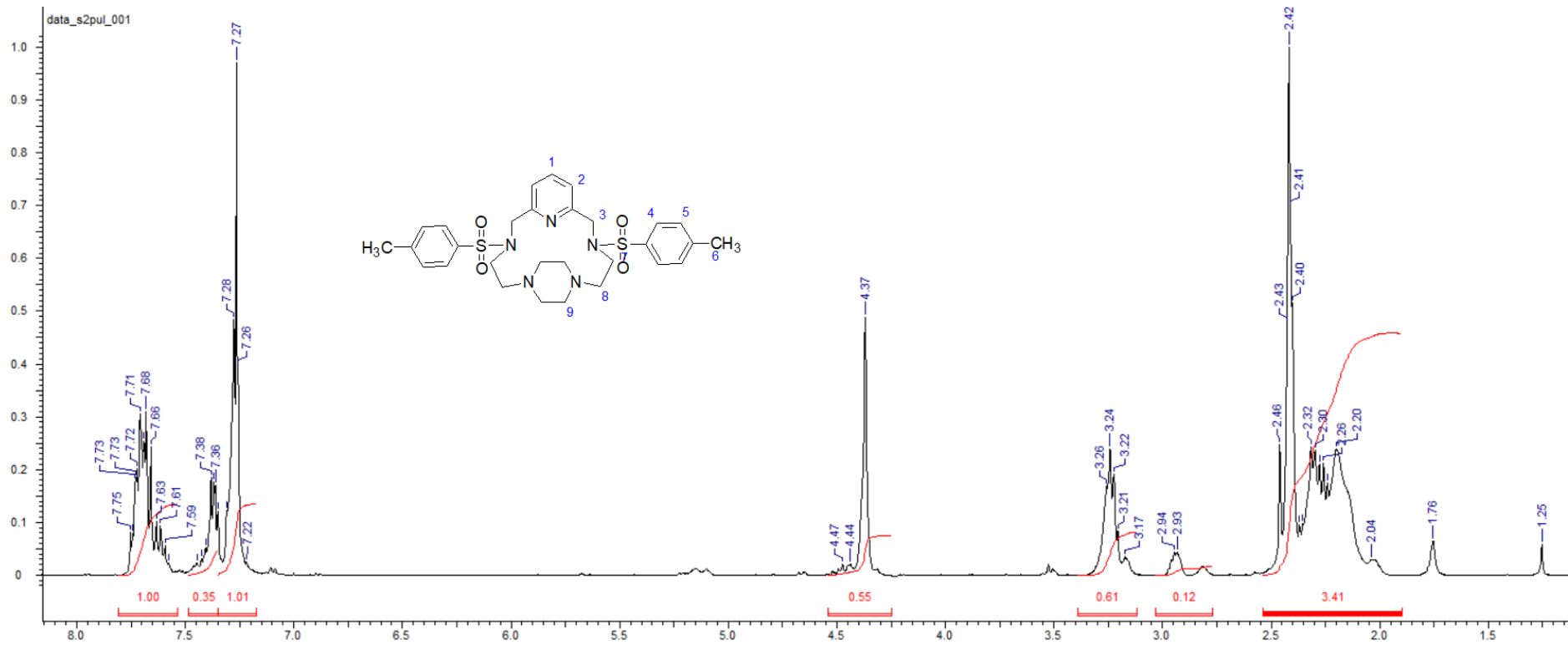
Obr. 68: ^{13}C NMR spektrum *N,N'*-bis(kyanomethyl)piperazinu s přiřazenými signály.



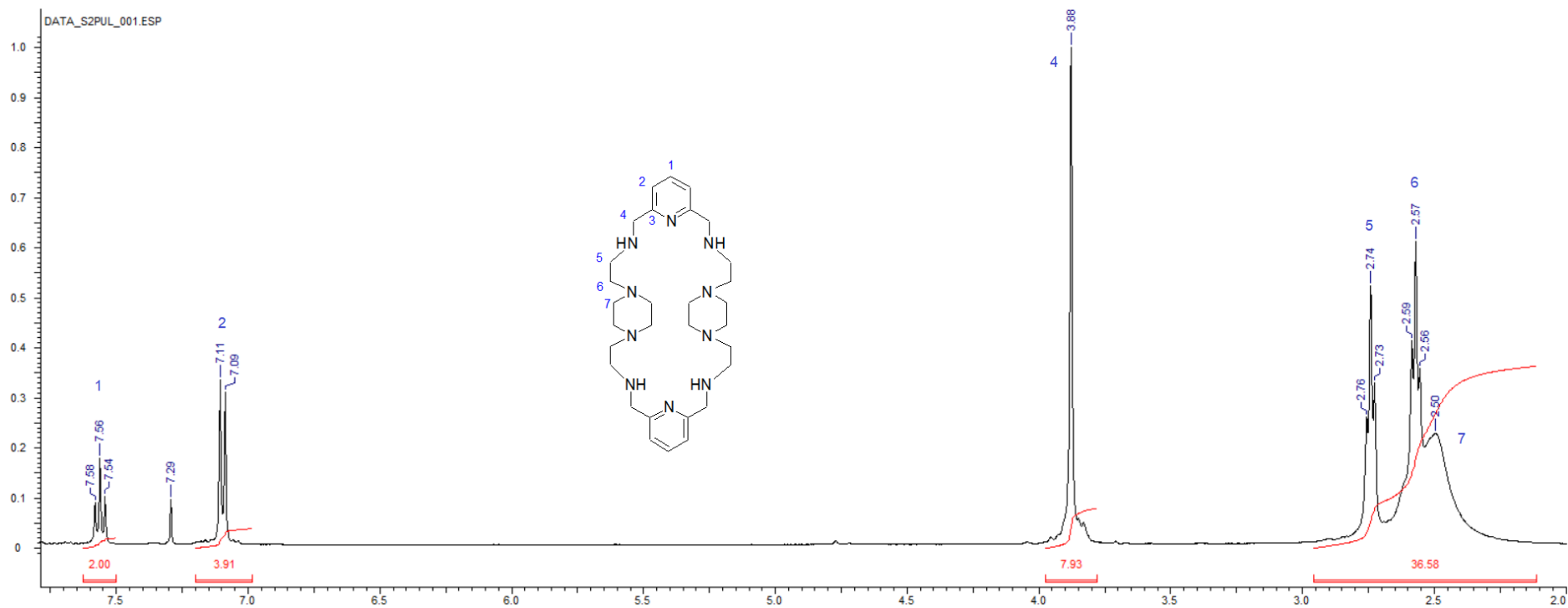
Obr. 69: ¹H NMR spektrum *N*-tosylaziridinu s přiřazenými signály.



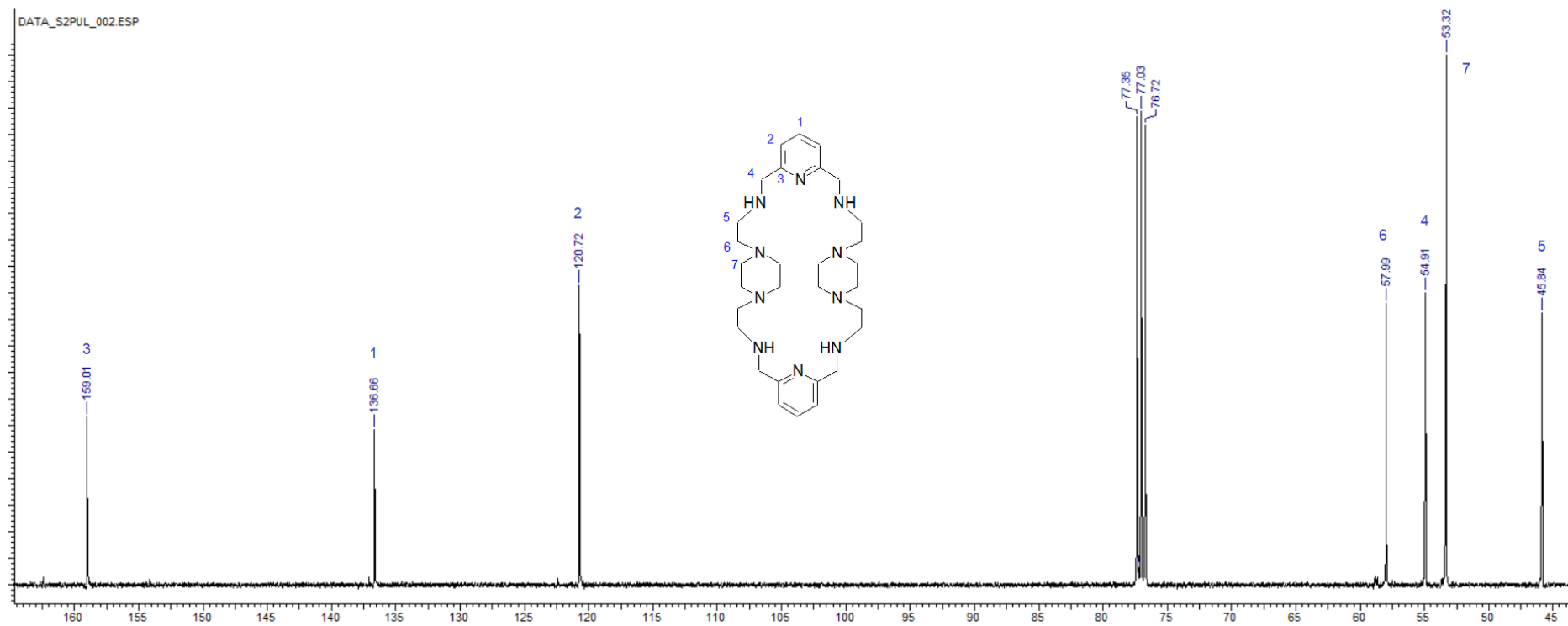
Obr. 70: ^1H NMR spektrum *N,N'*-bis(et-1,2-diyl-p-toluensulfonyl)piperazinu s přiřazenými signály.



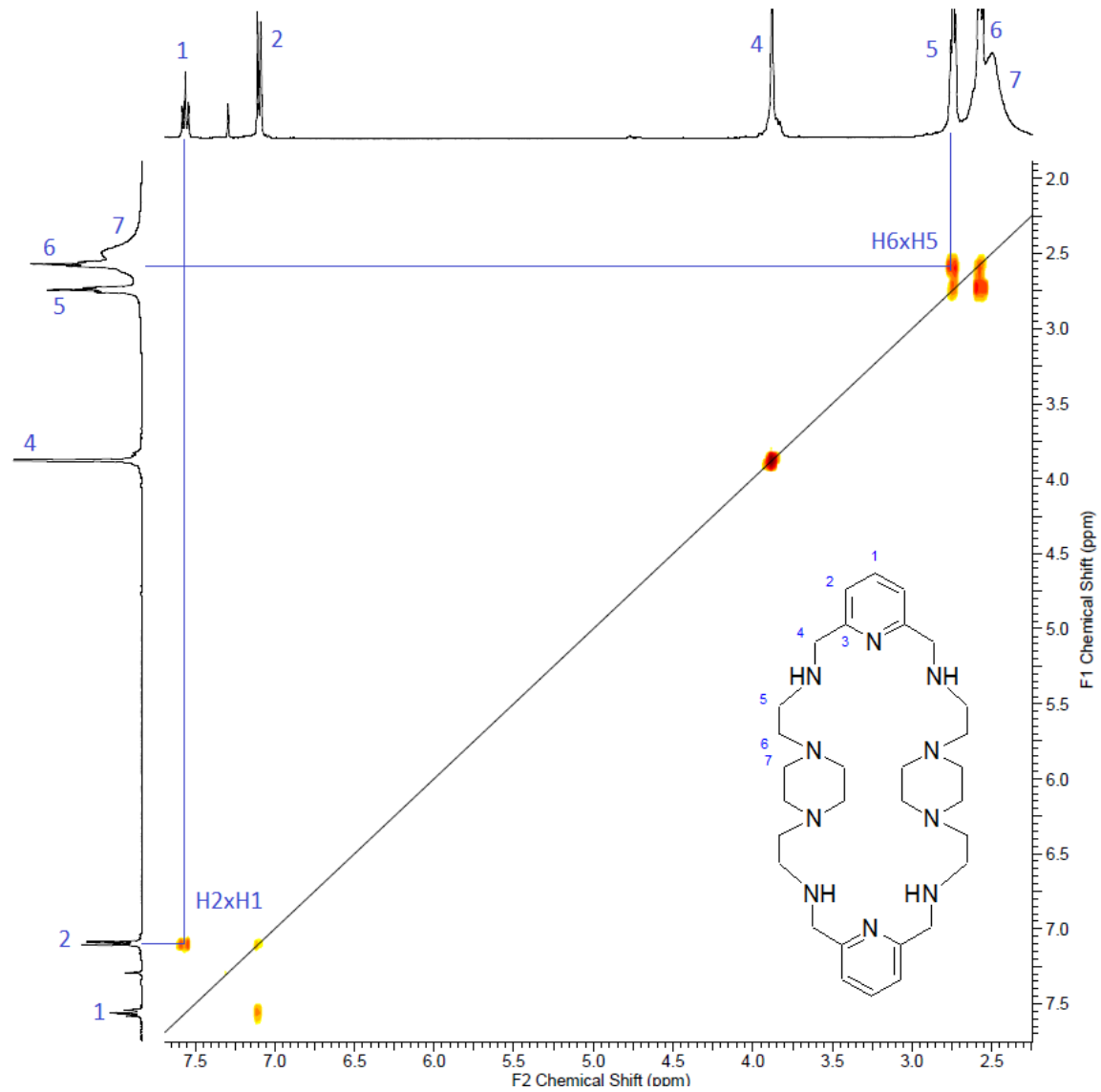
Obr. 71: ^1H NMR spektrum znečištěného Ts-L_{diEt} bez přiřazení signálů.



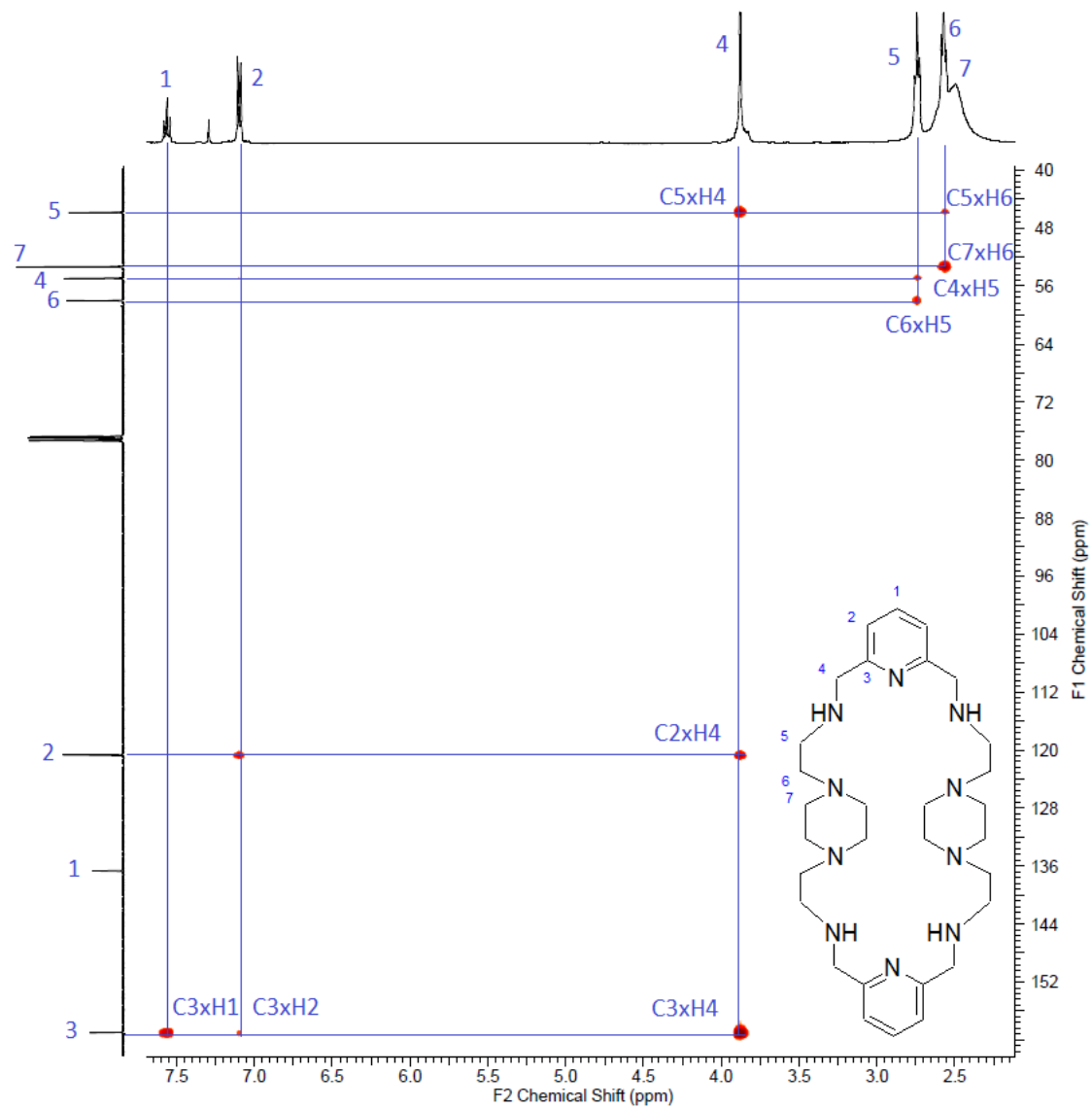
Obr. 72: ^1H NMR spektrum makrocyklického ligandu $\text{L}_2(\text{diEt})$ s přiřazenými signály.



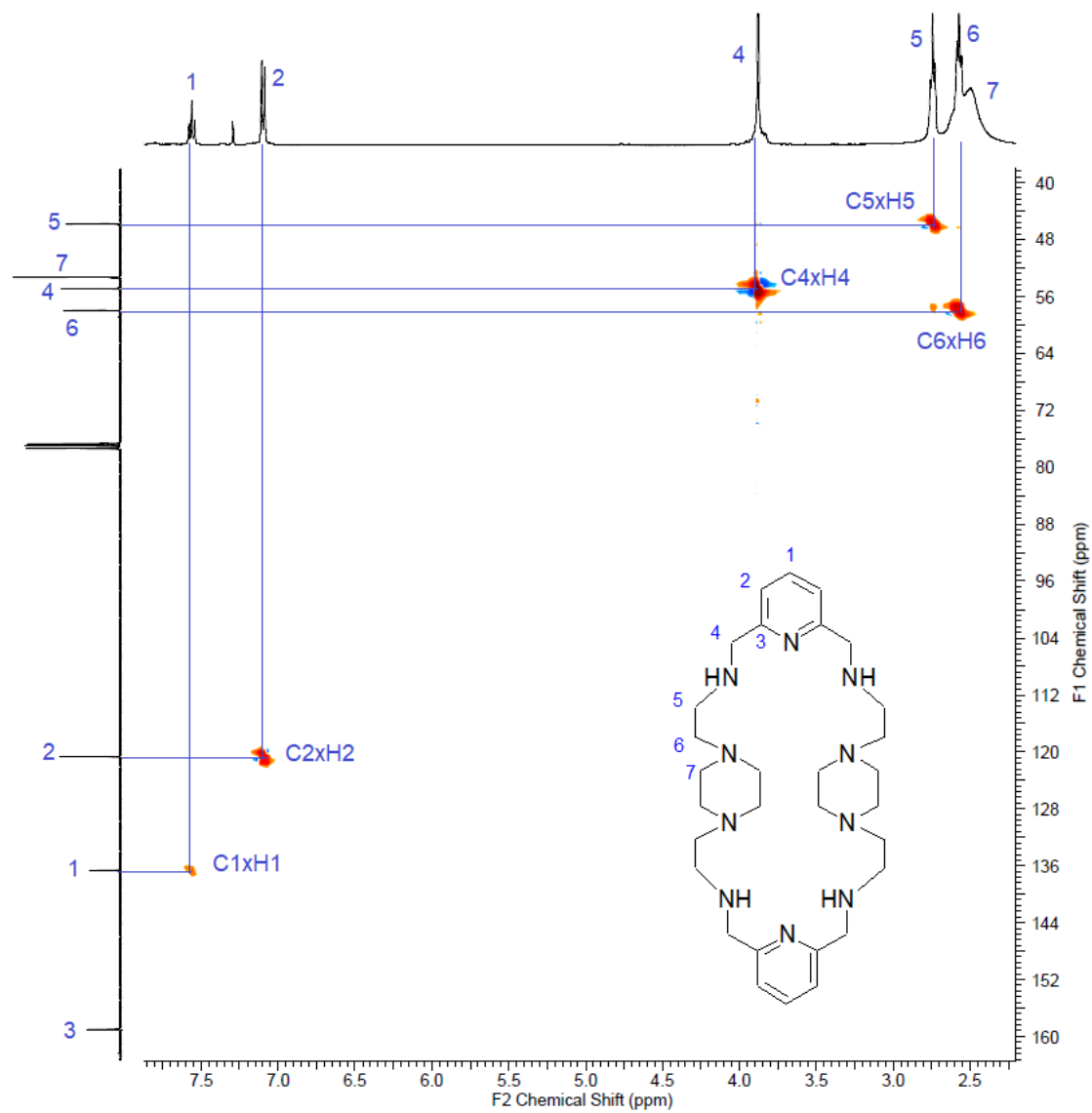
Obr. 73: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $\text{L}_{2(\text{diEt})}$ s přiřazenými signály.



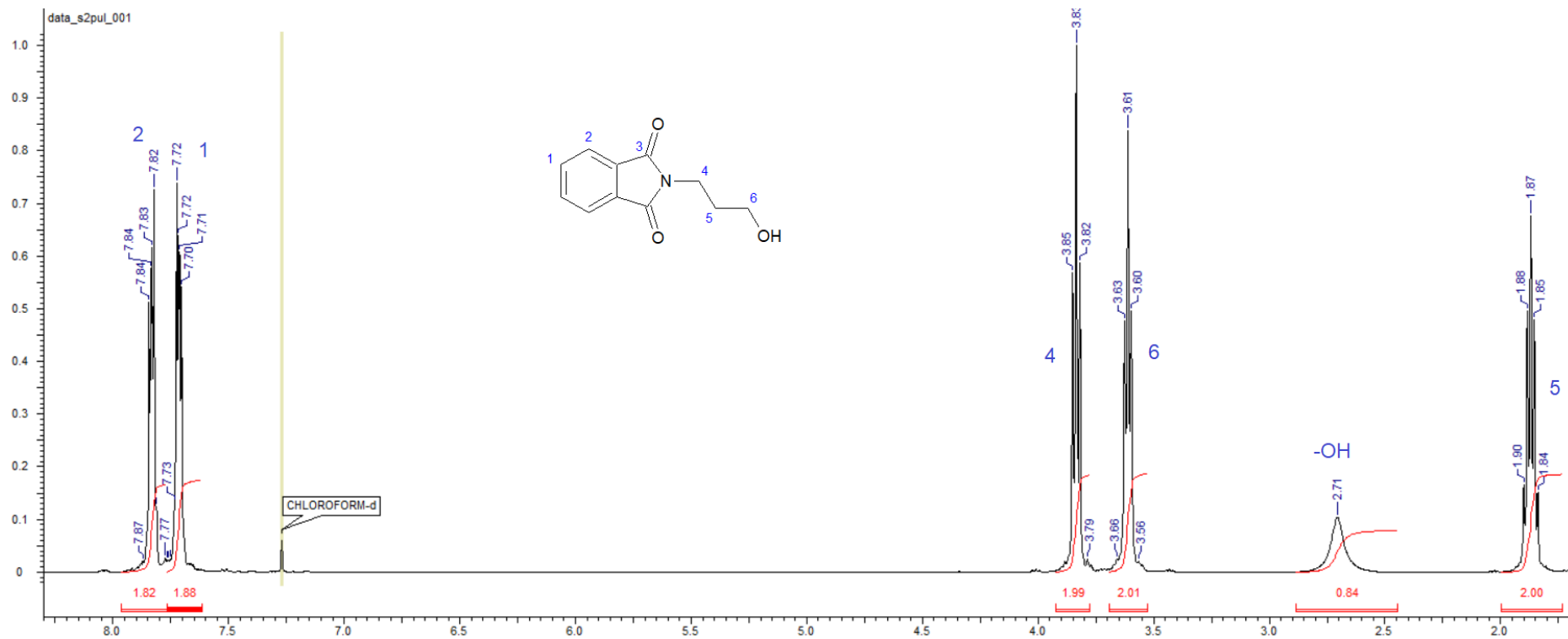
Obr. 74: ^1H - ^1H gs-COSY spektrum makrocyclického ligandu $L_{2(\text{diEt})}$ s přiřazenými signály krospeků.



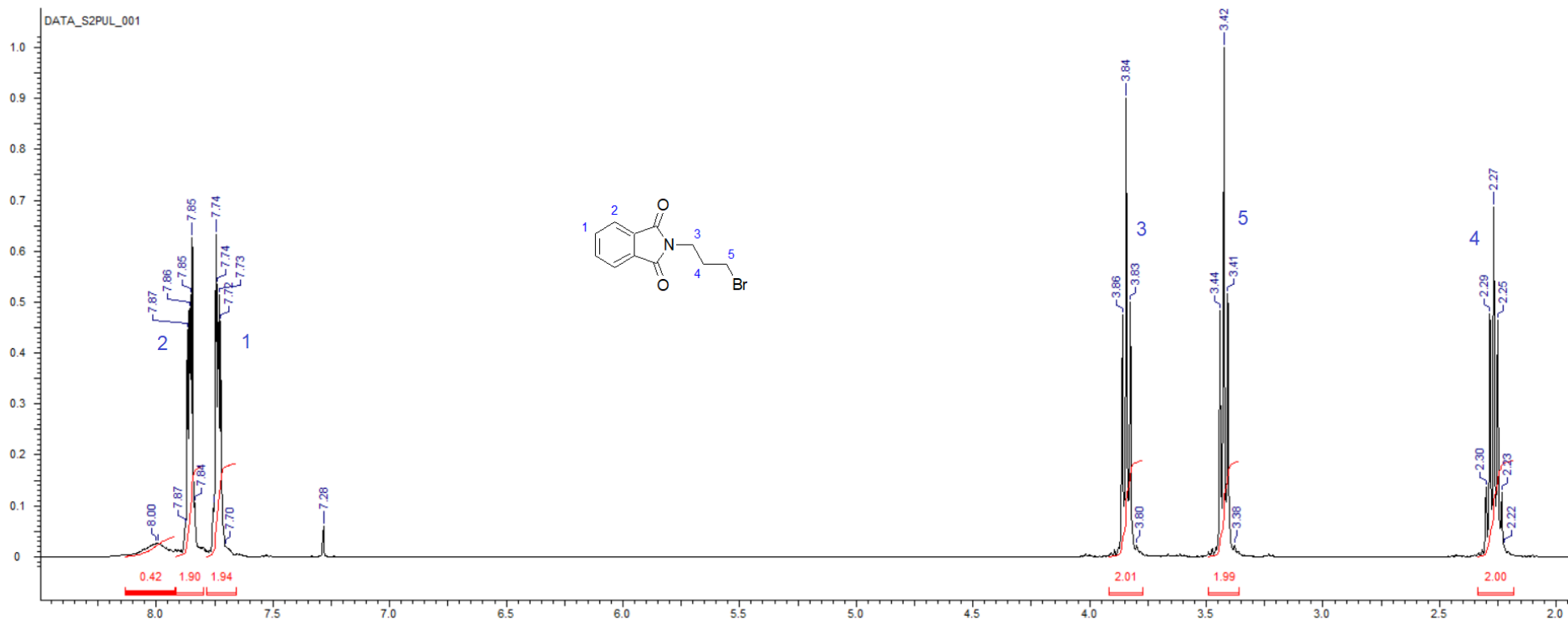
Obr. 75: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu $\text{L}_2(\text{diEt})$ s přiřazenými signály.



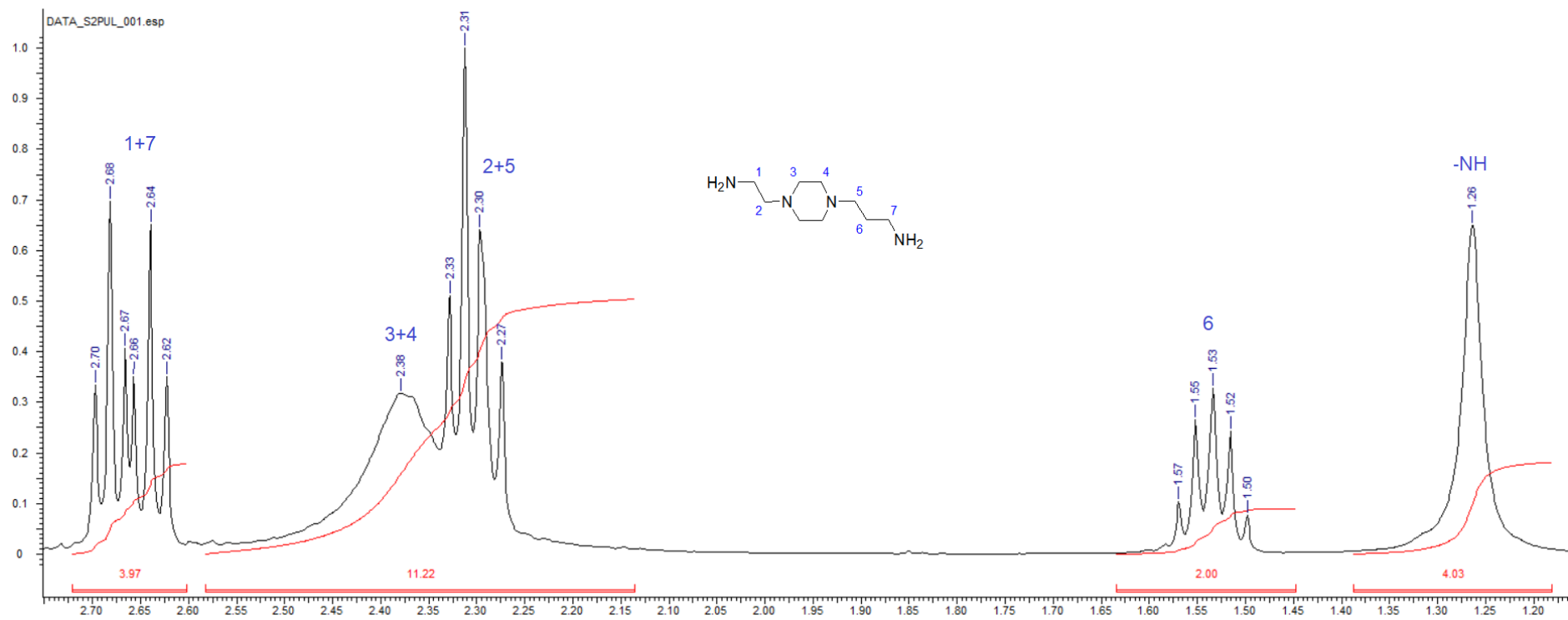
Obr. 76: ^1H - ^{13}C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu $\text{L}_2(\text{diEt})$ s přiřazenými signály.



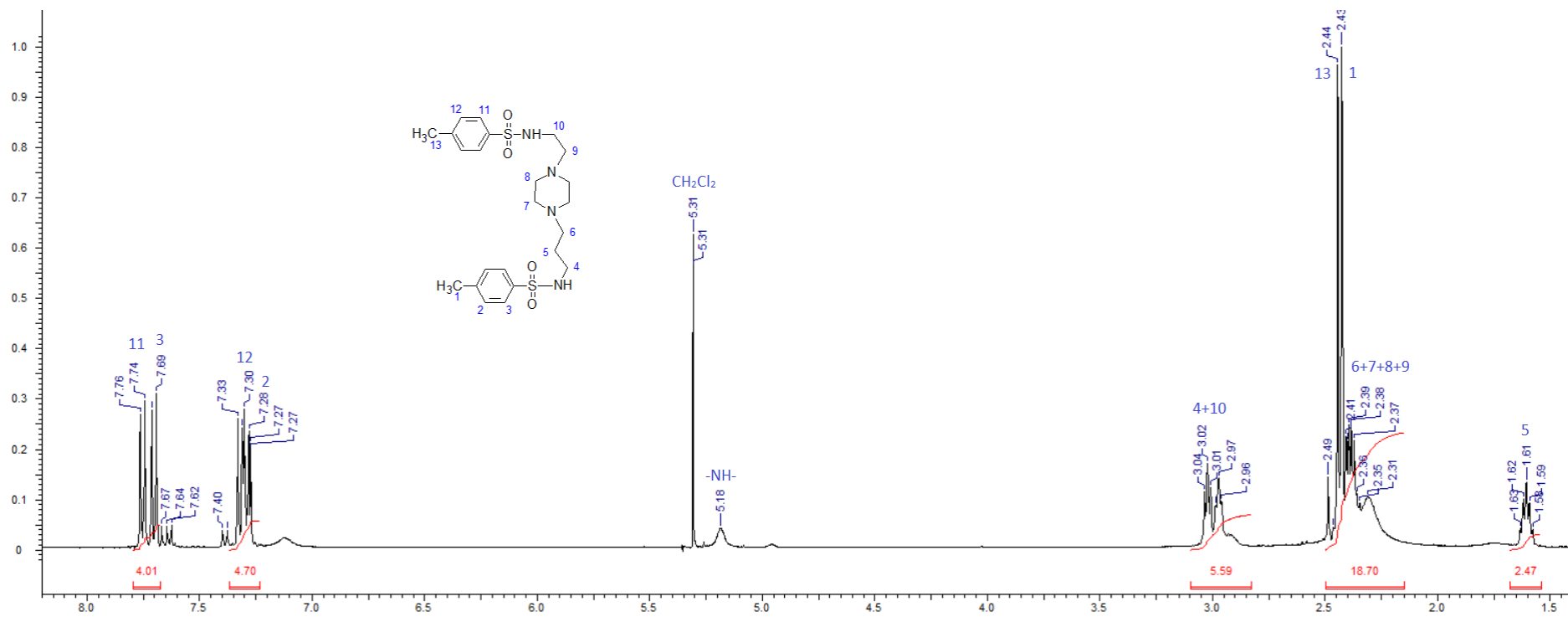
Obr. 77: ¹H NMR spektrum *N*-(3-hydroxypropyl)ftalimidu s přiřazenými signály.



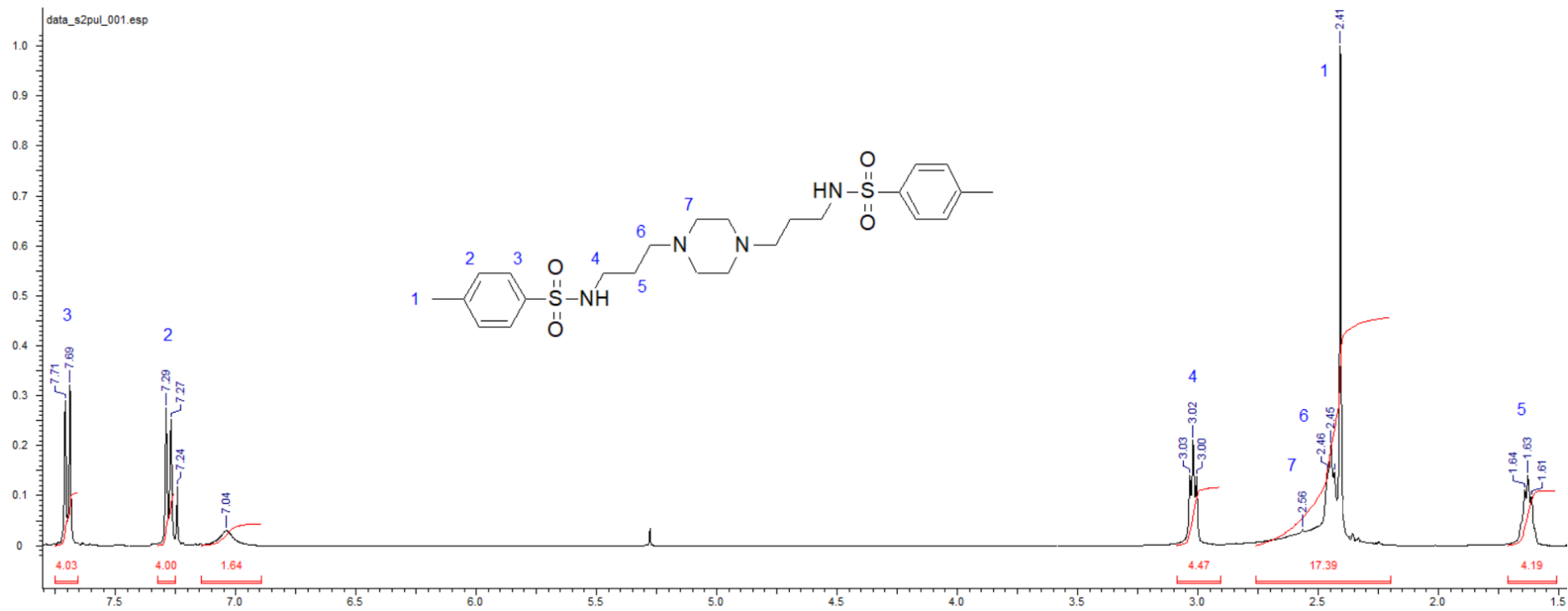
Obr. 78: ^1H NMR spektrum *N*-(3-bromopropyl)ftalimidu s přiřazenými signály.



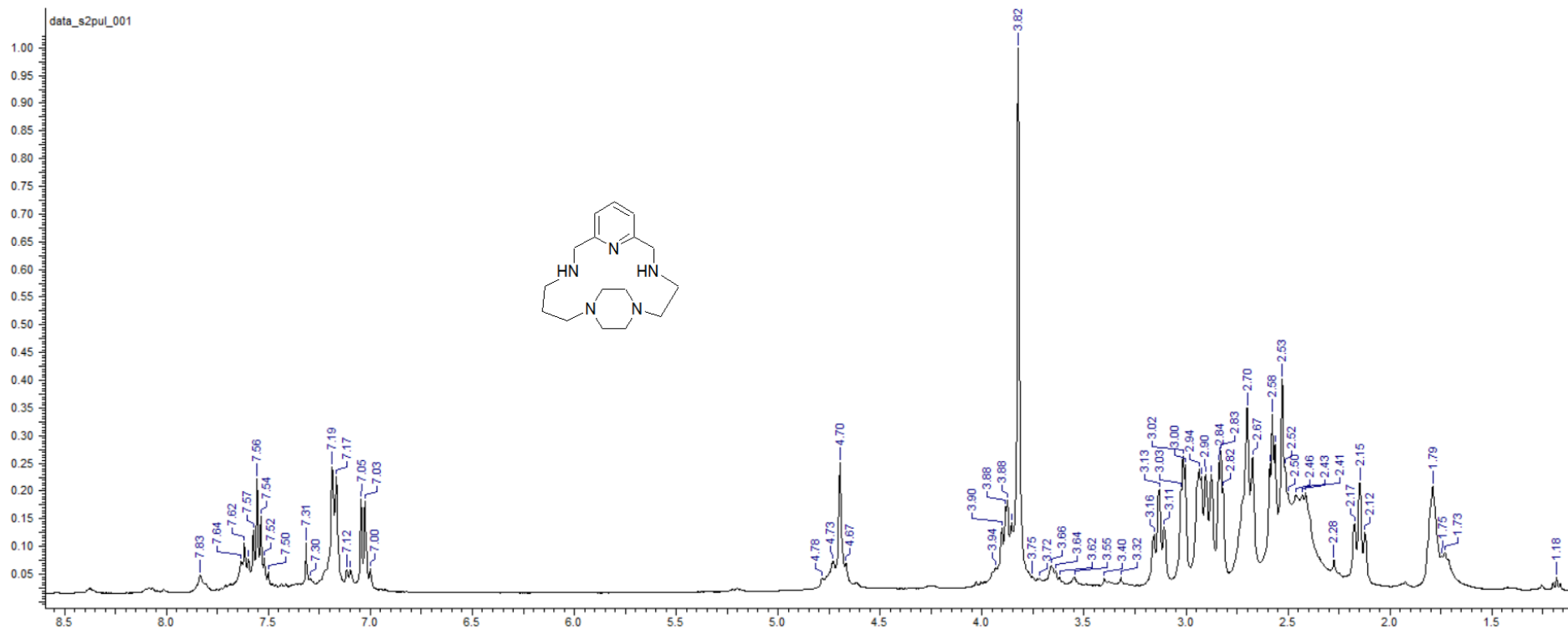
Obr. 79: ^1H NMR spektrum 4-(2-aminoethyl)-1-piperazinopropanaminu s přiřazenými signály.



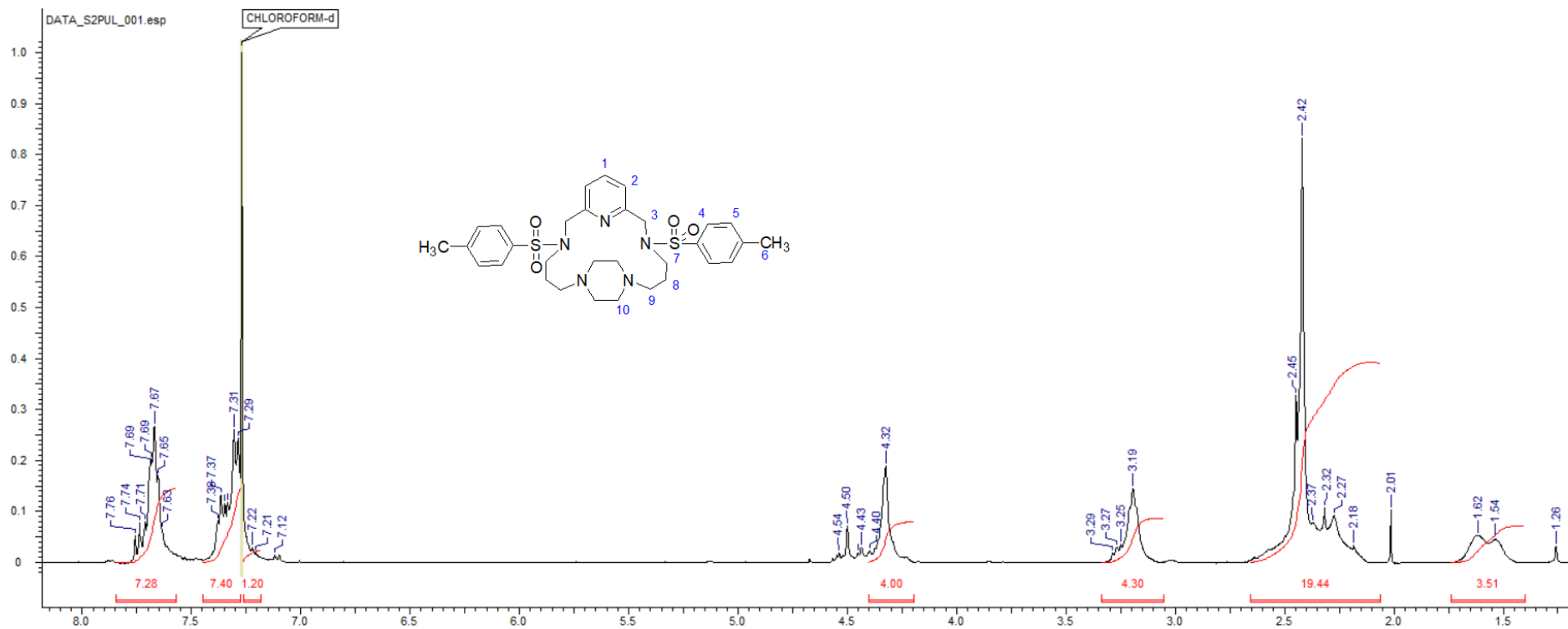
Obr. 80: ¹H NMR spektrum *N,N'*-bis(p-toluenesulfonamid)-4-(2-aminoethyl)-1-piperazinpropanaminu s přiřazenými signály.



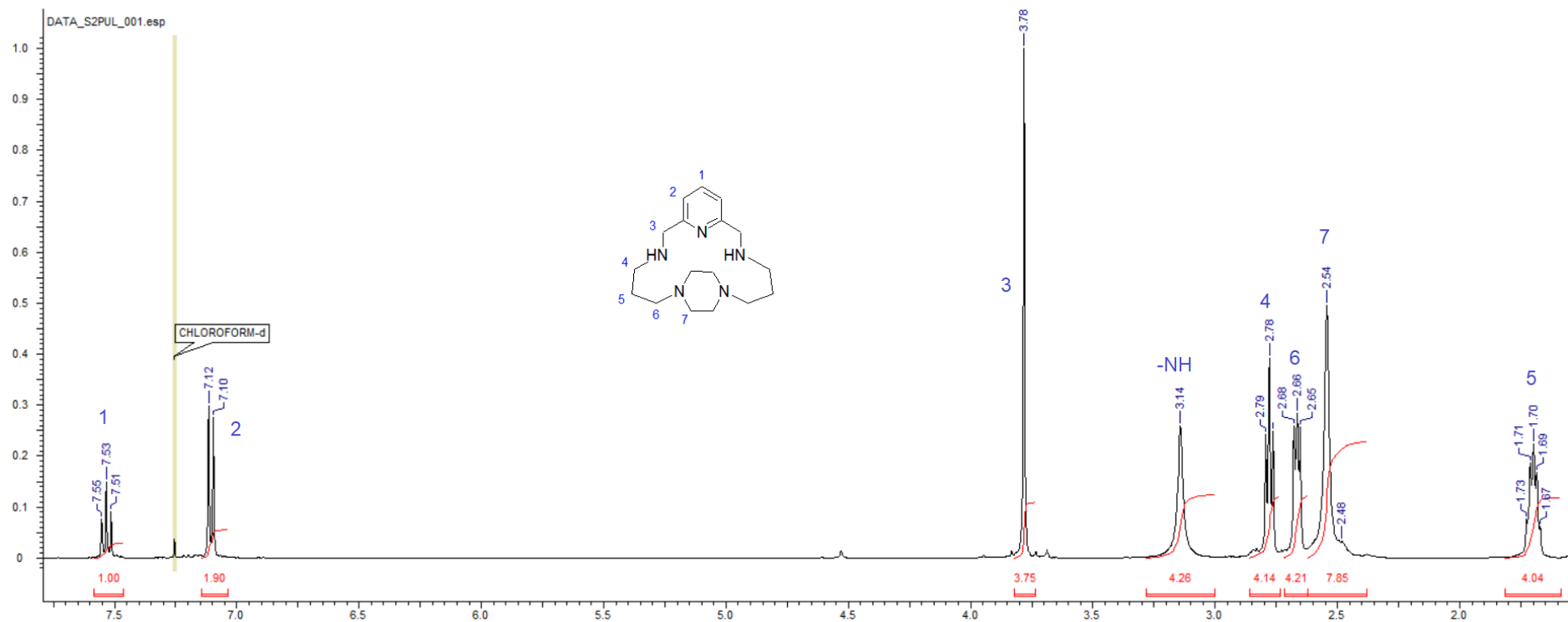
Obr. 81: ¹H NMR spektrum N,N'-(1,4-piperazindiyl-di-3,1-propandiyl)-bis(4-methylbenzenesulfon-amidu) s přiřazenými signály.



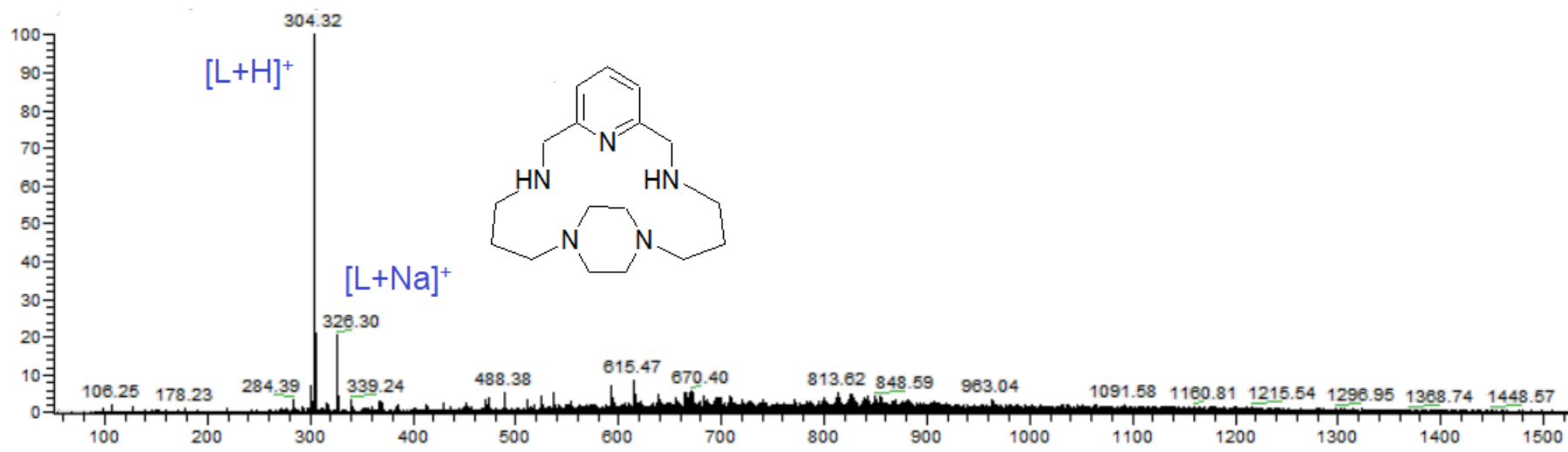
Obr. 82: 1H NMR spektrum znečištěného makrocyclického ligandu L_{EtProp} bez přiřazení signálů.



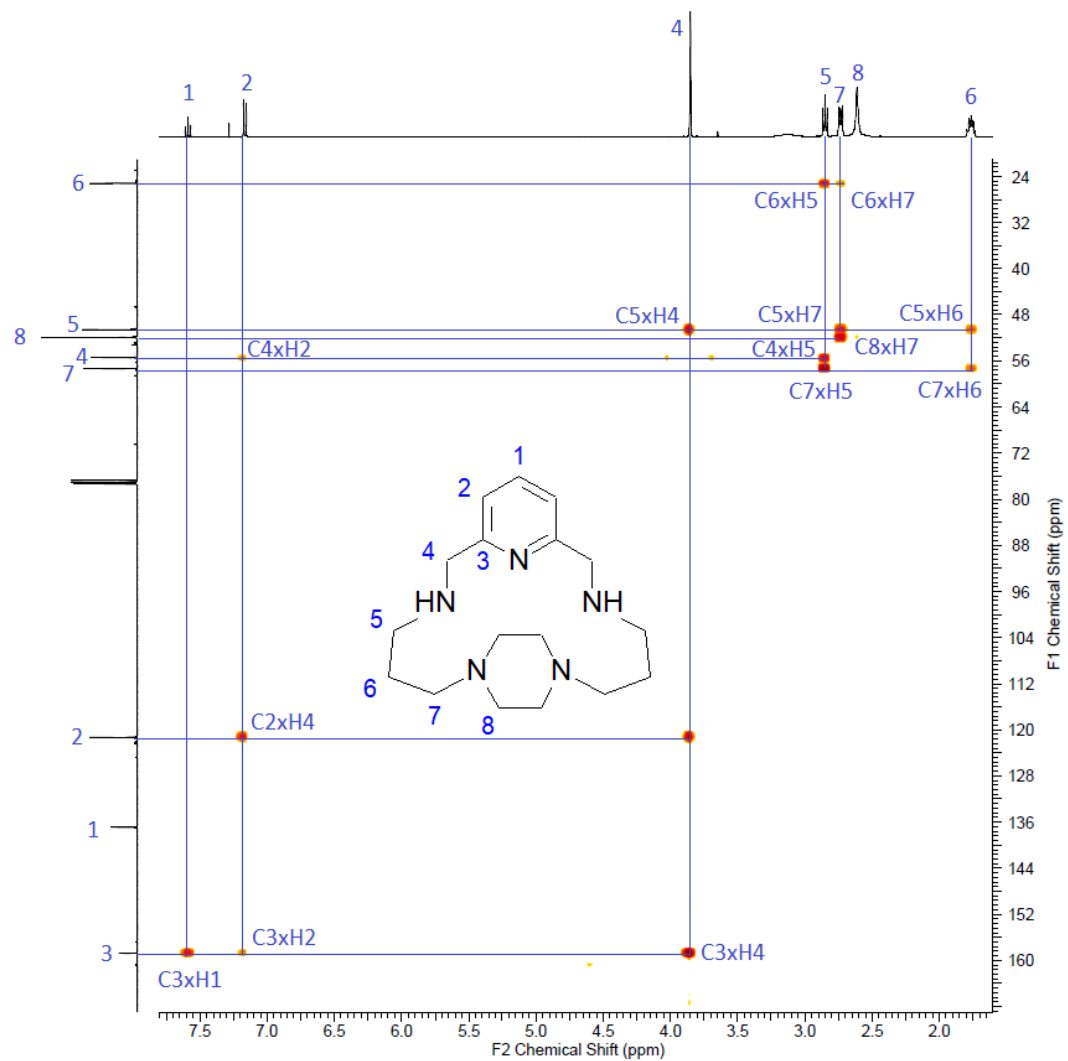
Obr. 83: ^1H NMR spektrum znečištěného Ts-L_{diProp} bez přiřazení signálů.



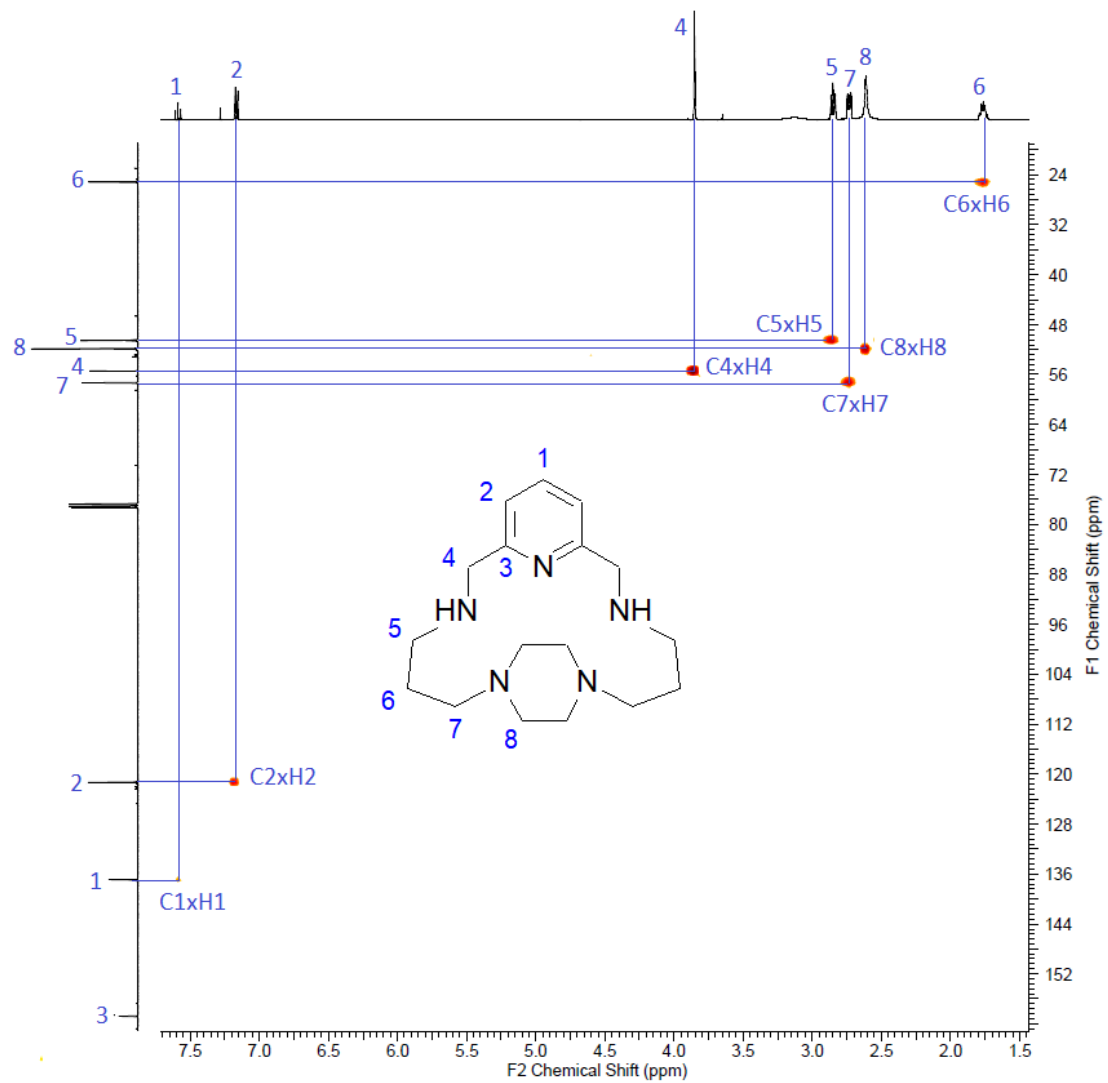
Obr. 84: ^1H NMR spektrum makrocyclického ligandu L_{diProp} s přiřazenými signály.



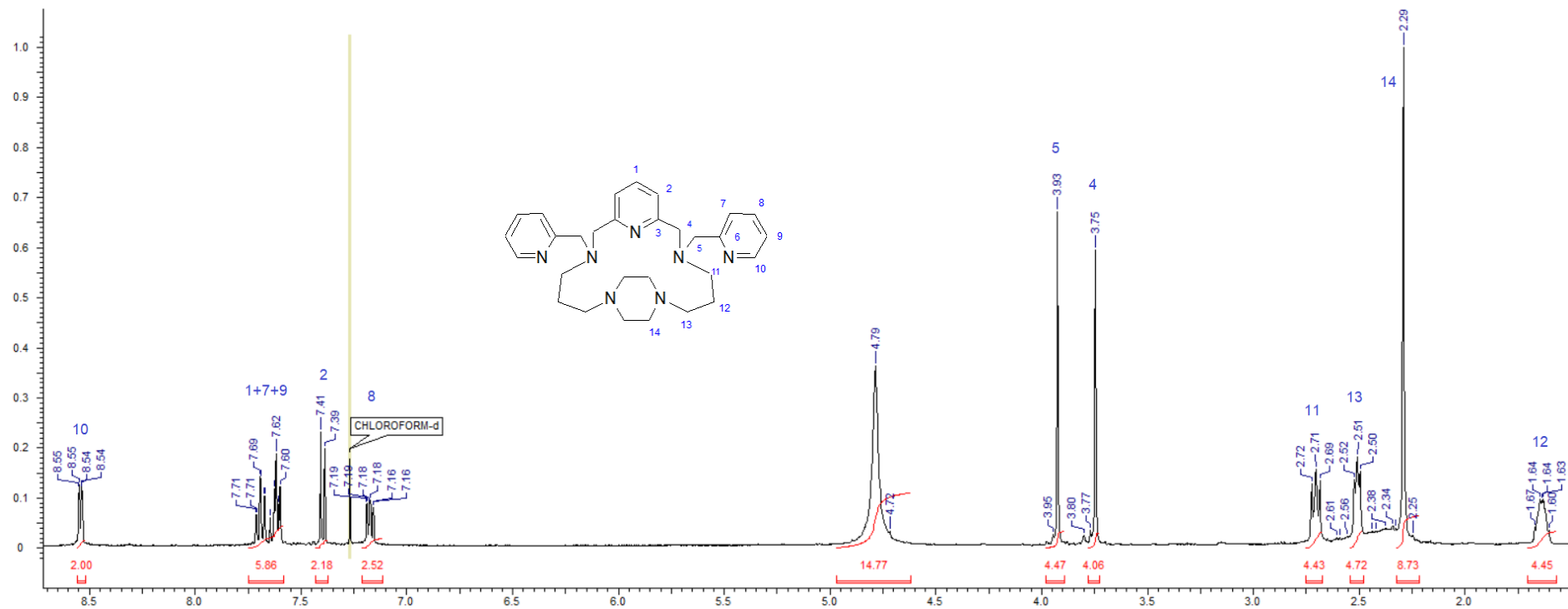
Obr. 85: ESI-MS(+) spektrum L_{diProp} s přiřazenými signály molekulových píků.



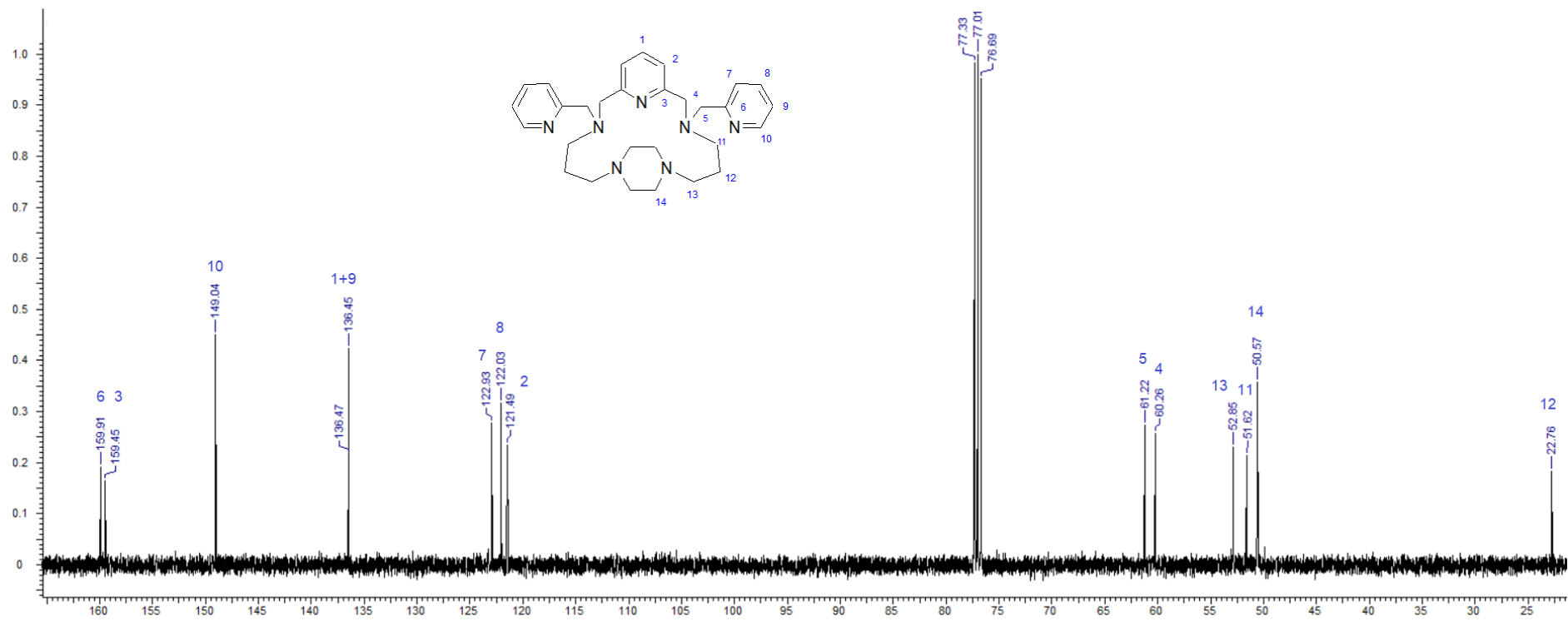
Obr. 86: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu L_{diProp} s přiřazenými signály.



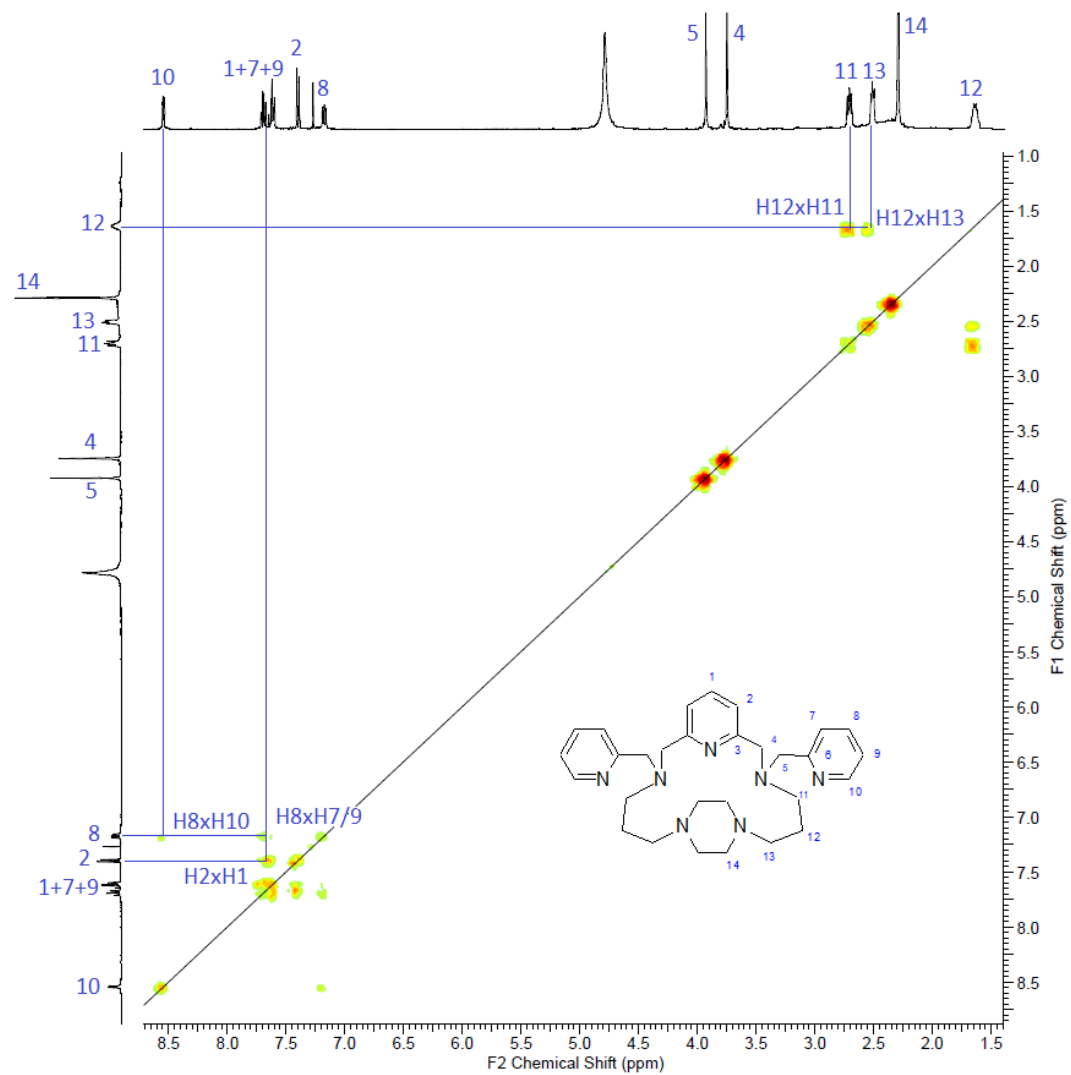
Obr. 87: ^1H - ^{13}C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu L_{diProp} s přiřazenými signály.



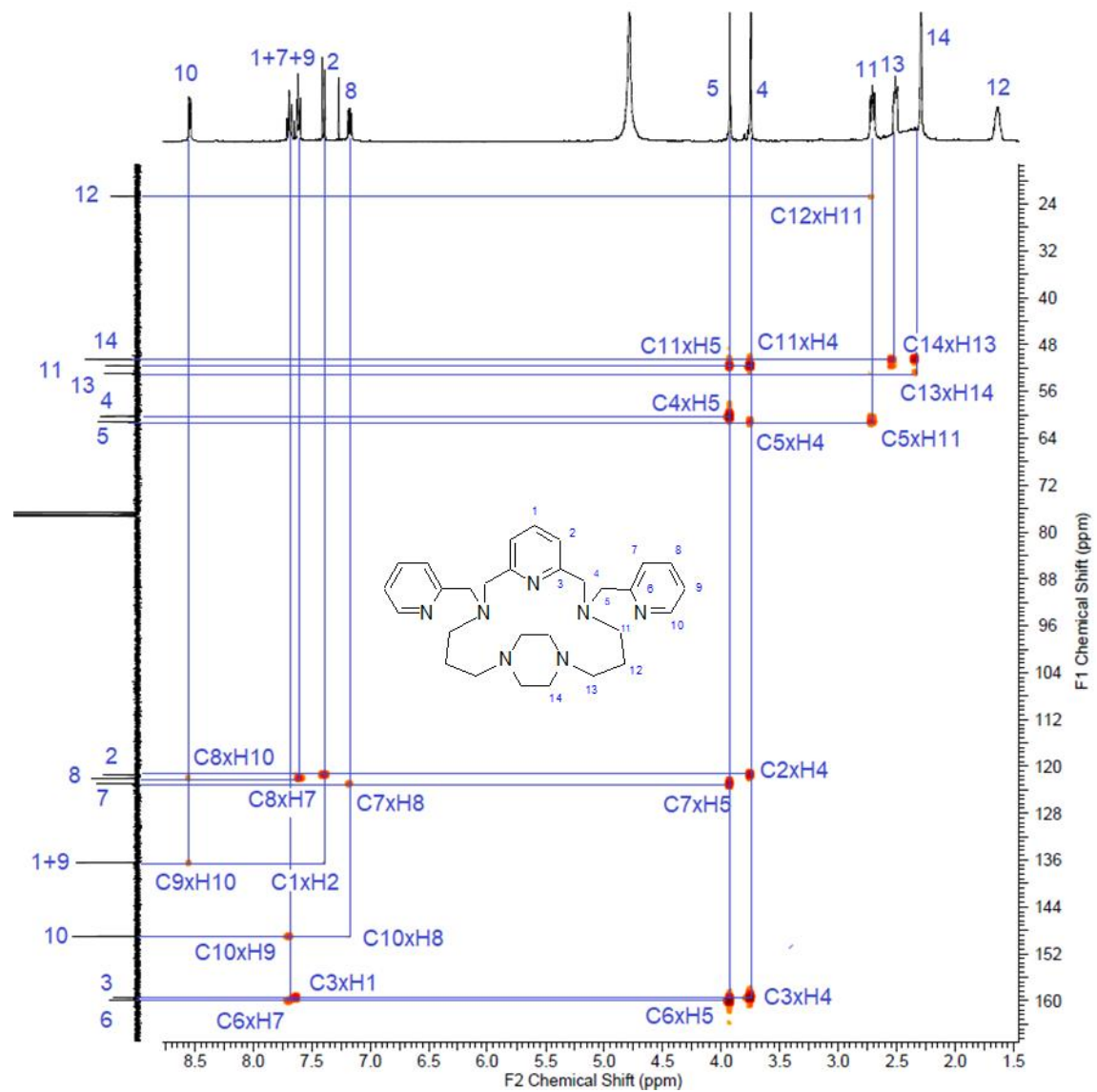
Obr. 88: ¹H NMR spektrum makrocyclického ligandu py₂-L_{diProp} s přiřazenými signály.



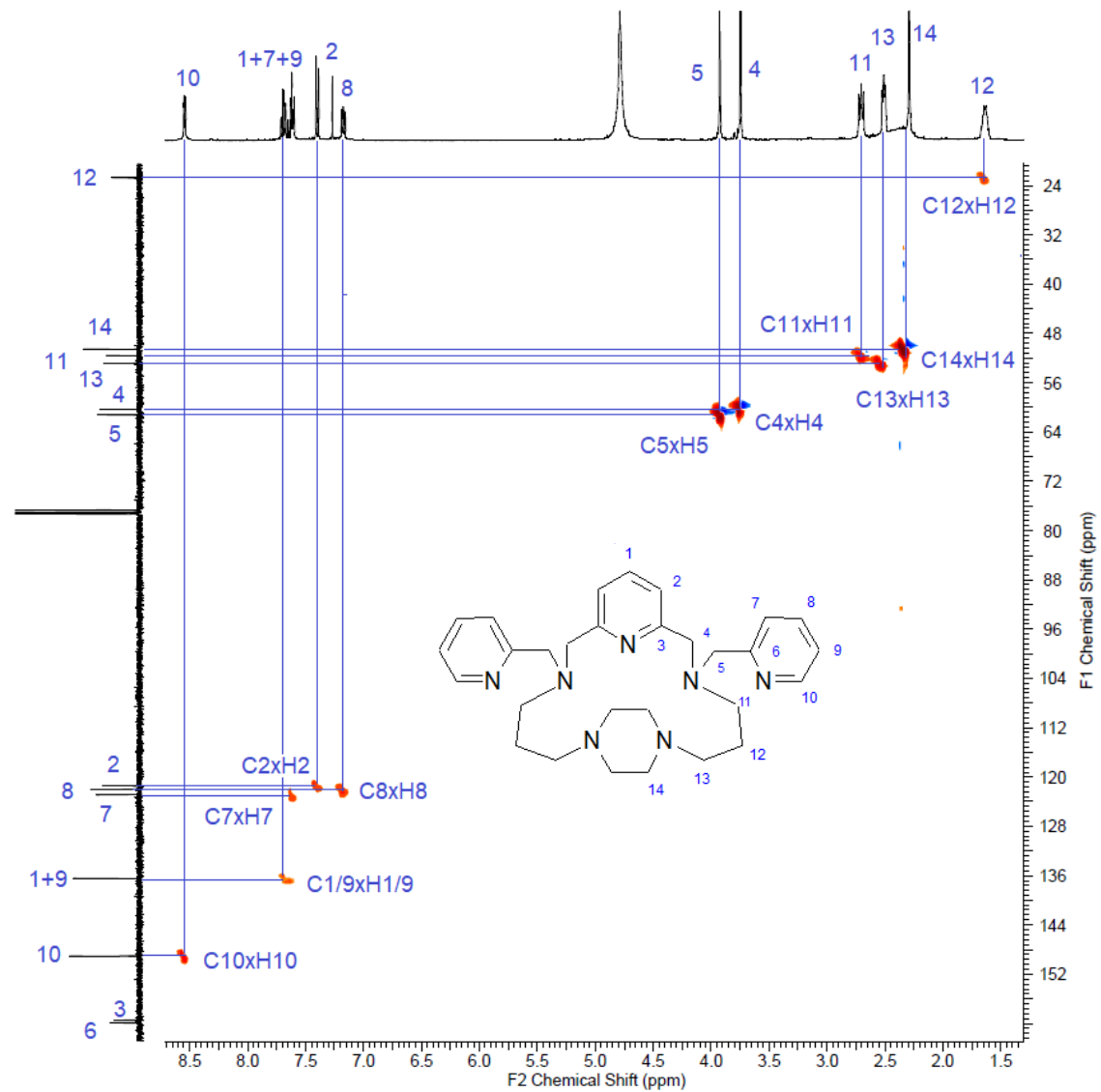
Obr. 89: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



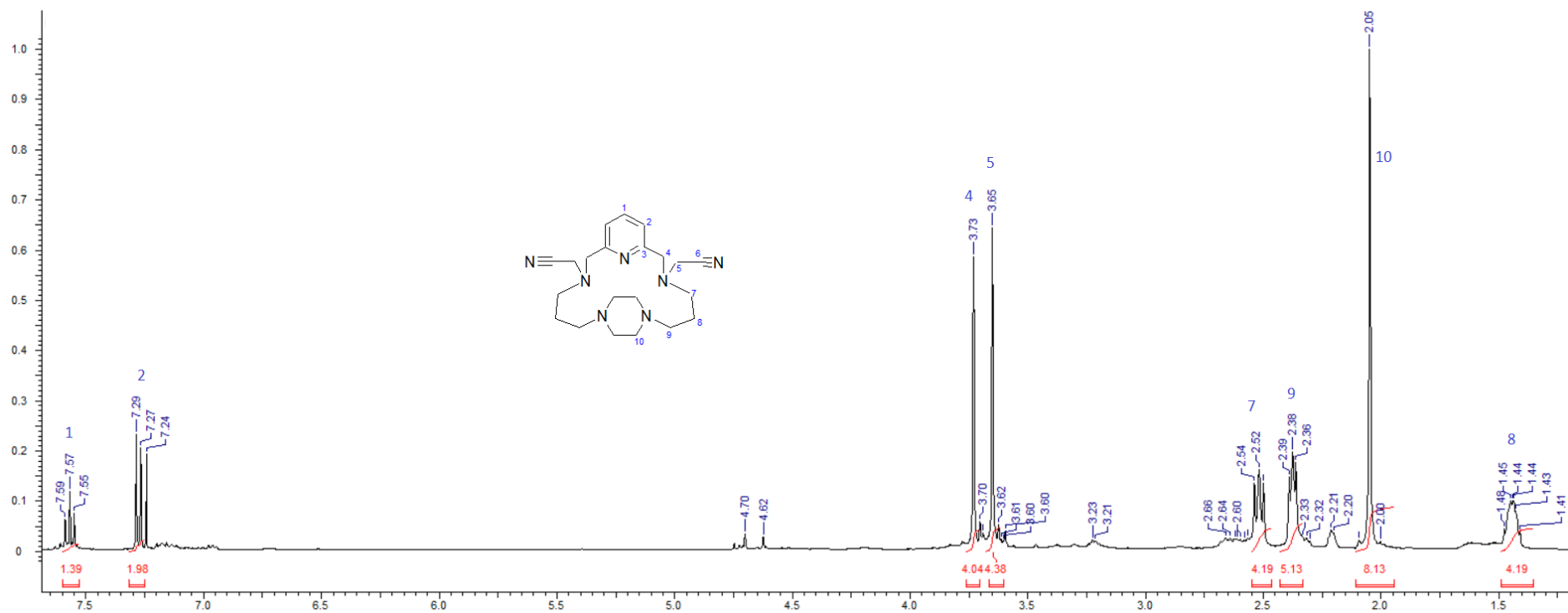
Obr. 90: ^1H - ^1H gs-COSY spektrum makrocyclického ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály krosníků.



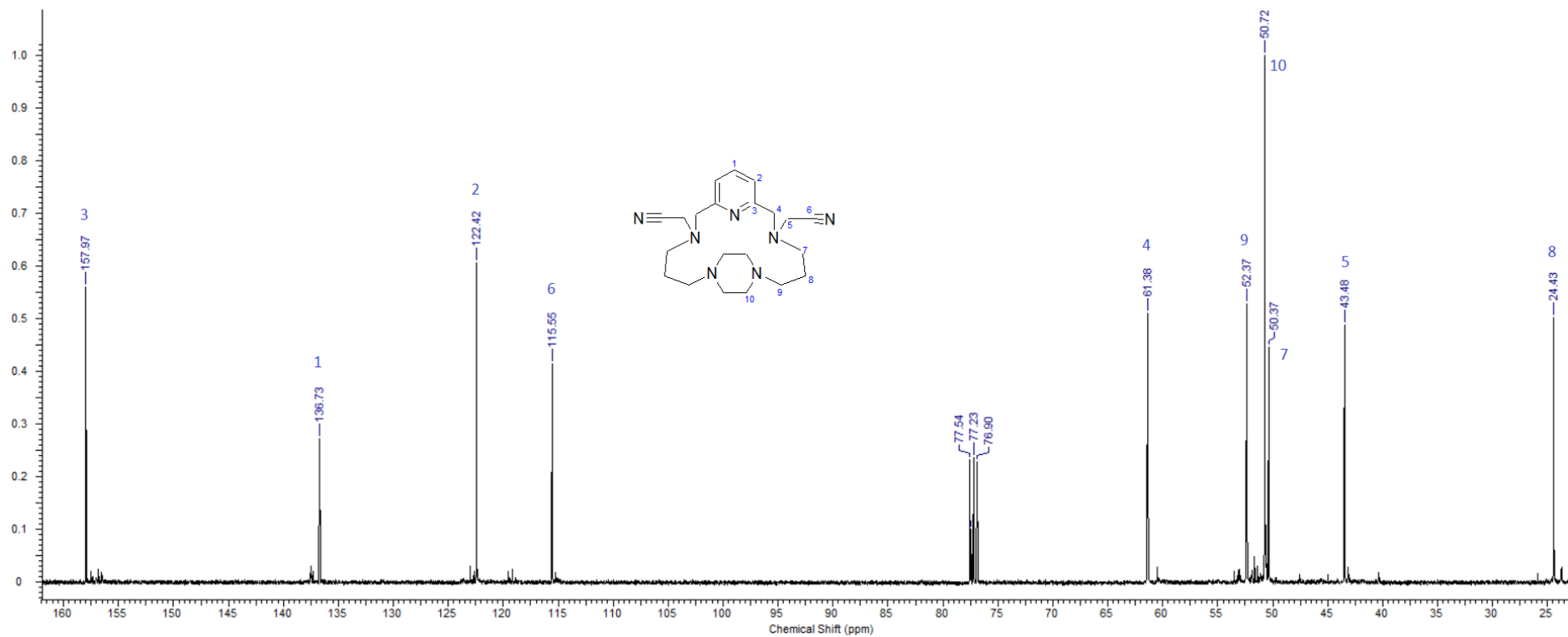
Obr. 91: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



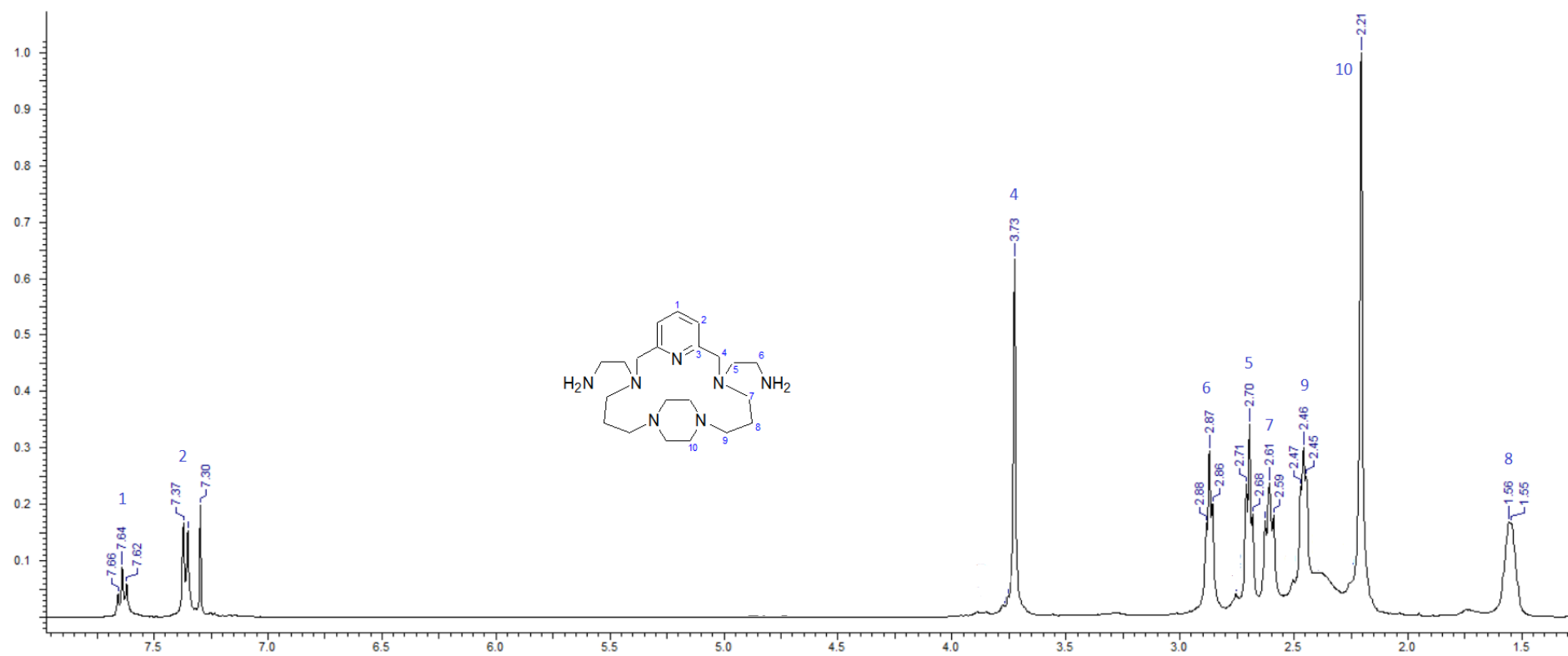
Obr. 92: ^1H - ^{13}C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu $\text{py}_2\text{-LdiPProp}$ s přiřazenými signály.



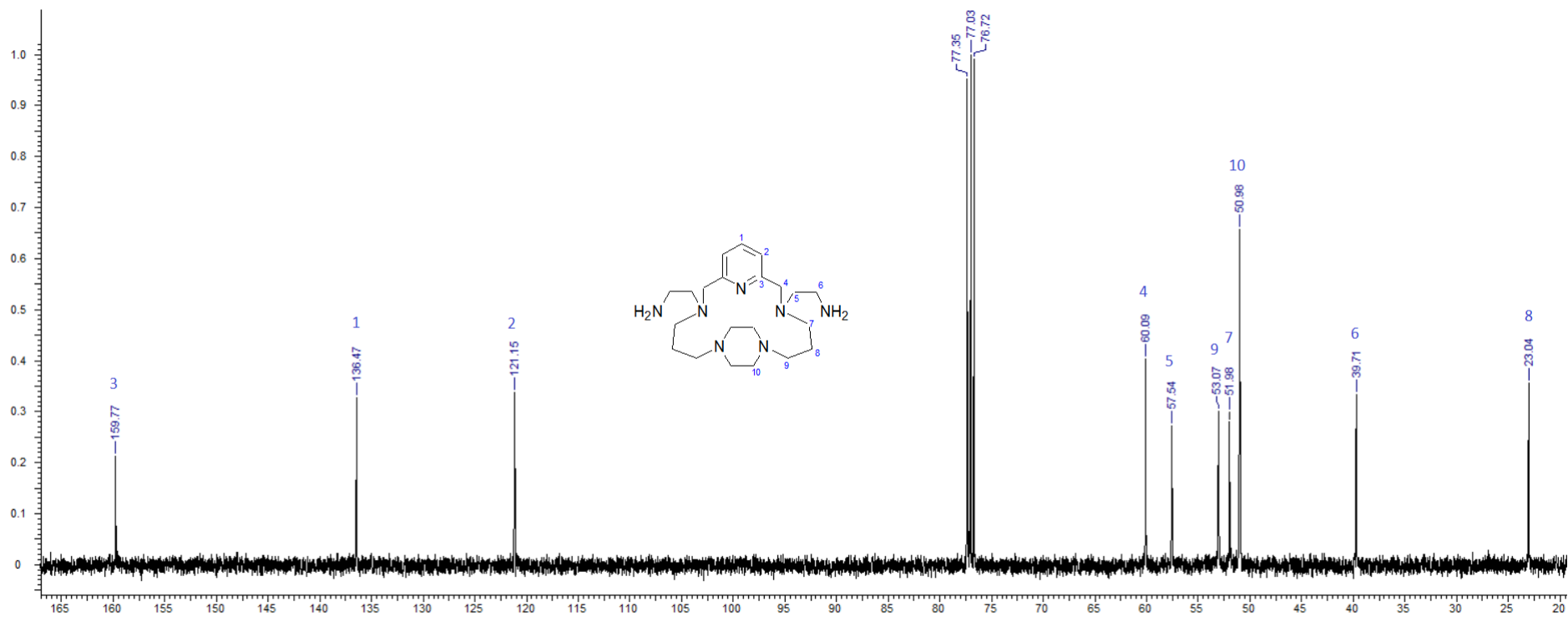
Obr. 93: ¹H NMR spektrum makrocyclického ligandu (CNCH₂)₂-LdiProp s přiřazenými signály.



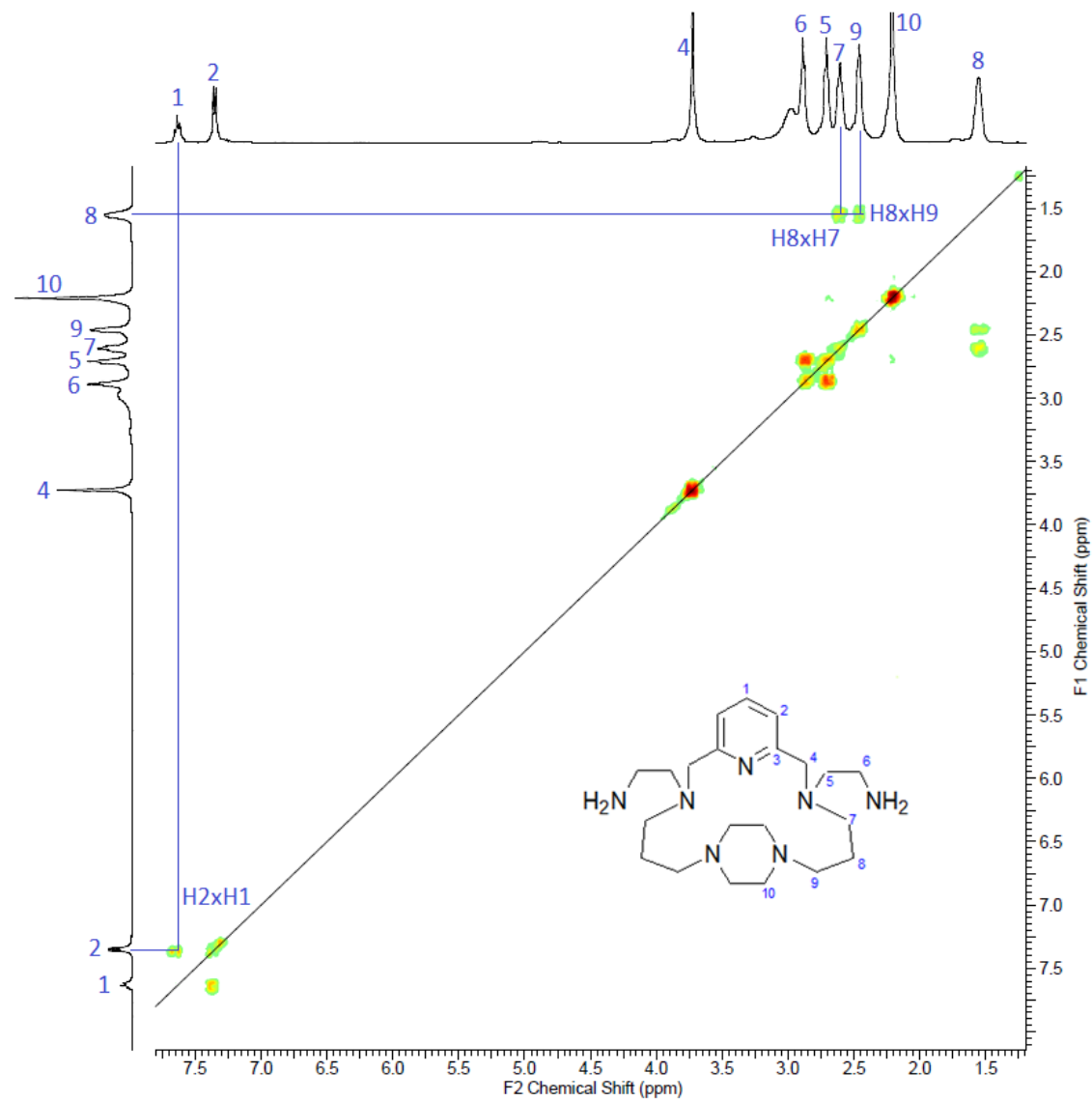
Obr. 94: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $(\text{CNCH}_2)_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



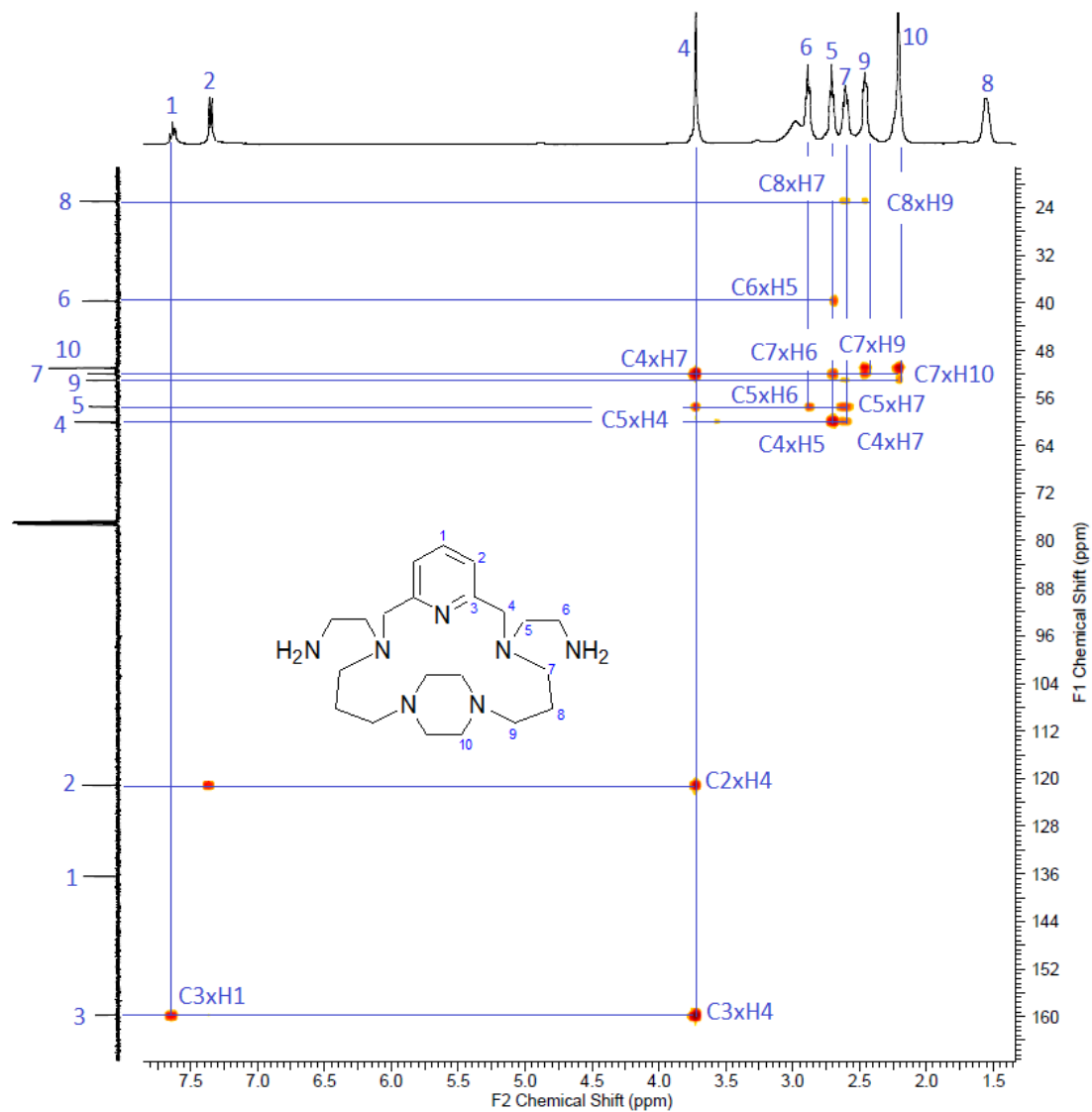
Obr. 95: ¹H NMR spektrum makrocyclického ligandu (NH₂et)₂-L_{diProp} s přiřazenými signály.



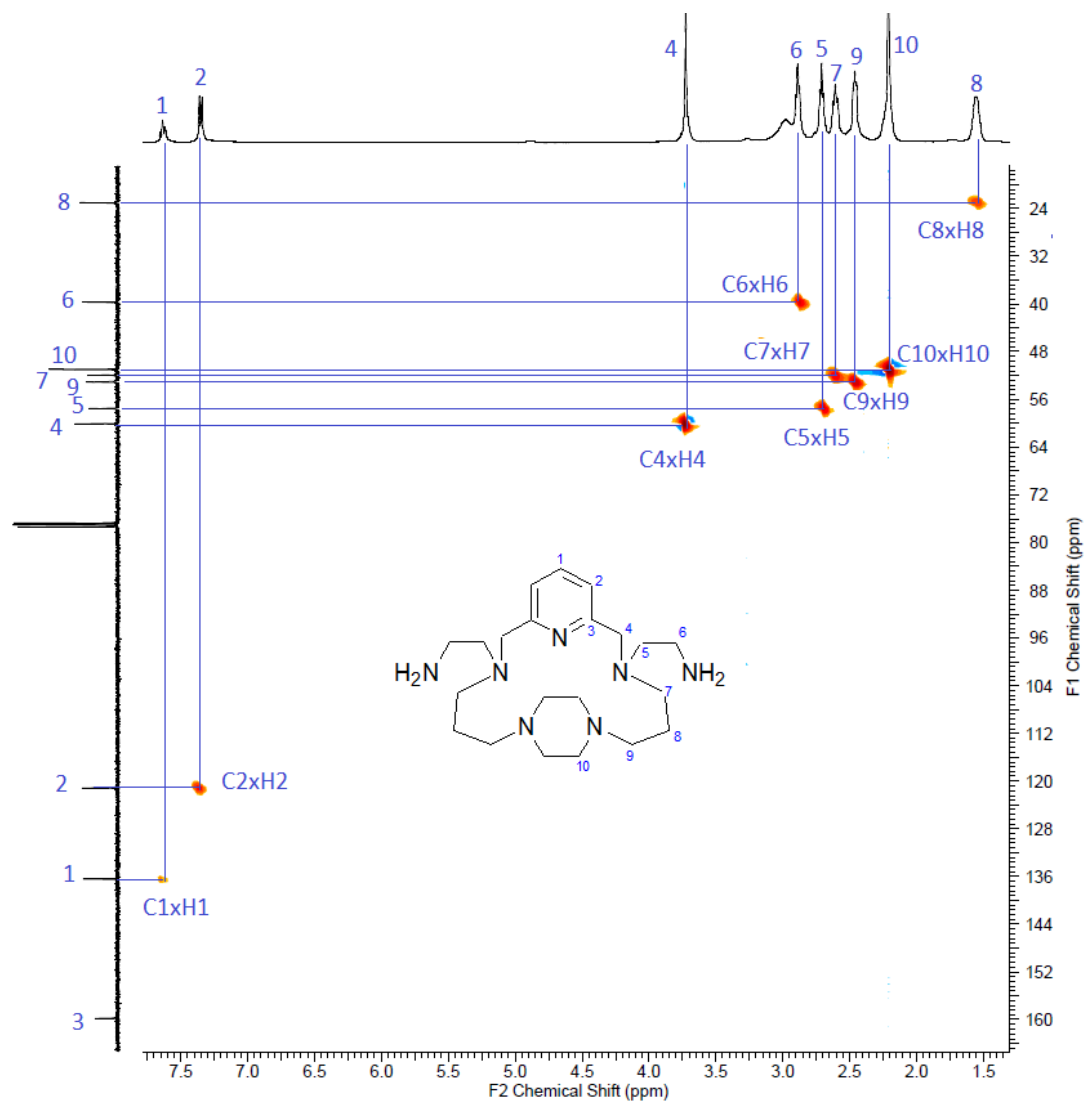
Obr. 96: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



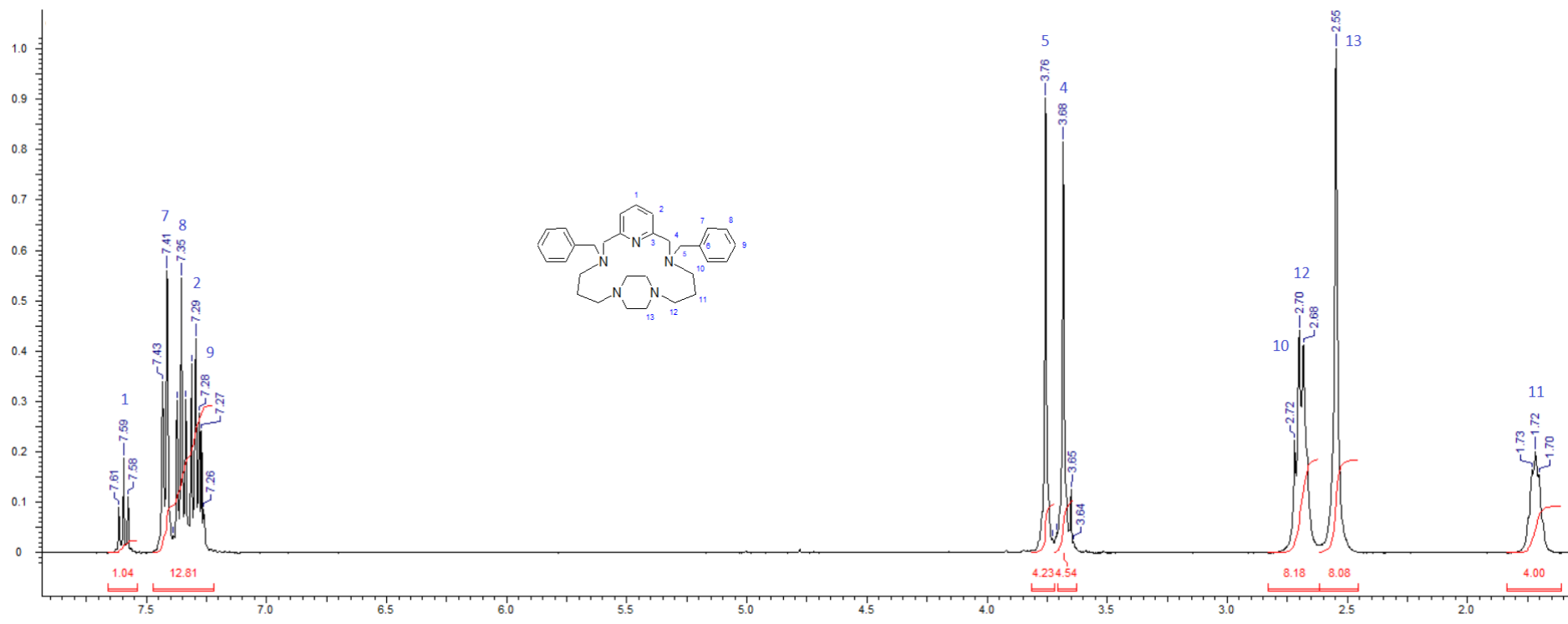
Obr. 97: ^1H - ^1H gs-COSY spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály krosníků.



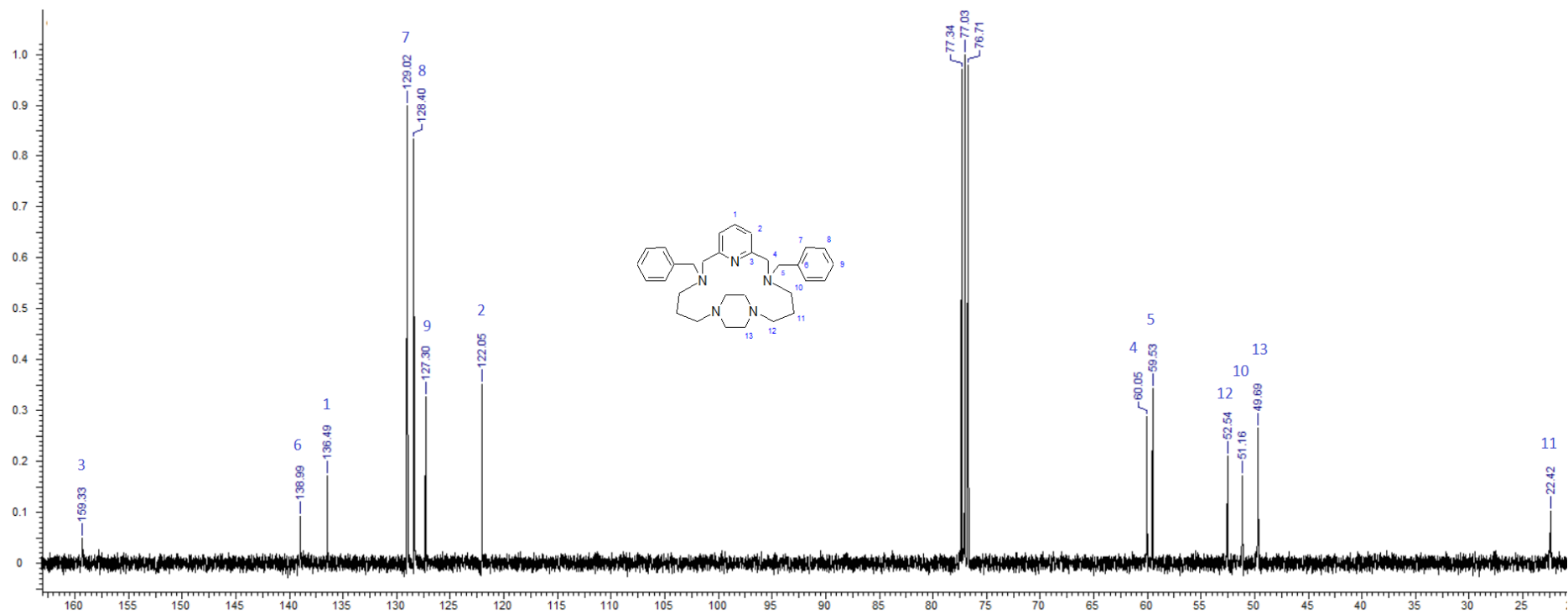
Obr. 98: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



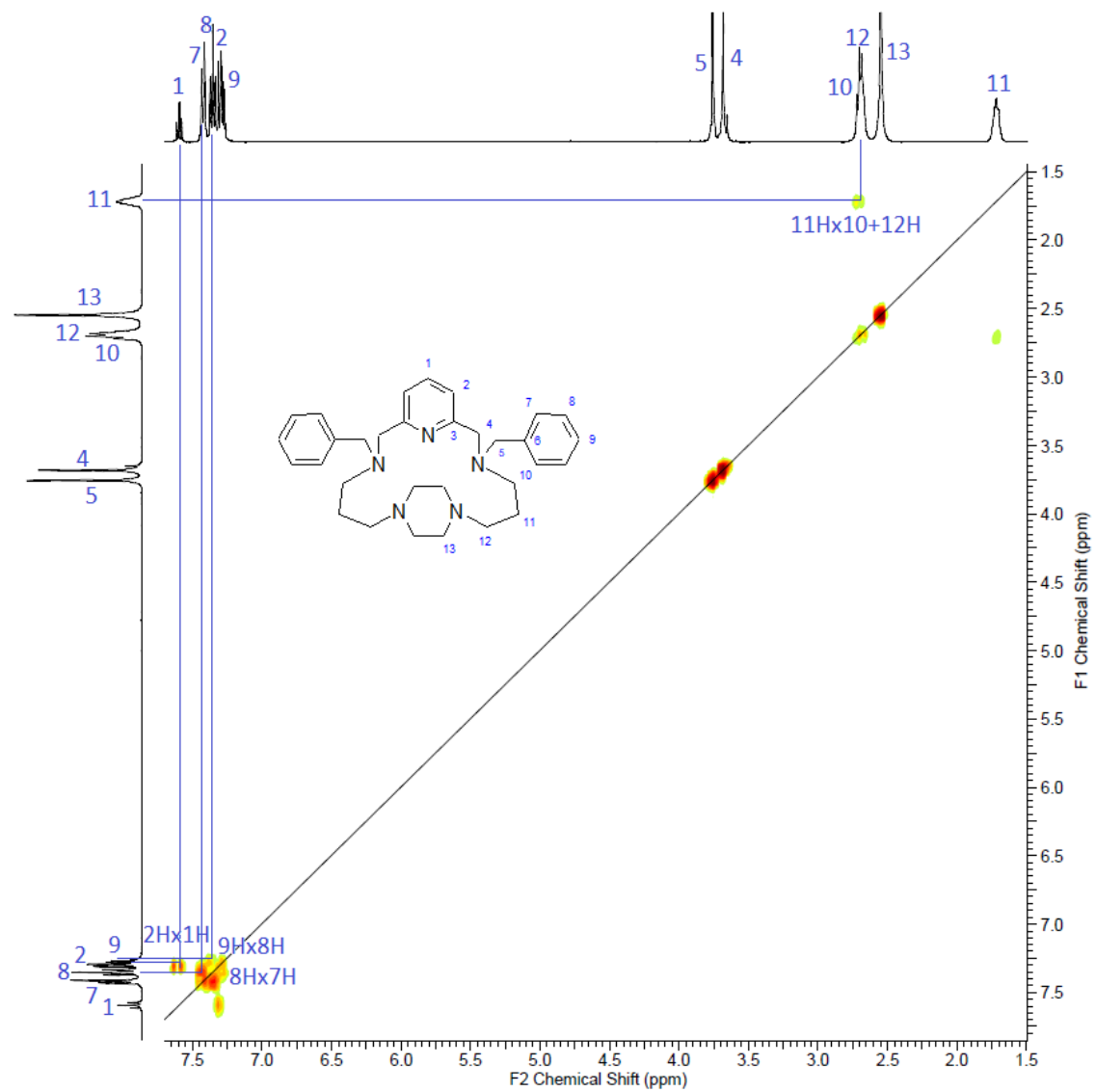
Obr. 99: ^1H - ^{13}C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



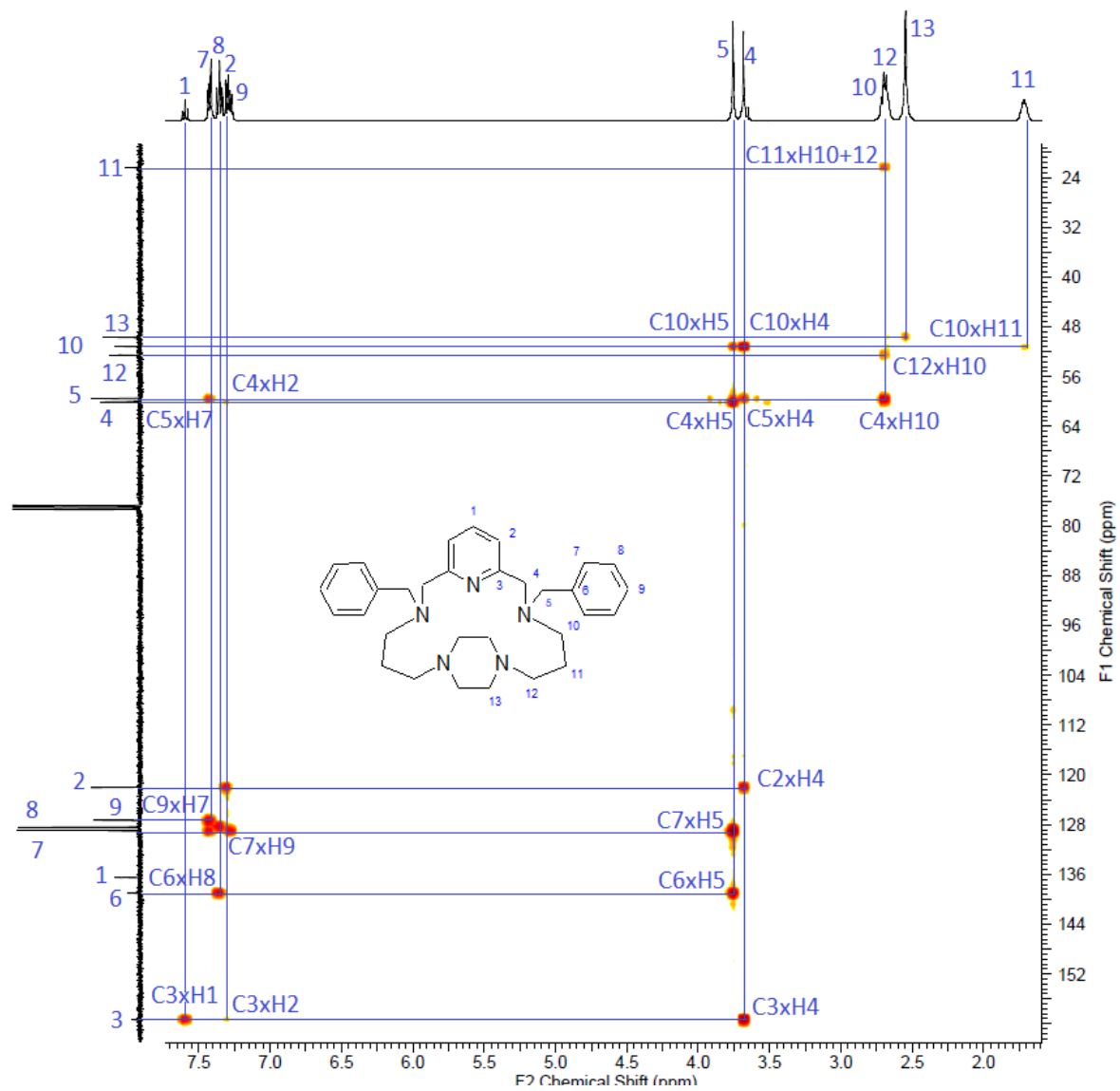
Obr. 100: ¹H NMR spektrum makrocyclického ligandu bn₂-L_{diProp} s přiřazenými signály.



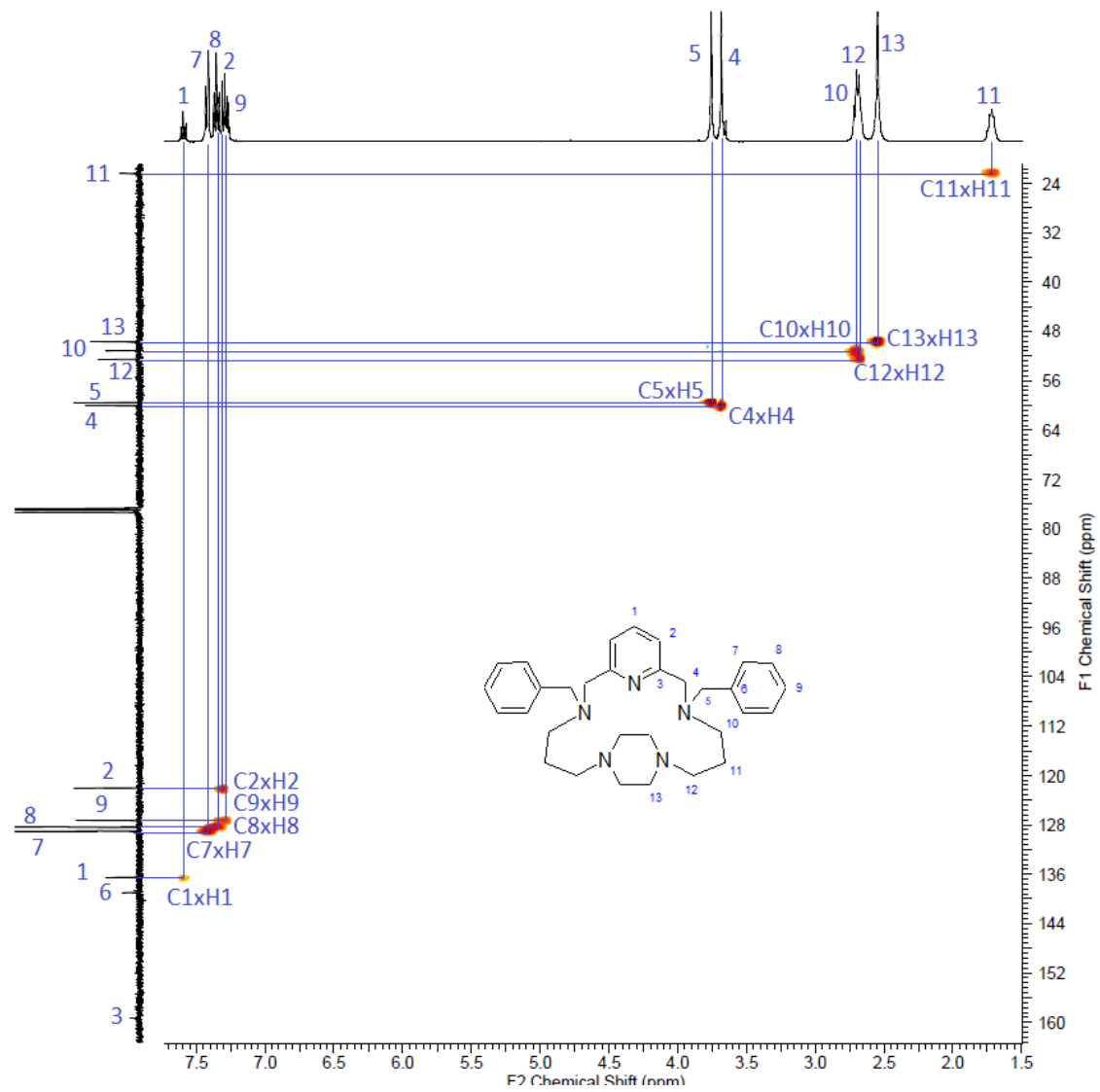
Obr. 101: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



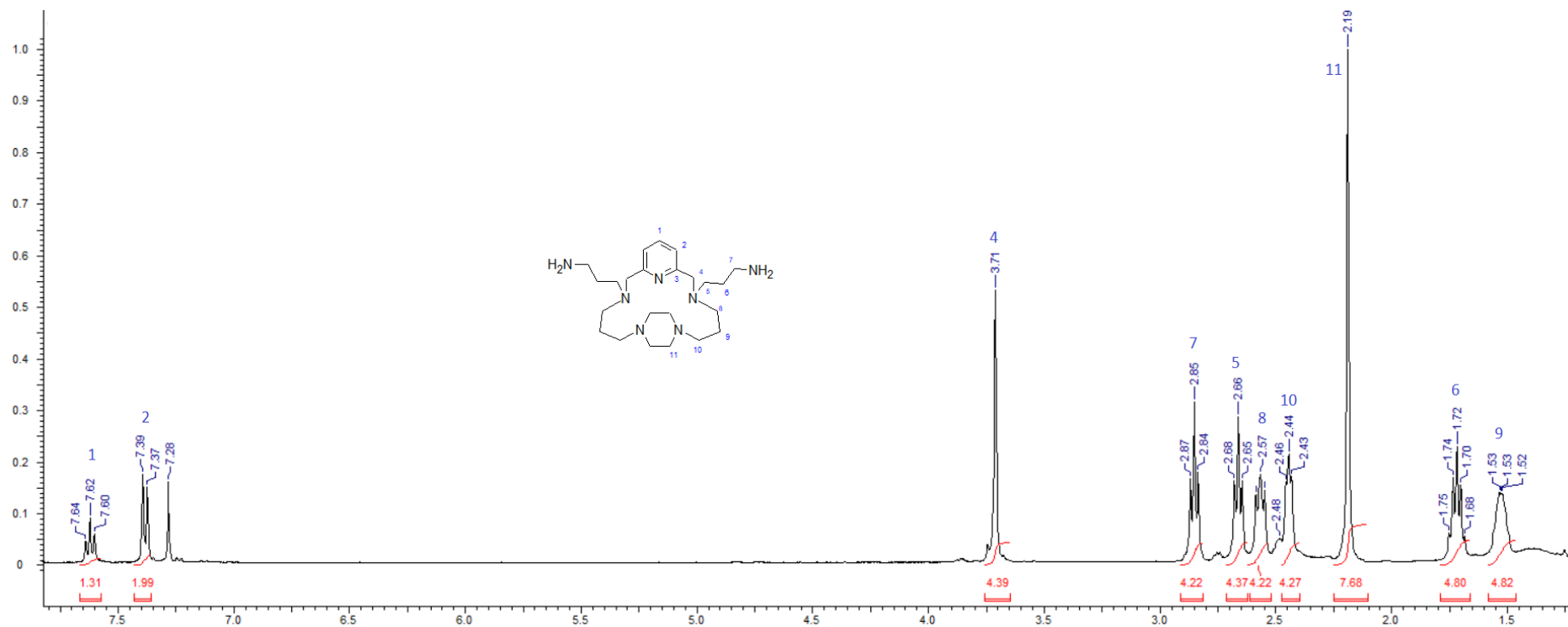
Obr. 102: ^1H - ^1H gs-COSY spektrum makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály krospeků.



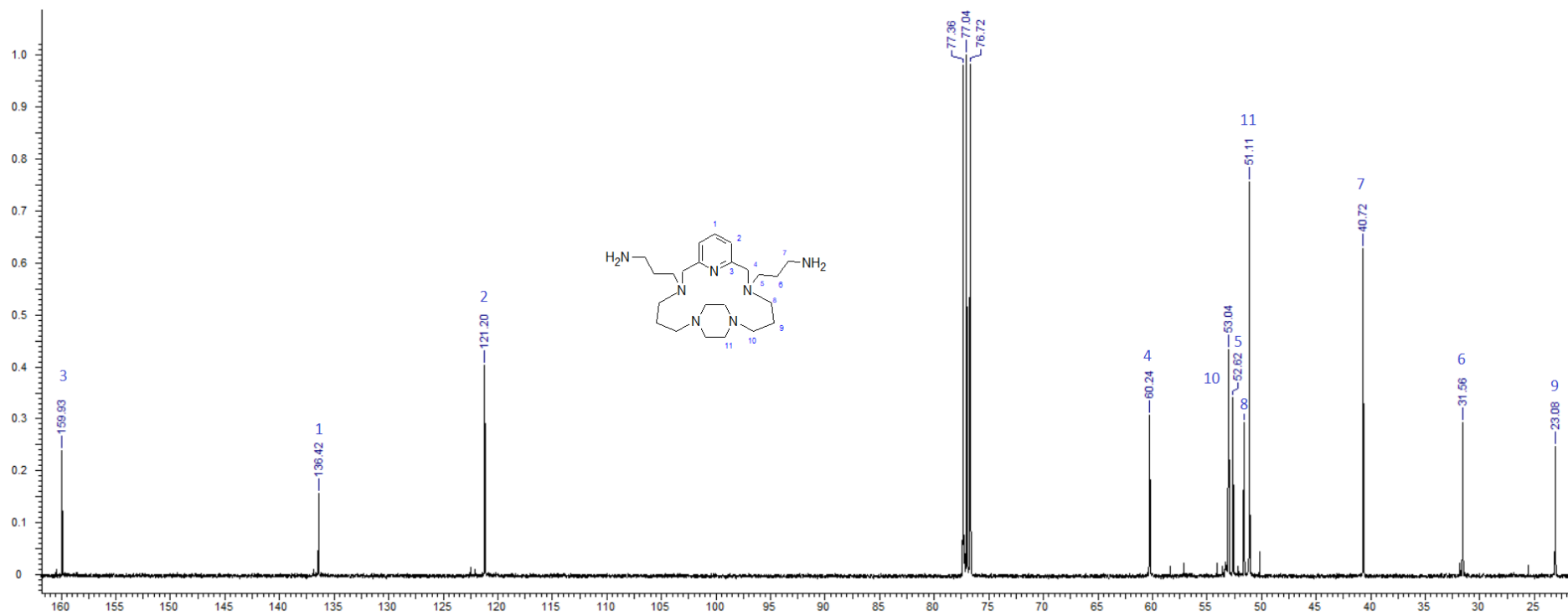
Obr. 103: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-LdiProp}$ s přiřazenými signály.



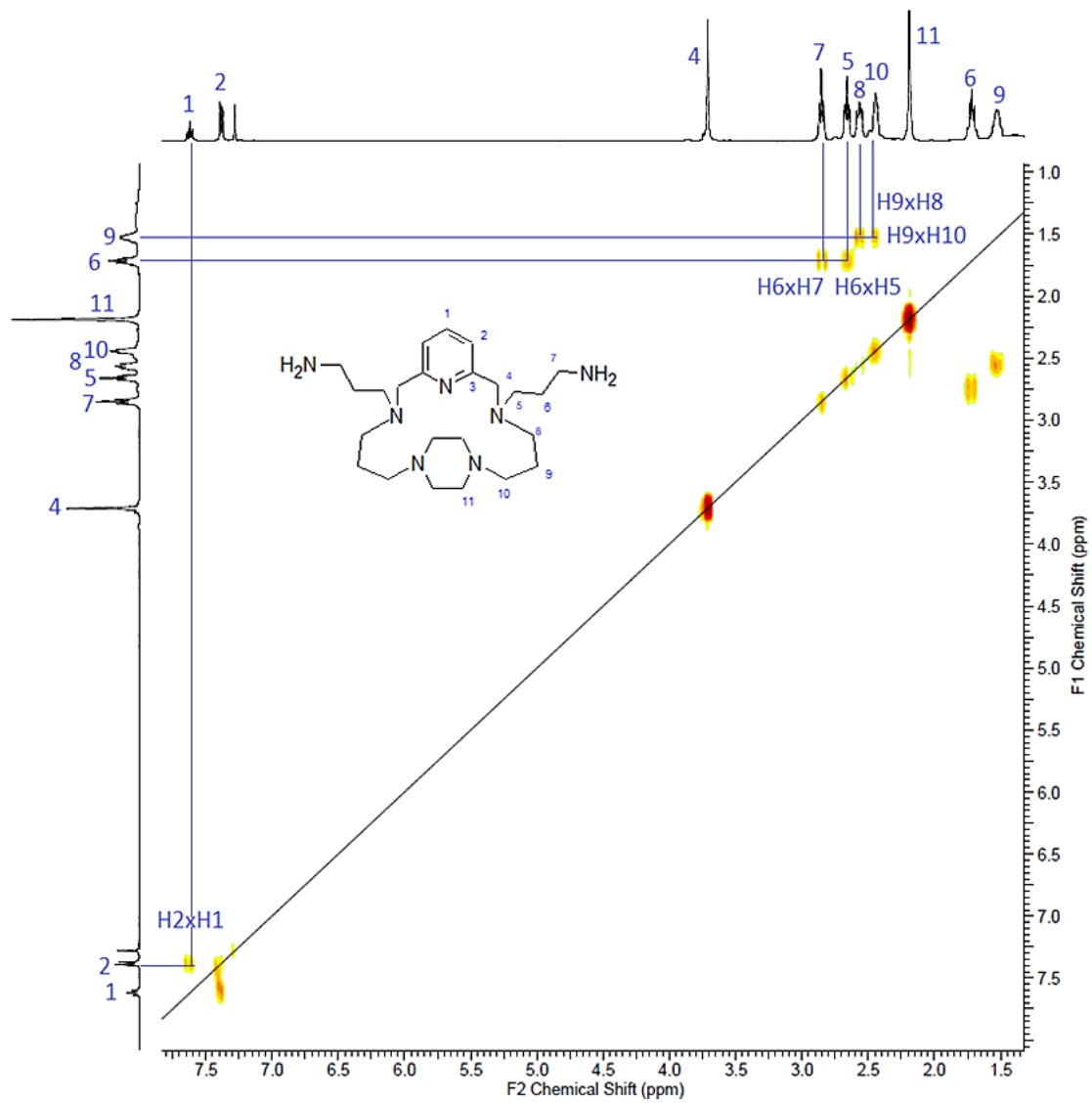
Obr. 104: ^1H - ^{13}C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



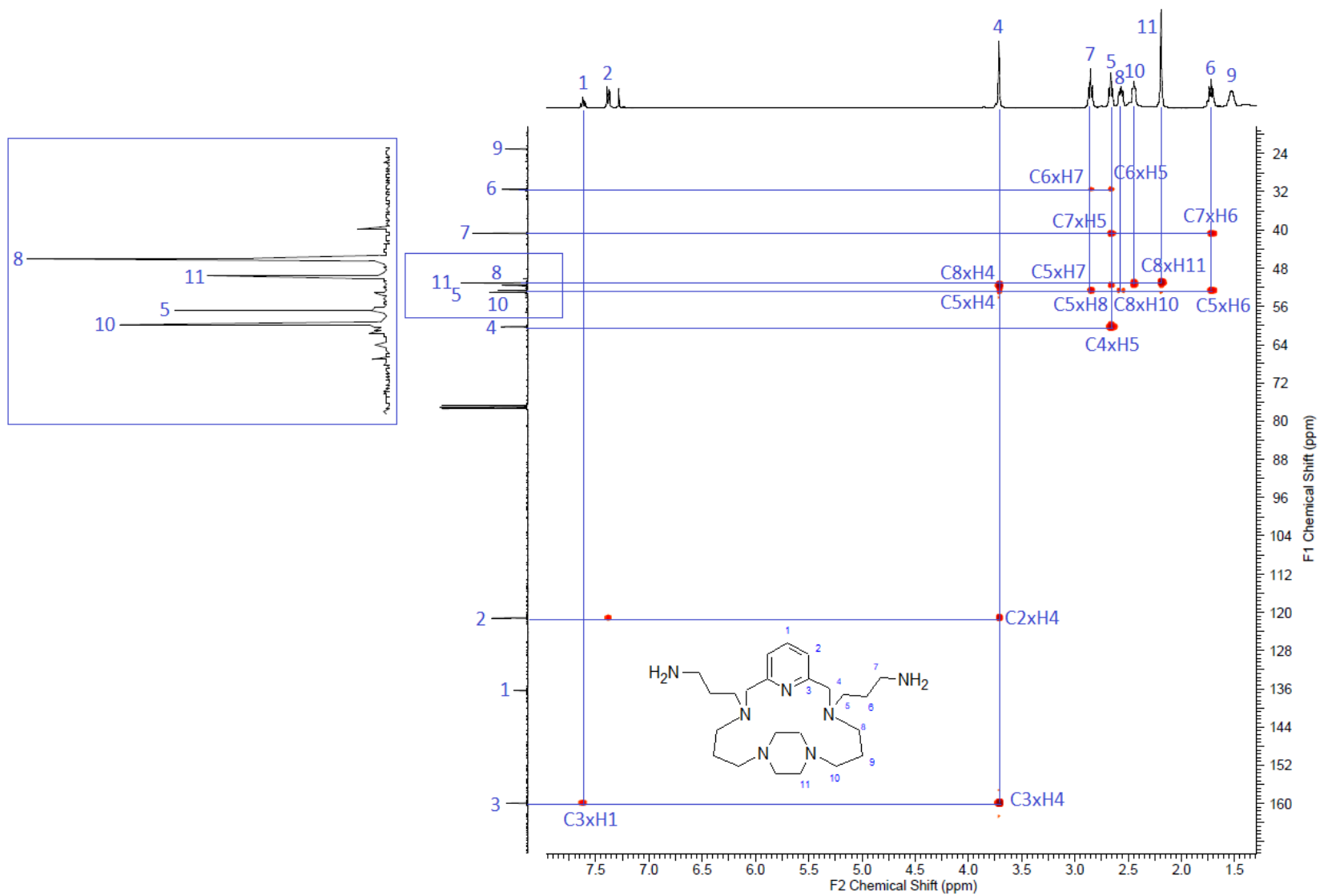
Obr. 105: ¹H NMR spektrum makrocyclického ligandu (NH₂prop)₂-L_{di}Prop s přiřazenými signály.



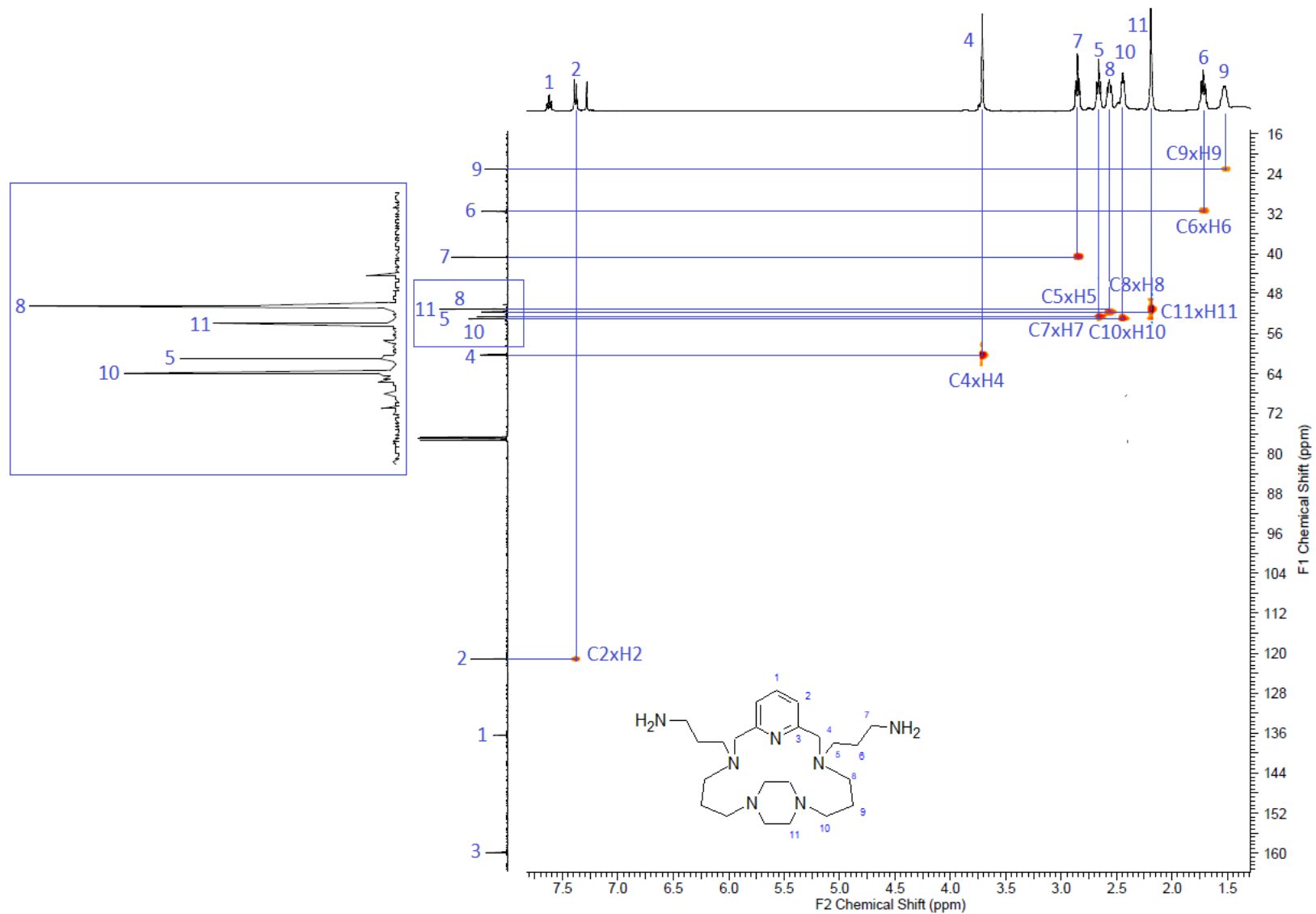
Obr. 106: ^{13}C NMR spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



Obr. 107: ^1H - ^1H gs-COSY spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály krospeků.



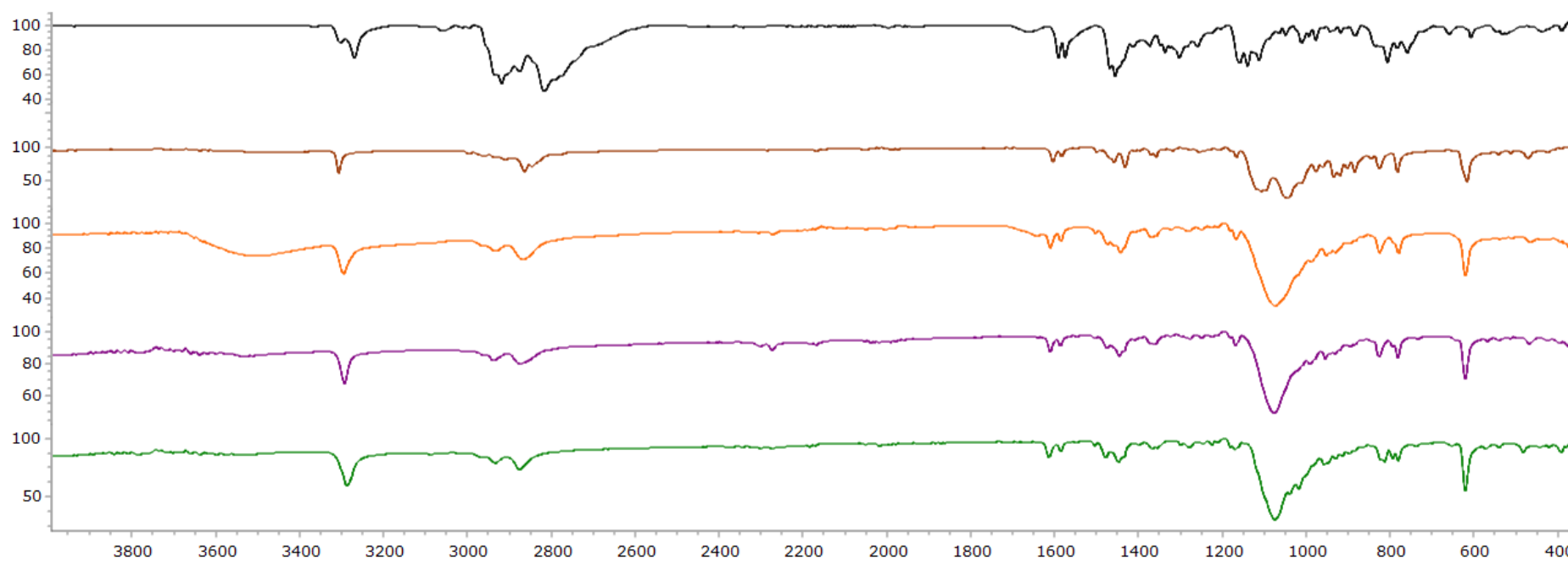
Obr. 108: ^1H - ^{13}C gs-HMBC spektrum makrocyclického ligandu $(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ s přiřazenými signály.



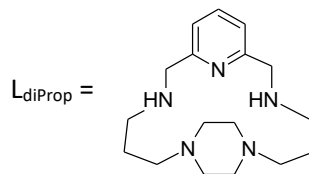
Obr. 109: ¹H-¹³C gs-HMQC spektrum makrocyclického ligandu (NH₂prop)₂-LdiProp s přiřazenými signály.

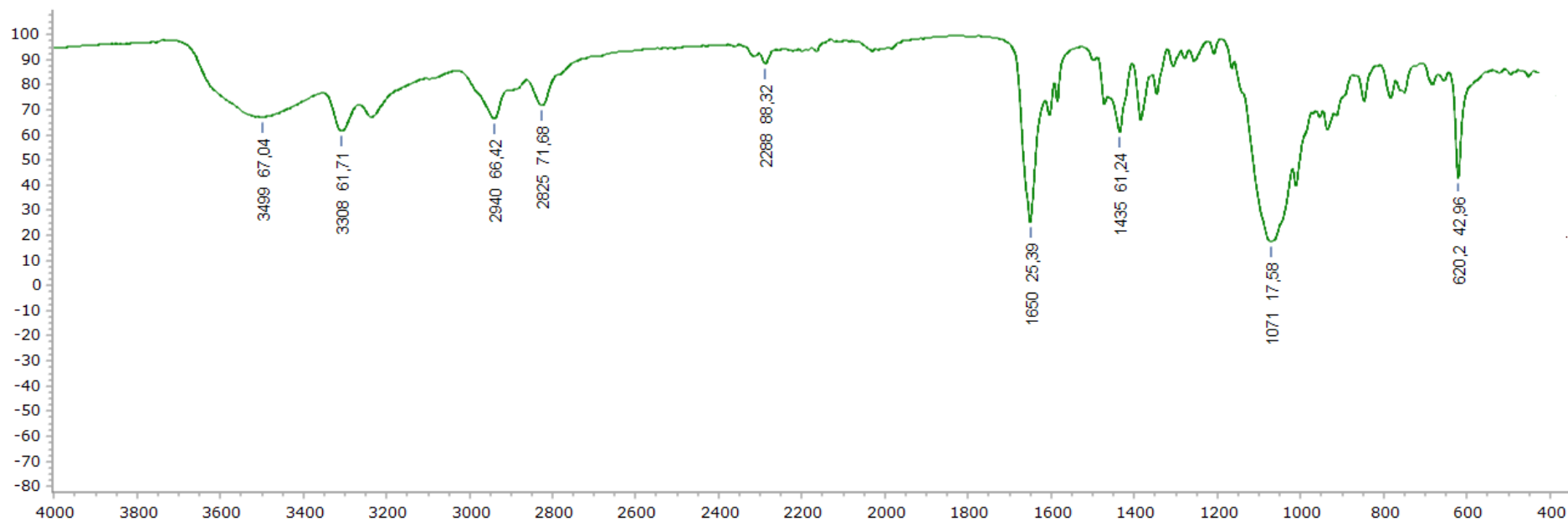
PŘÍLOHY 2 – IR spektra

Pozn.: Popisy os byly kvůli nepřehlednosti odstraněny – pro všechna IR spektra platí závislost transmitance (%) na vlnočtu (cm^{-1}).

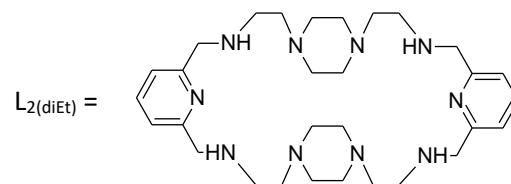


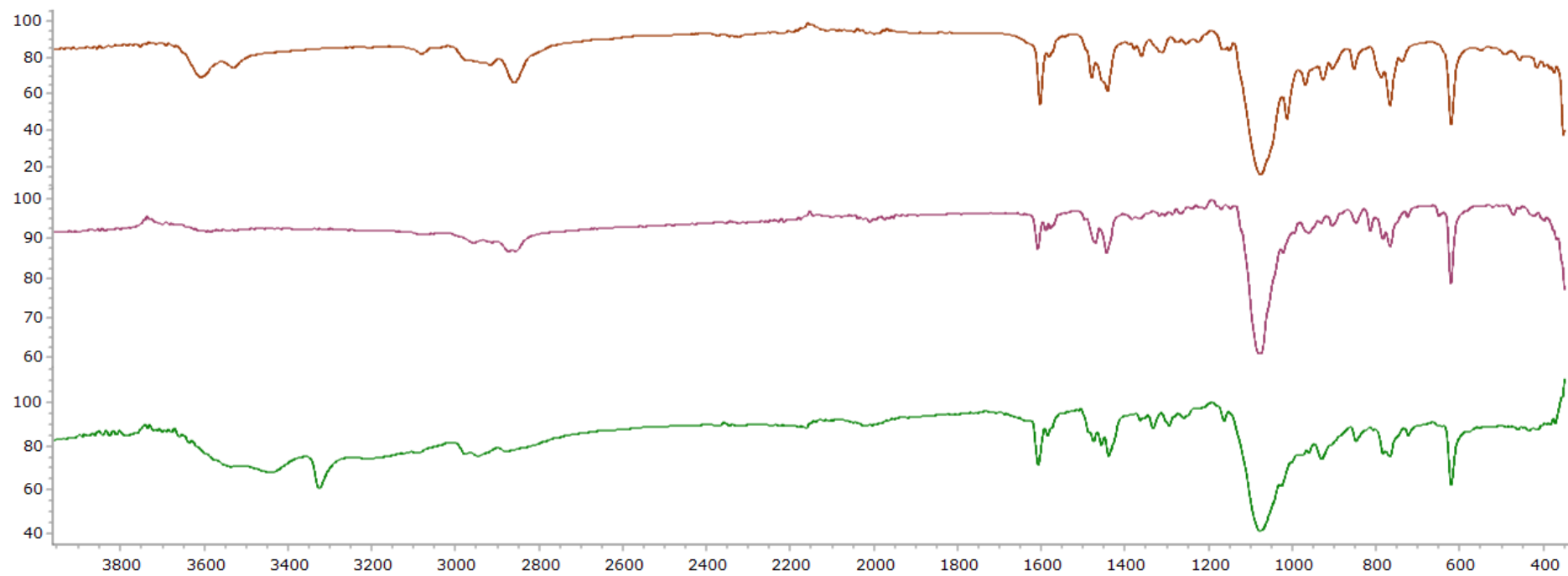
Obr. 110: IR spektra ligandu L_{diProp} a jeho komplexů: L_{diProp} (černá), $[\text{Mn}L_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ (hnědá); $[\text{Fe}L_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (oranžová); $[\text{Co}L_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (fialová); $[\text{Ni}L_{\text{diProp}}](\text{ClO}_4)_2$ (zelená).



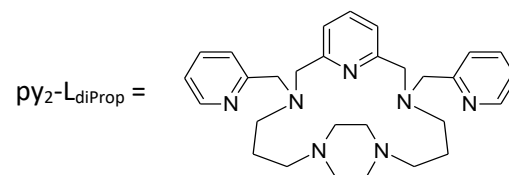


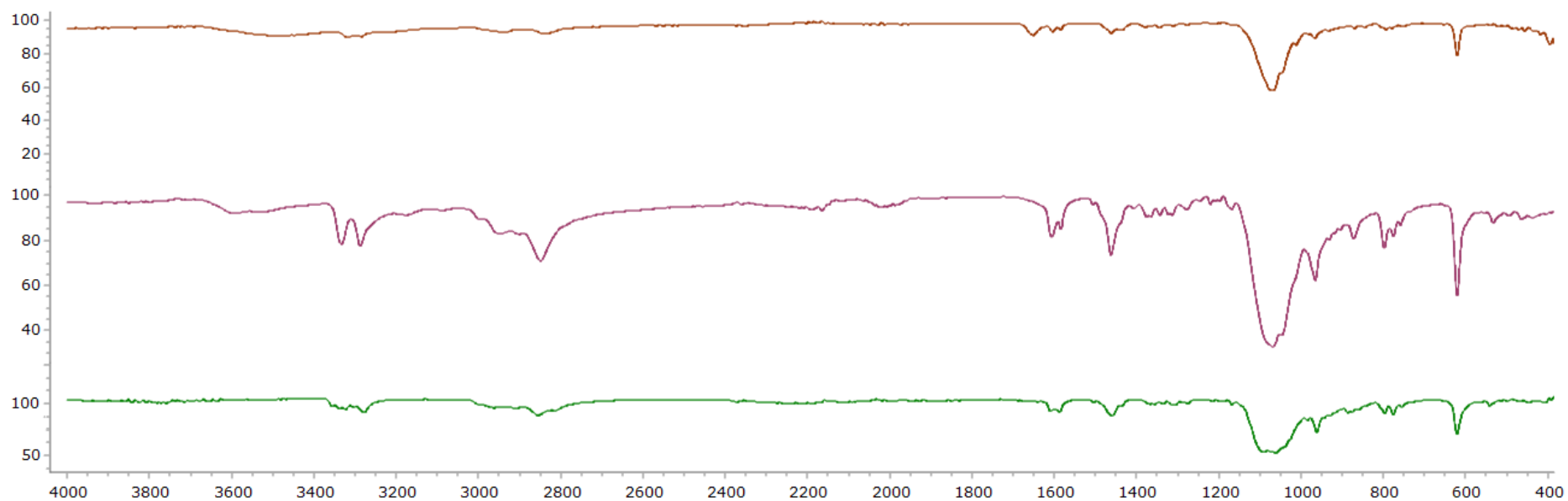
Obr. 111: IR spektrum kompleksu $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{diEt})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_4$.



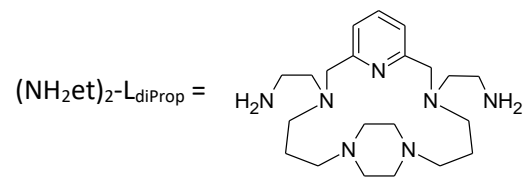


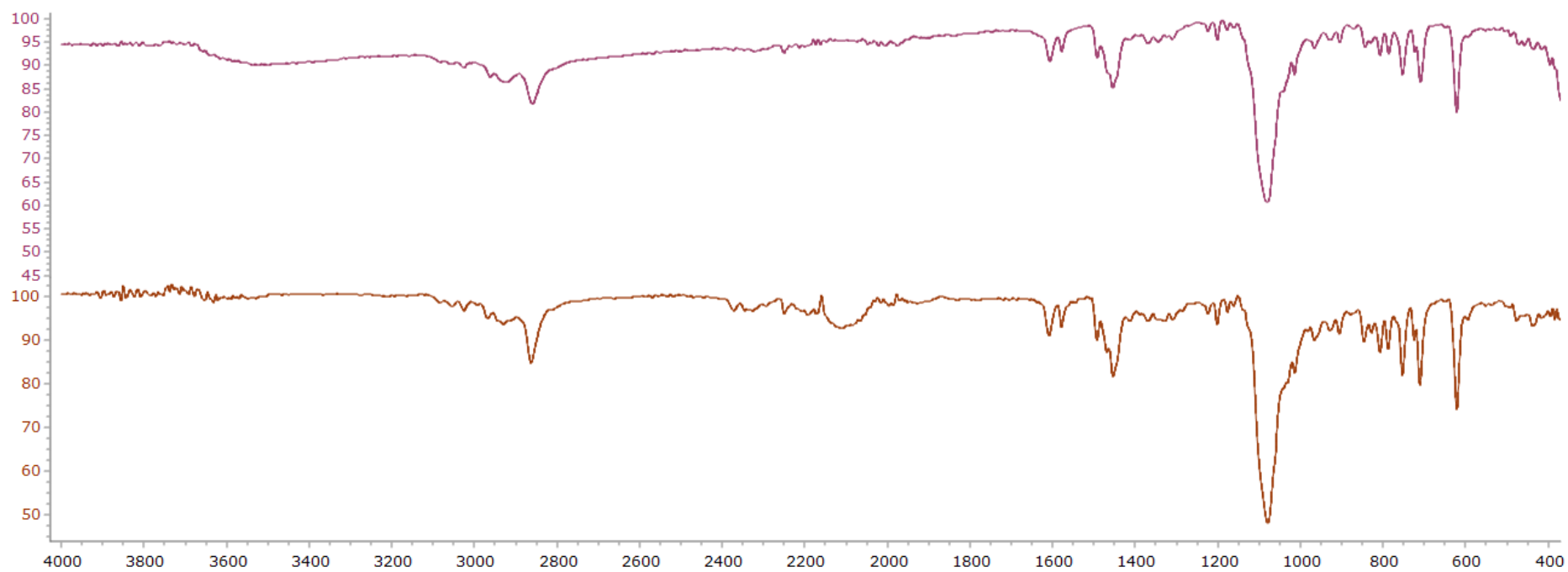
Obr. 112: IR spektra komplexů ligandu $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$: $[\text{Mn}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (hnědá); $[\text{Co}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (fialová); $[\text{Ni}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (zelená).



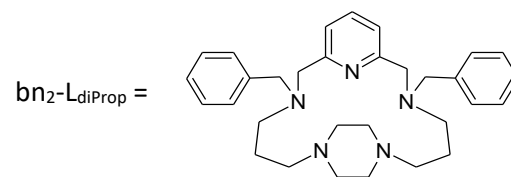


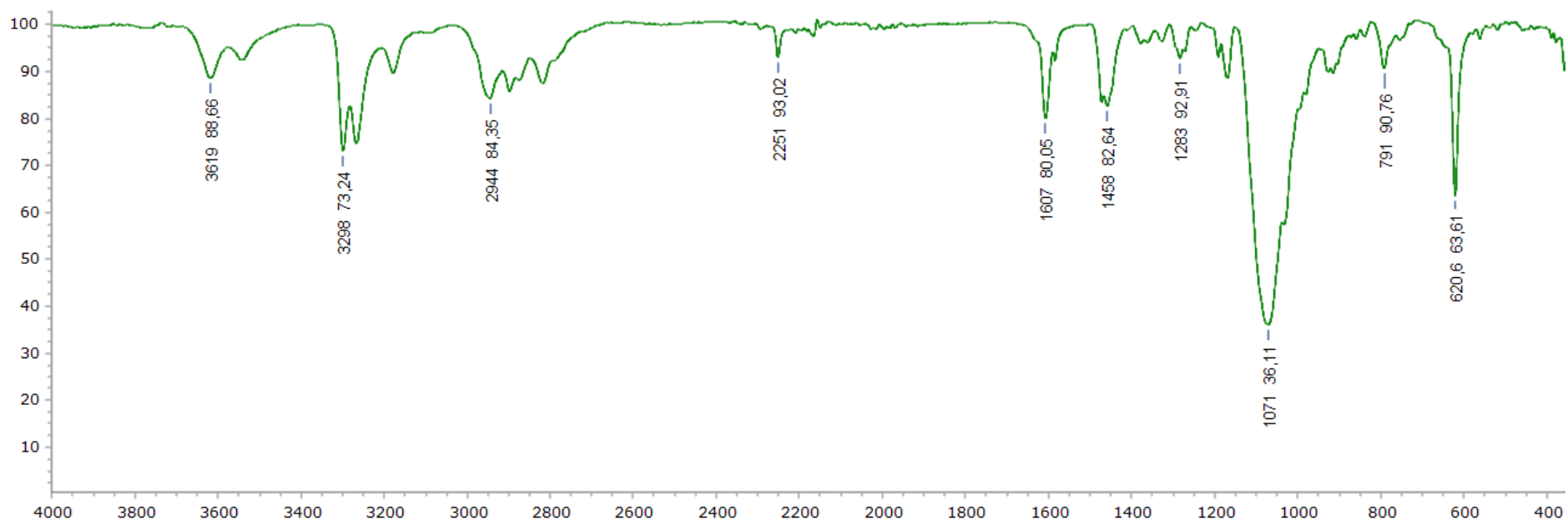
Obr. 113: IR spektra komplexů ligandu $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$: $[\text{Mn}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (hnědá); $[\text{Co}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (fialová); $[\text{Ni}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (zelená).



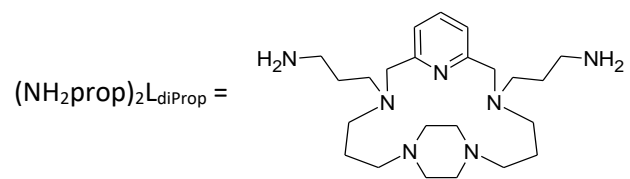


Obr. 114: IR spektra komplexů ligandu $\text{bn}_2\text{-LdiProp}$: $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-LdiProp})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (fialová); $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-LdiProp})(\text{ClO}_4)_2]$ (hnědá).





Obr. 115: IR spektrum kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{prop})_2\text{L}_{\text{diProp}}](\text{ClO}_4)_2$.



PŘÍLOHY 3 – Tabulky s výpočty programu SHAPE 2.1

Tabulka 8: Odchylky reálných tvarů koordinačních polyedrů od tvarů ideálních pro nikelnaté komplexy ligandů $[\text{NiL}_{\text{diProp}}](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{NiL}_{\text{EtProp}}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ (**2**) a $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{diEt})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**3**) vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: CN = koordinační číslo; PP-5 = pentagon, vOC-5 = oktaedr s volným vrcholem, TBPY-5 = trigonální bipyramida, SPY-5 = sférická čtvercová pyramida, JTBPY-5 = Johnsonova trigonální bipyramida J12, HP-6 = hexagon, PPY-6 pentagonální pyramida, OC-6 = oktaedr, TPR-6 = trigonální prisma, JPPY-6 = Johnsonova pentagonální pyramida J2. Zeleně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

	1		2	3	
CN=5	Ni1	Ni2	Ni	Ni1	Ni2
PP-5	10.754	10.967	–	–	–
vOC-5	10.870	10.557	–	–	–
TBPY-5	12.256	12.032	–	–	–
SPY-5	10.522	10.187	–	–	–
JTBPY-5	13.363	13.120	–	–	–
CN=6					
HP-6	–	–	25,671	30,687	31,603
PPY-6	–	–	21,328	22,649	23,844
OC-6	–	–	2,462	1,410	1,100
TPR-6	–	–	12,949	11,395	12,513
JPPY-6	–	–	24,020	26,480	27,701

Tabulka 9: Odchytky reálných tvarů koordinačních polyedrů od tvarů ideálních pro komplexy ligandu L_{diProp} . $[MnL_{diProp}(ClO_4)_2]$ (**1**), $[FeL_{diProp}(CH_3CN)](ClO_4)_2$ (**2**), $[CoL_{diProp}(CH_3CN)](ClO_4)_2$ (**3**) a $[NiL_{diProp}](ClO_4)_2$ (**4**) vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: CN = koordinační číslo; PP-5 = pentagon, vOC-5 = oktaedr s volným vrcholem, TBPY-5 = trigonální bipyramida, SPY-5 = sférická čtvercová pyramida, JTBPY-5 = Johnsonova trigonální bipyramida J12, HP-6 = hexagon, PPY-6 = pentagonální pyramida, OC-6 = oktaedr, TPR-6 = trigonální prisma, JPPY-6 = Johnsonova pentagonální pyramida J2, HP-7 = heptagon, HPY-7 = hexagonální pyramida, PBPY-7 = pentagonální bipyramida, COC-7 = oktaedr s přidaným vrcholem, CTPR-7 = trigonální prisma s přidaným vrcholem, JPBPY-7 = Johnsonova pentagonální bipyramida J13, JETPY-7 = Johnsonova prodloužená trojúhelníková pyramida J7. Zeleně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

	1	2		3		4	
CN=5	Mn	Fe1	Fe2	Co1	Co1A	Ni1	Ni2
PP-5	–	–	–	–	–	10,754	10,967
vOC-5	–	–	–	–	–	10,870	10,557
TBPY-5	–	–	–	–	–	12,256	12,032
SPY-5	–	–	–	–	–	10,522	10,187
JTBPY-5	–	–	–	–	–	13,363	13,120
CN=6							
HP-6	–	28,028	27,815	28,463	28,266	–	–
PPY-6	–	7,066	6,668	7,189	6,954	–	–
OC-6	–	12,576	13,111	12,547	12,849	–	–
TPR-6	–	5,471	5,410	5,257	5,140	–	–
JPPY-6	–	9,950	9,608	9,930	9,798	–	–
CN=7							
HP-7	34,872	–	–	–	–	–	–
HPY-7	21,518	–	–	–	–	–	–
PBPY-7	4,643	–	–	–	–	–	–
COC-7	2,095	–	–	–	–	–	–
CTPR-7	0,971	–	–	–	–	–	–
JPBPY-7	9,320	–	–	–	–	–	–
JETPY-7	20,625	–	–	–	–	–	–

Tabulka 10: Odchylky reálných tvarů koordinačních polyedrů od tvarů ideálních pro manganaté komplexy ligandů $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ a $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$: $[\text{Mn}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Mn}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) a $[\text{Mn}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})\text{Cl}_2]$ (**3**) vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: CN = koordinační číslo; HP-7 = heptagon, HPY-7 = hexagonální pyramida, PBPY-7 = pentagonální bipyramida, COC-7 = oktaedr s přidaným vrcholem, CTPR-7 = trigonální prisma s přidaným vrcholem, JPBPY-7 = Johnsonova pentagonální bipyramida J13, JETPY-7 = Johnsonova prodloužená trojúhelníková pyramida J7. Zeleně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

	1		2	3
CN=7	Mn1	Mn2	Mn	Mn
HP-7	31,381	31,701	32,002	30,442
HPY-7	22,448	22,078	23,061	22,039
PBPY-7	2,714	2,881	2,445	1,400
COC-7	4,012	3,894	4,261	5,714
CTPR-7	2,961	2,795	3,159	3,551
JPBPY-7	4,989	5,133	4,644	5,061
JETPY-7	23,186	23,219	22,509	20,863

Tabulka 11: Odchytky reálných tvarů koordinačních polyedrů od tvarů ideálních pro kobaltnaté komplexy ligandů $\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$, $(\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}}$ a $\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}}$: $[\text{Co}(\text{py}_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Co}((\text{NH}_2\text{et})_2\text{-L}_{\text{diProp}})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) a $[\text{Co}(\text{bn}_2\text{-L}_{\text{diProp}})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: CN = koordinační číslo; HP-6 = hexagon, PPY-6 pentagonální pyramida, OC-6 = oktaedr, TPR-6 = trigonální prisma, JPPY-6 = Johnsonova pentagonální pyramida J2, HP-7 = heptagon, HPY-7 = hexagonální pyramida, PBPY-7 = pentagonální bipyramida, COC-7 = oktaedr s přidaným vrcholem, CTPR-7 = trigonální prisma s přidaným vrcholem, JPBPY-7 = Johnsonova pentagonální bipyramida J13, JETPY-7 = Johnsonova prodloužená trojúhelníková pyramida J7. Zeleně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

	1		2	3			
	Co1	Co2	Co	Co1	Co2	Co3	Co4
CN=6							
HP-6	34,202	33,939	–	33,939	30,800	30,487	30,249
PPY-6	9,546	9,427	–	9,427	10,654	9,626	9,567
OC-6	14,287	14,218	–	14,218	10,976	11,821	11,196
TPR-6	2,814	2,853	–	2,853	3,122	3,389	3,581
JPPY-6	12,951	12,880	–	12,880	13,740	12,494	12,692
CN=7							
HP-7	–	–	32,606	–	–	–	–
HPY-7	–	–	23,195	–	–	–	–
PBPY-7	–	–	2,562	–	–	–	–
COC-7	–	–	4,205	–	–	–	–
CTPR-7	–	–	3,008	–	–	–	–
JPBPY-7	–	–	4,146	–	–	–	–
JETPY-7	–	–	21,991	–	–	–	–

[View Article Online](#)
[View Journal](#)

Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry

Accepted Manuscript

This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: E. Zahradníková, R. Herchel, I. Salitros, I. Cisarova and B. Drahoš, *Dalton Trans.*, 2020, DOI: 10.1039/D0DT01392G.

Dalton Transactions
An international journal of inorganic chemistry
rsc/dalton

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY
COMMUNICATION
Dalton Transactions
An international journal of inorganic chemistry
and related subjects
DOI: 10.1039/D0DT01392G

This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the [Information for Authors](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the [Ethical guidelines](#) still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

rsc.li/dalton

Late first-row transition metal complexes of 17-membered piperazine-based macrocyclic ligand: structures and magnetism

Eva Zahradníková,^a Radovan Herchel,^a Ivan Šalitroš,^{a,b} Ivana Císařová^c and Bohuslav Drahoš^{a*}

^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic, Fax: +420 585 634 954. Tel: +420 585 634 429. E-mail: bohuslav.drahos@upol.cz

^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava SK-812 37, Slovakia.

^c Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 2030, CZ-128 00 Prague, Czech Republic

10 Abstract

The 17-membered piperazine-based macrocyclic ligand L_{diProp} (1,5,13,17,22-pentaazatricyclo[15.2.2.17,11]docosa-7,9,11(22)-triene) was resynthesized in high yield with help of linear pump. Its Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes of general formula $[\text{Mn}L_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ (1), $[\text{Fe}L_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2]$ (2), $[\text{Co}L_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2]$ (3), $[\text{Ni}L_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ (4) were prepared and thoroughly characterized. X-ray diffraction analysis confirmed that Mn(II) complex 1 has capped trigonal prismatic geometry with coordination number seven, Fe(II) and Co(II) complexes 2 and 3 are trigonal prismatic with coordination number six and Ni(II) complex 4 has square pyramidal geometry with coordination number five. The decrease of coordination number is accompanied by a shortening of M–N distances and an increase of torsion of piperazine ring from the equatorial plane. Magnetic measurement reveal moderate for 4 and rather large magnetic anisotropy for 2 and 3 (axial zero-field splitting parameter $D(\text{Ni}) = 9.0 \text{ cm}^{-1}$, $D(\text{Fe}) = -14.4 \text{ cm}^{-1}$, $D(\text{Co}) = -25.8 \text{ cm}^{-1}$, together with rather high rhombicity). Co(II) complex 3 behaves as field-induced SMM with a combination of Raman and direct or Orbach and direct relaxation mechanisms. Obtained magnetic data were extensively supported by theoretical CASSCF calculations. The flexibility and rather large 17-membered macrocyclic cavity of ligand L_{diProp} could be responsible for the variation of coordination numbers and geometries for investigated late-first row transition metals.

Keywords: piperazine, macrocyclic ligand, magnetic anisotropy, single-molecule magnet, linear pump

Introduction

Polyazamacrocyclic ligands represent a large group of compounds, which have been extensively investigated in complexes with considerable potential in catalysis, medicine (modelling of metalloenzymes and smart artificial systems), molecular recognition and self-organization, *etc.*^{1,2} These ligands can also provide complexes with less common coordination numbers^{3,4,5} and geometries which have in particular a large magnetic anisotropy expressed for transition metals complexes usually by axial and rhombic zero-field splitting (ZFS) parameters D and E , respectively.⁶ Magnetic anisotropy is actually a crucial requirement for the occurrence of single-molecule-magnet (SMM)^{7,8} behaviour. SMMs are nanomagnets with slow relaxation of magnetization based on pure molecular origin and they have various potential applications including high density information storage, construction of quantum computers or spintronic,^{9,10} which is the reason of great interest of many research groups in this field. Indeed, it was found out that the magnetic anisotropy, and thus SMM properties, can be significantly tuned and improved by modification of the strength and symmetry of the ligand field realized by rational ligand design. Therefore previously, complexes of various transition metals (usually Cr(III), Mn(II/III), Fe(I/II/III), Co(II), Ni(II), Mo(III/IV), Re(IV) *etc.*) with different coordination numbers varied from

two to eight were extensively studied.^{3,11,12,13} But SMMs based on complexes with macrocyclic ligands are not as abundant as those with acyclic analogues despite their beneficial properties. Some recent examples include (i) seven-coordinate pentagonal bipyramidal Fe(II) ($D < 0$) and mainly Co(II) ($D > 0$) complexes,^{14,15,16,17,18,19} (ii) six-coordinate octahedral Mn(III)²⁰ complex or trigonal prismatic Co(II)²¹ ($D < 0$)¹¹ clathrochelate (iii) five-coordinate Cu(II)²² complex and also (iv) eight-coordinate hexagonal bipyramidal Dy(III) complexes.^{23,24}

15–17membered piperazine-based macrocycles containing five N-donor atoms and pyridine ring in their macrocyclic scaffold have not been frequently used or studied, however the first ligand of this type (L_7) was described more than 30 years ago.³ All previously studied piperazine- and pyridine-containing macrocycles form rather small group of eight compounds L_1 – L_7 and L_{diProp} . (see Fig. 1). Two 11-membered ligands L_1 and L_2 were described only as theoretical models for proton-sponge behaviour²⁵ and one 12-membered ligand L_3 was patented within the research of restricted-geometry complexes.²⁶

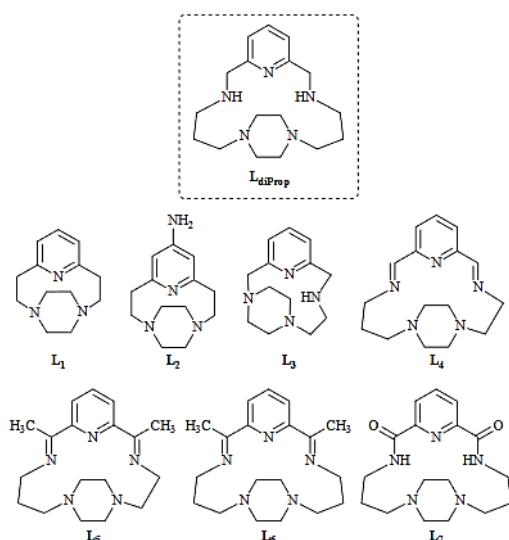


Fig. 1: Structures of the piperazine-based macrocyclic ligands discussed in text.

Ligand L_4 (Fig. 1) was prepared only in form of Mn(II) complex $[MnL_4Cl(CH_3OH)]ClO_4$ by using cyclocondensation reaction of 4-(2-aminoethyl)-1-piperazinepropanamine with pyridine-2,6-dicarbaldehyde on Mn(II) template cation.²⁷ The coordination number of the Mn(II) central atom was seven, the pentadentate ligand L_4 was coordinated in an equatorial plane while the two axial positions were occupied by one chlorido co-ligand and one methanol solvent molecule.²⁷

The same type of reaction was used for preparation of ligands L_5 and L_6 , just Mn(II) cation was replaced by Cd(II)²⁸ or Zn(II) ions.²⁹ Cd(II) complex $[CdL_5Cl]ClO_4 \cdot CH_3OH$ was described as six-coordinate with a distorted pentagonal pyramidal geometry. The supramolecular structure of this compound contains parallel 1D chains which were interconnected via π - π stacking interactions of the pyridine rings of the neighbouring complex cations.²⁸ Zn(II) complex $[ZnL_5Br]ClO_4 \cdot H_2O$ disposed similar behaviour, however the molecules created mirror-inverted pairs.²⁹ Cd(II) complex $[CdL_6(NO_3)(H_2O)]ClO_4$ had pentagonal-bipyramidal geometry with coordination number seven. Cd(II) cation was situated in the centre of the equatorial macrocyclic cavity and the axial positions were occupied by one nitrate anion and one water molecule. In contrast with its 16-membered analogue, no π - π stacking interactions were observed.²⁸

L_{diProp} (Fig. 1) was at first prepared from its oxo-derivative L_7 , which was prepared by reaction of 2,6-bis(chloroacetyl)pyridine with 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine in toluene using two linear pumps for their slow mixing. L_7 was obtained with 23 % yield. Reduction of the oxo-groups led to L_{diProp} however with poor yield 3 %. Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes were prepared and in case of Ni(II) complex the single-crystal X-ray diffraction analysis confirmed the presence of the coordination number five with only N-donor atoms of macrocyclic ligand coordinated to Ni(II).³ Higher

20 % yield in the preparation of L_{diProp} was reached using a template synthesis on Mn(II) cation. In this case Pb(II) complex was prepared, in which coordination number five was also present.³⁰

As mentioned before, coordination number of five for Ni(II) complex with ligand L_{diProp} ^{3,30} is expected, but there is no information about the ligand coordination ability toward other transition metal ions. Therefore, in this manuscript 17-membered piperazine-based macrocyclic ligand L_{diProp} was resynthesized and its Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes were prepared and characterized in detail. Their molecular structures were solved and discussed together with their magnetic behaviour. Obtained results were supported by extensive theoretical calculations.

Experimental

Materials and methods

One channel just infusionTM linear pump NE-300 (New Era Pump Systems, Inc., Farmingdale, NY, USA) and HSW Norm-Ject 20ml syringe were employed during the ligand synthesis (infusion rate 1ml/min). ¹H and ¹³C NMR spectra were measured at laboratory temperature on 400 MHz NMR spectrometer Varian for high-resolution solution-state NMR (Varian, Palo Alto, CA, USA). ¹H 399.95 MHz, (CDCl₃, tetramethylsilane) $\delta = 0.00$ ppm, ¹³C 100.60 MHz, (CDCl₃, residual solvent peak) $\delta = 77.0$ ppm. Multiplicity of the signals was indicated as follows: s – singlet, d – doublet, t – triplet, quin – quintet, m – multiplet. Deuterated solvent CDCl₃, containing 0.03% of TMS, from Sigma Aldrich was used as received. The atom numbering scheme used for NMR data interpretation is shown in Fig. 2. The carbon as well as hydrogen atoms were assigned according to the spectra obtained from two-dimensional correlation experiments ¹H-¹³C *gs*-HMQC and ¹H-¹³C *gs*-HMBc (see Fig. S1 and S2 in ESI). The mass spectra were collected on an LCQ Fleet mass spectrometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) equipped with an electro spray ion source and three-dimensional (3D) ion-trap detector in the positive mode. IR spectra were measured on Jasco FT/IR-4700 spectrometer (Jasco, Easton, MD, USA) using the ATR technique on a diamond plate in the spectral range 4000-400 cm⁻¹. X-ray powder diffraction pattern was measured on the RTG diffractometer MiniFlex600 (Rigaku, Austin, TX, USA) using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Elemental analysis (C, H, N) was realized on Flash CHNO-S analyzer 2000 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Magnetic measurements

Herein reported magnetic investigation has been carried out on MPMS XL-7 SQUID magnetometer (Quantum design Inc., San Diego, CA, USA). The gelatine capsules were used as sample holders and their small diamagnetic contribution was negligible in the overall magnetization, which was dominated by the sample. In the case of magnetic experiments at static magnetic field (DC), the temperature-dependency was recorded in the thermal range 1.9–300 K at $B = 0.1$ T using the 1 K/min sweeping rate, and field-dependency was

measured at isothermal conditions in the range $B = 0-7$ T. Collected data were corrected for the diamagnetism using the Pascal constants³¹ and transformed into the μ_{eff} vs. T and M_{mol} vs. B dependencies. The experimental details about the magnetic experiments at AC magnetic field are given in the ESI section.

Crystal data refinement

Single crystals of studied complexes 1-4 suitable for X-ray structure analysis were prepared as described in the section Synthesis. X-ray diffraction data were collected on Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with Bruker APEX-II CCD detector by monochromatized MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at the temperature of 187(2) K. The molecular structures of studied complexes were solved by direct methods and refined by full matrix least squares based on F^2 (SHELXL 2014/07).³² The hydrogen atoms on carbon atoms were fixed into idealized positions (riding model) and assigned temperature factors either $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{pivot atom})$ or $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{pivot atom})$ for methyl moiety. The hydrogen atoms of H-N moieties were found on difference electron density map and refined as riding on corresponding pivot atom. The molecular and crystal structures of the studied complexes, depicted in Fig. 3 and 4 were drawn using the Mercury software.³³

Synthesis

1,5,13,17,22-pentaazatricyclo[15.2.2.17,11]docosa-7,9,11(22)-triene (L_{diProp})

Ligand L_{diProp} was prepared according to the modified literature procedure.^{30,34} Pyridine-2,6-dicarbaldehyde (1.00 g, 7.4 mmol) and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.46 g, 7.4 mmol) were

dissolved in methanol (50 ml). A solution of 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine (1.48 g, 7.4 mmol) in methanol (20 ml) was thereafter added to the stirred solution prepared in the previous step by using linear pump in 20 minutes (infusion rate 1 ml/min). Resulting solution was refluxed for 2 h. After it was cooled down to 4 °C, solid NaBH_4 (1.12 g, 29.6 mmol) was slowly added portion wise and the solution was left to stirring for one day. Distilled water (50 ml) was added, methanol was evaporated under reduced pressure and solid sodium hydroxide was added to the aqueous solution to adjust $\text{pH} \geq 12$. Obtained suspension (manganese precipitated from the solution most probably in form of MnO_2) was extracted with chloroform (3 x 40 ml), organic phase was dried by anhydrous magnesium sulfate and evaporated providing red oil. Crude product was then purified by column chromatography on silica gel with gradient elution. As a mobile phase a mixture of ethanol/ NH_4OH (25% aq.) was used in ratios: 20/1, 10/1, 5/1 and 1/1 (50 ml for each ratio). Fractions containing the product were collected. After the solvents were evaporated under reduced pressure, the pure product was obtained as a white solid, yield: 1.71 g, 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.75 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H1); 7.11 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H2); 3.78 (s, 4H, H4); 3.14 (br. s., 2H, NH); 2.78 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, H5); 4.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 4H, H7); 2.54 (br. s., 8H, H8); 1.70 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 4H, H6). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 158.78 (C3); 136.91 (C1); 121.29 (C2); 57.34 (C7); 55.45 (C4); 51.90 (C8); 50.57 (C5); 25.22 (C6). MS m/z (+): 304.32 (calcd. 304.25) [$L_{\text{diProp}} + \text{H}$] $^+$; 326.30 (calcd. 326.23) [$L_{\text{diProp}} + \text{Na}$] $^+$. IR (ATR, cm^{-1}): 3269 [$\nu(\text{N-H})$]; 2816, 2918 [$\nu(\text{C-H})$], 1591, 1455 [$\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$ + $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$].

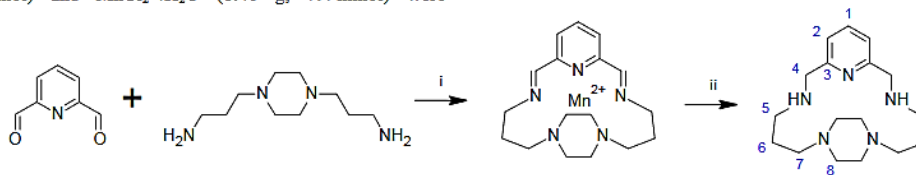


Fig. 2: Synthetic scheme of L_{diProp} : (i) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ; (ii) a) NaBH_4 ; b) $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$; overall yield 76 %, and atom numbering used for NMR assignment.

Complexes preparation and characterization

Coordination compounds with transition metals (Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II)) were prepared in the same way. Equimolar amounts of metal perchlorate salt and ligand L_{diProp} were mixed in methanol (4 ml). After few seconds, a precipitate was formed (except for Mn(II) complex, which remained dissolved in methanol and therefore further crystallization experiment was performed with methanolic solution), which was filtered and redissolved in dry acetonitrile (4 ml). The complexes were crystallized by a vapour diffusion of diethyl ether into the resulting methanolic/acetonitrile solution at 7 °C and the single-crystals suitable for X-ray analysis were separated after one week.

Caution! Perchlorate salts of complexes are hazardous, heating or scratching of them in solid form can lead to explosion.

[$\text{Mn}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2$] (1)

Light yellow crystals, yield 60 mg (64 %). MS m/z (+): 304.30 (calcd. 304.25) [$L_{\text{diProp}} + \text{H}$] $^+$; 457.20 (calcd. 457.13) [$\text{Mn}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)^+$]; $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{MnCl}_2\text{O}_8$, $M_r = 557.29$, found (calcd.): C 36.47 (36.64); H 5.06 (5.25); N 12.14 (12.57). IR (ATR, cm^{-1}): 3307 [$\nu(\text{N-H})$]; 1604, 1579, 1432 [$\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$ + $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$]; 1043, 1107, 616 [$\nu(\text{ClO}_4^-)$].

[$\text{Fe}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$] (2-0.5 CH_3CN). Yellow crystals, yield 32 mg (39 %). MS m/z (+): 304.33 (calcd. 304.25) [$L_{\text{diProp}} + \text{H}$] $^+$; 356.22 (calcd. 356.17) [$\text{Fe}(L_{\text{diProp}} - \text{H})^+$]; 458.09 (calcd. 458.13) [$\text{Fe}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)^+$]; $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{FeCl}_2\text{O}_8$, $M_r = 599.25$, found (calcd.): C 37.90 (38.08); H 5.25 (5.38); N 13.44 (14.02); IR (ATR, cm^{-1}): 3295 [$\nu(\text{N-H})$]; 1610, 1582, 1442 [$\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$ + $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$]; 1073, 619 [$\nu(\text{ClO}_4^-)$].

[$\text{Co}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$] (3-0.5 CH_3CN). Violet crystals, yield 78 mg (83 %) MS m/z (+): 304.33 (calcd. 304.25) [$L_{\text{diProp}} + \text{H}$] $^+$; 361.13 (calcd. 361.17) [$\text{Co}(L_{\text{diProp}} - \text{H})^+$]; 461.22

(calcd. 461.12) $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)]^+$; $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{CoCl}_2\text{O}_8$, $M_r = 602.33$, found (calcd.): C 37.97 (37.89); H 5.27 (5.35); N 13.80 (13.95); IR (ATR, cm^{-1}): 3283 $[\nu(\text{N-H})]$; 1610, 1586, 1446 $[\nu(\text{C=C})_{\text{py}} + \nu(\text{C=N})_{\text{py}}]$; 1076, 620 $[\nu(\text{ClO}_4)]$.

5 $[\text{NiL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ (4). Violet crystals, yield 39 mg (38 %). MS m/z (+): 304.33 (calcd. 304.25) $[\text{L}_{\text{diProp}} + \text{H}]^+$, 360.19 (calcd. 360.17) $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{diProp}} + \text{H})]^+$, 460.16 (calcd. 460.13) $[\text{NiL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)]^+$; $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{NiCl}_2\text{O}_8$, $M_r = 561.04$, found (calcd.): C 36.70 (36.39); H 5.18 (5.21); N 12.51 (12.48); IR (ATR, cm^{-1}): 3287 $[\nu(\text{N-H})]$; 1613, 1580, 1448 $[\nu(\text{C=C})_{\text{py}} + \nu(\text{C=N})_{\text{py}}]$; 1075, 620 $[\nu(\text{ClO}_4)]$.

Computational details

The theoretical calculations for complexes 1–4 were mainly done with the ORCA 4.2 computational package.³⁵ The def2-TZVP basis sets were used for all atoms except for lighter C and H atoms, for which def2-SVP basis sets were employed.³⁶ All molecular structures were extracted from the experimentally determined X-ray data and only the positions of hydrogen atoms were optimized using PBE functional³⁷ together with the atom-pairwise dispersion correction D3BJ³⁸ with the help of RI approximation and def2/J auxiliary basis.³⁹ The *D*-tensor and *g*-tensor were calculated using state average complete active space self-consistent field (SA-CASSCF)⁴⁰ wave functions complemented by N-electron valence second order perturbation theory (NEVPT2).⁴¹ The active spaces of the CASSCF calculations were defined by metal-based *d*-orbitals as CAS(*n*,5), where *n* is number of electrons for given electronic configuration of metal ions M^{2+} . In the state averaged approach all multiplets for given electron configuration were equally weighted. The ZFS parameters, based on dominant spin-orbit coupling contributions from excited states, were calculated through quasi-degenerate perturbation theory (QDPT),⁴² in which an approximation to the Breit-Pauli form of the spin-orbit coupling operator (SOMF approximation)⁴³ and the effective Hamiltonian theory⁴⁴ were used. All the above-mentioned calculations utilized the RI approximation with the decontracted auxiliary def2-TZV/C Coulomb fitting basis sets.⁴⁵ Increased integration grids (Grid6 and GridX6 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used in all calculations. The calculated *D*-tensor axes were visualized with VESTA 3 program.⁴⁶ Moreover, alternative procedure to NEVPT2, dynamic correlation dressed CAS with the second-order treatment (DCD-CAS(2)), was also employed to calculate *D*-tensor parameters.⁴⁷ In case of Co(II) complex 3, OpenMolcas 19.11 was used for analogous calculations.⁴⁸ The active space of the CASSCF calculations⁴⁹ comprised of seven electrons in five *d*-orbitals. The RASSCF method was employed in CASSCF calculations with 10 quartets and 40 doublets. The dynamical correlation was included in the next step, by the CASPT2 method,⁵⁰ keeping the standard IPEA shift (0.25), and imposing an additional imaginary shift (0.1) to exclude any possible intruder state problems. The spin-orbit coupling based on atomic mean field approximation (AMFI)⁵¹ was taken into account using RASSI-SO module.

The relativistic effects were treated with the Douglas-Kroll Hamiltonian.⁵² The following basis sets were employed: Co.ANO-RCC-VTZP, N.ANO-RCC-VDZP, C.ANO-RCC-VDZ, H.ANO-RCC-VDZ.⁵³ Cholesky decomposition for two-electron repulsion integrals was used with a threshold of 1.0×10^{-6} . Then, SINGLE_ANISO module was used to calculate *g*-tensors, *D*-tensors and the magnetization blocking barrier.⁵⁴

Results and discussion

Synthesis and general characterization

Despite the ligand L_{diProp} had been prepared earlier,³ we tried to find a procedure, which would provide higher yield. Original work has reached 20% yield,³⁰ however we found out, that the use of linear pump is very beneficial. An unquestionable advantage of using a linear pump is the possibility to control the rate and uniformity of the reactant(s) addition, which in our case of cyclocondensation reaction, resulted in the product with considerably higher purity and much higher yield of 76%. The decreasing amount of detected side products (mainly uncycled compound and twice as large cycle,⁵⁵ was proven by ¹H NMR spectra depicted in Fig. S3.

Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes of L_{diProp} (1–4) were prepared by direct mixing of appropriate perchlorate salt with the ligand in methanol. Except for Mn(II) complex 1, all other complexes precipitated from the methanolic solution and were recrystallized from acetonitrile. The complex 1 was crystallized directly from its methanolic solution. The formation of each complex was confirmed by MS spectra and also measured IR spectra were very similar for all studied complexes (Fig. S4) and they clearly show the signals corresponding to the ligand L_{diProp} ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the NH stretching vibrations, $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the CH_2 stretching vibrations, ~ 1600 and $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the aromatic C=C and C=N vibrations) as well as signals at $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ and 600 cm^{-1} corresponding to the vibrations of perchlorate anions (splitting of the band at $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ is in accordance with coordination of the perchlorate anions in complex 1, Fig. S4). The loss of solvent of crystallization occurred in complexes 2 and 3 which was documented by the results of elemental analysis corresponding to complexes without co-crystallized solvents.

X-ray diffraction analysis/Structural studies

Single crystals of studied complexes 1–3 suitable for X-Ray analysis were prepared by vapour diffusion of diethyl ether into methanol (1) or acetonitrile solution (2 and 3). Crystal data and structure refinements for studied complexes 1–3 are listed in Table 1 and obtained molecular structures are shown in Fig. 3. Because the structure of the Ni(II) complex 4 has been successfully solved earlier,³ only PXRD was recorded to prove the structural identity and phase purity of the product, see Fig. S5. Ni(II) cation has coordination number five, when only N-donor atoms of L_{diProp} are coordinated and there are no other co-ligands in the coordination sphere. Addison's parameter⁵⁶ is $\tau_5 = 0.13$, so the coordination geometry is close

to the shape of tetragonal pyramid. Both Fe(II) and Co(II) complexes **2** and **3** (Fig. 3) are six-coordinate and the coordination sphere is except for the five N-donor atoms of the ligand completed by one solvent molecule of acetonitrile. Two crystallographically independent molecules were found in the asymmetric unit of **2–4**. Increase of the coordination

number was observed in the case of Mn(II) complex **1**. Except for five nitrogen atoms of the macrocyclic ligand, there are also two molecules of perchlorate anions coordinated to Mn(II), which has coordination number seven. Mn(II) is situated in the macrocyclic cavity and perchlorate anions occupy axial positions, see Fig. 3.

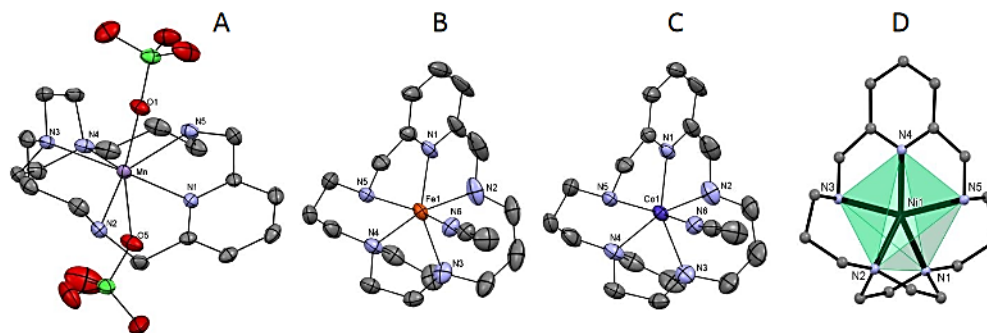


Fig. 3 Crystal structures of complex $[\text{MnL}_{\text{diProp}}(\text{ClO}_4)_2]$ (A) and complex cations $[\text{FeL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (B), $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (C) and $[\text{NiL}_{\text{diProp}}]^{2+}$ (D), with a visualization of the shape of coordination polyhedron found in the crystal structure of **1**, **2**·0.5 CH_3CN , **3**·0.5 CH_3CN and **4**,⁵ respectively. Non-hydrogen atoms are drawn as thermal ellipsoids at the 50% probability level. Hydrogen atoms were omitted for clarity. Only one of two crystallographically independent molecules present in the asymmetric unit of **2**, **3** and **4** is shown for clarity.

The coordination spheres of all studied complexes are strongly distorted and thus, for more accurate determination of the geometry of the coordination polyhedra of each complex **1–4**, continuous shape measures calculated by the program Shape 2.1 (deviation between the real and ideal geometry of the polyhedron)^{57,58} were used (see Table S1). The structure of Mn(II) complex **1** is therefore close to capped trigonal prism, in case of Fe(II) and Co(II) complexes **2** and **3**,

the most accurate shape corresponds to trigonal prism, and Ni(II) complex **4** has spherical square pyramid shape (which corresponds to the calculated value of the τ_5 parameter 0.13). On the other hand, all calculated deviations for complex **4** are rather high and they are similar also for pentagon and vacant octahedron, which means that the shape of the coordination sphere is specific and can be sufficiently described by neither of these ideal polyhedra.

Table 1 Crystal data and structure refinements for studied complexes 1–3.

Compound	1	2-0.5CH ₃ CN	3-0.5CH ₃ CN
Formula	C ₁₇ H ₂₉ Cl ₂ MnN ₂ O ₈	C ₄₀ H ₄₇ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₃ O ₁₆	C _{19.87} H _{33.31} Cl ₂ CoN _{6.44} O ₈
<i>M_r</i>	557.29	1239.56	620.25
Temperature (K)	187(2)	187(2)	187(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	10.7157(3)	13.7424(4)	13.7377(5)
<i>b</i> (Å)	14.5951(4)	11.1169(3)	11.0795(4)
<i>c</i> (Å)	15.6241(5)	34.3592(10)	34.2895(13)
α (°)	90	90	90
β (°)	109.1620(10)	94.5470(10)	94.0860(10)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2308.17(12)	5232.6(3)	5205.8(3)
<i>Z</i>	4	4	8
<i>D</i> _{calc} , g cm ⁻³	1.604	1.573	1.583
μ , mm ⁻¹	0.857	0.838	0.922
<i>F</i> (000)	1156	2584	2580.8
θ range for data collection (°)	1.962–24.999	1.189–24.996	1.191–24.998
Refl. collected	12916	33592	59038
Independent refl.	4064	9179	9147
<i>R</i> (int) ^a	0.0198	0.0186	0.0193
Data/restraints/parameters	4064/0/298	9179/0/682	9147/12/683
Completeness to θ (%)	99.7	99.8	100.0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.039	1.037	1.020
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^b	0.0300, 0.0810	0.0483, 0.1248	0.0453, 0.1132
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) ^b	0.0359, 0.0832	0.0531, 0.1277	0.0491, 0.1154
Largest diff. peak and hole / Å ⁻³	0.517 and -0.423	1.410 and -0.719	0.813 and -0.864
CCDC number	1996981	1996982	1996983

$$^a R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2; ^b R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum wR_2(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

When the ionic radius of the central cation is decreasing, a twisting of the macrocyclic ligand is observed. This is presented in Fig. 4.

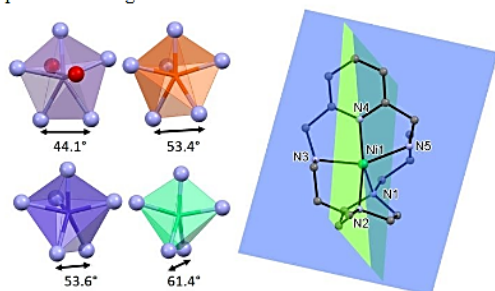


Fig. 4 Torsion of the piperazine ring in its complexes 1–4 (*left*) described by the angle between the two calculated least-square planes shown for e.g. complex cation 4 (*right*) – first plane is defined by central metal atom, pyridine and two piperazine nitrogen atoms (*green*), second plane is defined by central metal atom, pyridine and two secondary nitrogen atoms

(*blue*). In the left part, only the first coordination spheres of the complexes 1–4 are shown.

This macrocycle twisting can be documented by a torsion of the piperazine ring, which can be described in terms of a deviation between two least-square planes – the first one defined by pyridine nitrogen atom, central metal atom and the two piperazine nitrogen atoms (green colour in Fig. 4), and the second plane by pyridine nitrogen atom, central metal atom and two nitrogen atoms from secondary amino groups (blue colour in Fig. 4). Calculated interplanar angle can be understood as deviation of the macrocycle or more precisely the donor atoms of the macrocycle from ideal planarity (in this case the angle should be zero). When the coordination number is decreased from seven to six, the interplanar angle (torsion of the piperazine ring) is increased by almost 10° (Fig. 4). Similar change in the interplanar angle is observed when the coordination number six drops to five. Although macrocyclic ligand *L*_{airprop} contains two partial rings (pyridine and piperazine) it can be in contrast to our presumption considered as very flexible.

Table 2 Selected interatomic distances (Å) for the studied complexes 1–4. Two values in case of complexes 2, 3 and 4 are given for two crystallographically independent molecules found in the asymmetric unit.

Complex 1		Complex 2		Complex 3		Complex 4 ^a	
Mn–N1	2.213(2)	Fe1–N1	2.133(3)	Co1–N1	2.088(2)	Ni1–N4	2.019(4)
Mn–N2	2.348(2)	Fe2–N1A	2.131(3)	Co1A–N1A	2.095(2)	Ni2–N9	2.022(3)
Mn–N3	2.316(2)	Fe1–N2	2.259(3)	Co1–N2	2.209(3)	Ni1–N3	2.159(3)
Mn–N4	2.307(2)	Fe2–N2A	2.252(3)	Co1A–N2A	2.221(3)	Ni2–N8	2.158(4)
Mn–N5	2.359(2)	Fe1–N3	2.263(3)	Co1–N3	2.259(2)	Ni1–N1	2.083(4)
Mn–O1	2.459(2)	Fe2–N3A	2.275(2)	Co1A–N3A	2.247(2)	Ni2–N6	2.092(4)
Mn–O5	2.435(2)	Fe1–N4	2.232(3)	Co1–N4	2.189(2)	Ni1–N2	2.076(4)
		Fe2–N4A	2.242(2)	Co1A–N4A	2.185(3)	Ni2–N7	2.057(4)
		Fe1–N5	2.304(2)	Co1–N5	2.278(3)	Ni1–N5	2.184(4)
		Fe2–N5A	2.296(3)	Co1A–N5A	2.288(2)	Ni2–N10	2.181(4)
		Fe1–N6	2.209(3)	Co1–N6	2.196(2)		
		Fe2–N6A	2.228(3)	Co1A–N6A	2.176(3)		

^a data adopted from ref. 3

Coordination bond lengths for studied complexes 1–4 are listed in Table 2 and their comparison is shown in Fig. 5. Selected bond angles are listed in Table S2. The bonds between the metal and pyridine nitrogen atom N1 (see Table 2, Fig. 5 left part) are the shortest while the M–N5 (the secondary amino groups) bonds are the longest (Table 2, Fig. 5 left part). M–N5 together with M–N2 distances are longer in comparison with M–N3/N4 distances, which is shown in Fig. 5 (right part) explicitly for complexes 1 and 4, whereas M–N3 is longer than M–N2 only for complexes 2 and 3. Nevertheless it can be concluded that the piperazine nitrogen atoms N3/N4 are coordinated to the central metal atoms rather more strongly than the nitrogen atoms N2/N5 of the secondary amino groups (Fig. 5 right part).

All bond distances of coordination polyhedra decrease with lowering of the ionic radius from Mn(II) to Ni(II), as is clearly shown in Fig. 5 (left part). Such behaviour was previously observed for other structurally similar systems with macrocyclic ligands.^{55,59,60} The result of a decrease of the coordination distances is lowering of the coordination number seven (complex 1) → six (complexes 2 and 3) → five (complex 4).

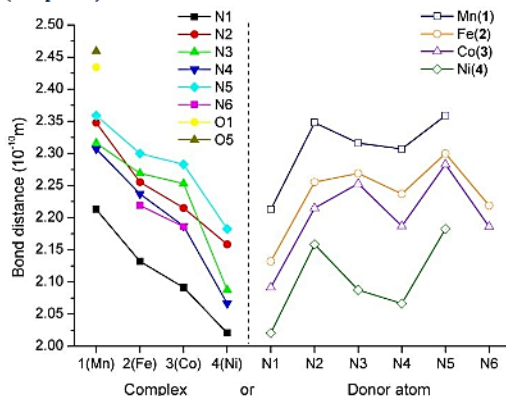


Fig. 5 Comparison of the metal–donor atom distances in complexes 1–4 depending on the type of central metal atom (left part) and the type of donor atoms (right part). Mean values are given when two crystallographically independent molecules were found in the asymmetric unit (complexes 2–4).

In the crystal structure of complex 1, two macrocyclic units are connected with π - π stacking interaction between two pyridine rings (centroid...centroid distance $C_g \cdots C_g$ is 3.757 Å) and these dimers are connected by extensive system of hydrogen bonds between the perchlorate anions and NH or aromatic CH groups forming 2D layers. Similar extensive system of hydrogen bonds is found in the crystal packing of complexes 2-0.5CH₃CN, 3-0.5CH₃CN and 4, but without any indication of π - π stacking interaction. In this case, macrocyclic subunits are interconnected by bridging perchlorate anions (N–H...O–Cl–O...H–N, see later Fig. 9) forming a supramolecular 1D chain. The distance of N–H...O interaction decreases with the central cation radius for Fe(II): $d_{N \cdots O} = 3.058$ – 3.274 Å; Co(II): $d_{N \cdots O} = 3.054$ – 3.262 Å and Ni(II): $d_{N \cdots O} = 3.091$ and 3.230 Å. In case of complex 4, perchlorate bridging via N–H...O–Cl–O...H_{aromatic}–C hydrogen bonds ($d_{N \cdots O} = 3.006$ Å, $d_{C \cdots O} = 3.341$ Å) as well as bifurcated N–H...O hydrogen bond ($d_{N \cdots O} = 3.119$ and 3.288 Å) were found for the second crystallographically independent molecules as well. These 1D chains are connected to each other by an additional C–H_{aromatic}–O–Cl hydrogen bonds among the perchlorate counter-ions and complex cations forming 2D layers or 3D network.

The piperazine moiety was incorporated into the macrocyclic scaffold in order to increase the rigidity of the macrocycle and provide complexes with coordination number seven. This was achieved only in case of Mn(II) complex, whereas for other metals the coordination number was decreased because of flexibility of the two propylene macrocyclic parts. Surprisingly, the coordination sphere of the Mn(II) complex was not pentagonal bipyramid as expected, because of the torsion of piperazine ring.

On the other hand, in contrast to studied complexes 1–4, in the previously published complex [PbL₆Prop](ClO₄)₂ with coordination number of 5 with a pentagon geometry and hemidirected structure,³⁰ the ligand L₆Prop is coordinated in almost planar fashion without any significant torsion of the piperazine ring. And also Cd(II) complex with a Schiff base analogue [CdL₆(NO₃)(H₂O)]ClO₄ has pentagonal bipyramidal geometry with almost planar coordination mode of L₆ in the equatorial plane.²⁸

So, the coordination ability of this piperazine-based macrocycle toward first-row transition metals is much different than expected (planar equatorial coordination) due to

its flexibility and specific coordination ability of the piperazine ring. Thus, planar coordination mode of this 17-membered macrocycle is expected for heavier metal ions with larger ionic radius.

5 Magnetic investigation

Static magnetic measurements

The temperature and field variable experimental magnetic data for compounds 1–4 are shown in Fig. 6. The room temperature effective magnetic moments' values $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 6.04$ and 5.04 for Mn(II) and Fe(II) complexes 1 and 2, respectively, are close to the theoretical values for the high-spin divalent metal complexes (Mn(II): $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 5.92$ for $S = 2.5$ and Fe(II): $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 4.90$ for $S = 2$). On the other hand, the values $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 4.35$ and 3.17 for Co(II) and Ni(II) complexes 3 and 4, respectively, are much higher than the theoretical spin-only values (Co(II): $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3.87$ for $S = 3/2$ and Ni(II): $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 2.83$ for $S = 1$) due to a substantial contribution of the orbital angular momentum. Except for compound 1, the cooling down the samples resulted in significant decrease of the effective magnetic moments for all other compounds. Moreover, the lower values of the isothermal magnetizations at highest applied magnetic field in comparison with theoretically expected values derived by Brillouin function as $M_{\text{mol}}/N_{\text{A}}\mu_{\text{B}} = g \cdot S$, where $S = 2$ for 2, $S = 3/2$ for 3 and $S = 1$ for 4 means that these compounds possess significant magnetic anisotropy and that the degeneracy of $(2S+1)$ spin multiplet is removed by the ZFS.

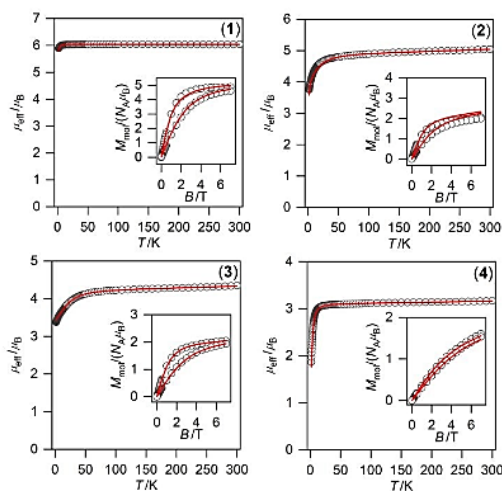


Fig. 6 Magnetic data for compounds 1–4. Temperature dependence of the effective magnetic moment μ_{eff} and the isothermal magnetizations M_{mol} measured at $T = 2$ and 4.6 K. The empty circles represent the experimental data points, and the full lines represent the best fits calculated by using eq. 1 with parameter sets listed in Table 3 ($D > 0$ for 1 and 4, $D < 0$ for 2 and 3).

Next, the experimental magnetic data were treated with spin Hamiltonian suitable for mononuclear complexes describing also the ZFS as

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_{\text{B}} B g \hat{S}_a \quad (1)$$

where the single-ion axial (D) and rhombic (E) ZFS parameters are involved and the last element represents the Zeeman term defined in a direction of magnetic field as $B_a = B(\sin(\theta)\cos(\varphi), \sin(\theta)\sin(\varphi), \cos(\theta))$ with the help of the polar coordinates.³¹ Then, the molar magnetization in a -direction of magnetic field was numerically calculated as

$$M_a = N_{\text{A}} k T \frac{\partial \ln Z}{\partial B_a} \quad (2)$$

where Z is the partition function resulting from energy levels. Thereafter, the averaged molar magnetization of the powder sample was calculated as orientational average. To obtain reliable parameters, both temperature and field-dependent magnetic experimental data were analyzed concurrently. The best-fitted parameter sets both for positive and negative D are listed in Table 3 and showed in Fig. 6 and Fig. S6. As expected, the magnetic anisotropy in 1 is minute with $|D|$ value less than 1 cm^{-1} .^{61,62} In case of 2, the better fit was found for negative D , but it must be mentioned that CASSCF/NEVPT2 calculations (*vide infra*) suggests the presence of close lying-excited states, which may lead to conclusion that spin Hamiltonian formalism based on well separated ground spin state is not fulfilled. The largest D -value was found for 3, and compound 4 possesses similar values D as 2. Large rhombicity was found in 2–4, which means that the axial type of the magnetic anisotropy could be present independently on the sign of D -parameter. It was shown previously that systems with positive D -values and large rhombicity can also provide axial-type of magnetic anisotropy.^{63,64,65} As the reasonably good fit to experimental data for these compounds were obtained for both signs of D , the theoretical calculations based CASSCF/NEVPT2 calculations are helpful in deciding which parameters set should be chosen to properly describe the magnetic properties of studied compounds. And it must be stressed out that negative D -values for other previously described six-coordinate trigonal prismatic Fe(II)/Co(II) complexes (*e.g.* Co(II) complex of piperazine-based Schiff base ($D = -41 \text{ cm}^{-1}$),⁶⁶ Co(II) clathrochelate ($D \approx -67 \text{ cm}^{-1}$)²¹ or complexes of extended-tripod type ligands ($D = -72 \text{ cm}^{-1}$ for Co(II),⁶⁷ $|D| = 4.7/4.9 \text{ cm}^{-1}$ for Fe(II))⁶⁸ were found as well as positive D -value for five-coordinate Ni(II) complexes with τ_5 approaching zero⁶⁹ (Schiff base complexes with $D = 15.9 \text{ cm}^{-1}$ ($\tau_5 = 0.09$) and 16.7 cm^{-1} ($\tau_5 = 0.13/0.086$)).⁷⁰

Table 3 Comparison of *ab initio* calculated and fitted spin Hamiltonian parameters for complexes 1–4.

compound	1	2	3	4
central metal atom	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)
electron configuration	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸
spin state <i>S</i>	5/2	2	3/2	1
ZFS and <i>g</i> values based on CASSCF/NEVPT2 calculations for the first coordination sphere complexes ^a				
<i>D</i> (cm ⁻¹)	0.042	-13.9/-13.7	-31.5/-32.8	23.7/23.1
<i>E/D</i>	0.064	0.034/0.055	0.152/0.163	0.315/0.294
<i>g_x</i>	2.002	2.059/2.061	2.194/2.200	2.274/2.272
<i>g_y</i>	2.002	2.019/2.017	2.107/2.101	2.410/2.399
<i>g_z</i>	2.002	2.325/2.326	2.506/2.521	2.153/2.151
ZFS and <i>g</i> values based on CASSCF/NEVPT2 calculations for the first +second coordination sphere complexes ^a				
<i>D</i> (cm ⁻¹)		-14.4/-14.3	-33.2/-34.1	24.1/23.2
<i>E/D</i>		0.070/0.083	0.145/0.162	0.327/0.309
<i>g_x</i>		2.048/2.052	2.194/2.202	2.274/2.272
<i>g_y</i>		2.012/2.008	2.106/2.100	2.417/2.404
<i>g_z</i>		2.332/2.334	2.527/2.539	2.156/2.154
ZFS and <i>g</i> values based on CASSCF/DCD-CAS(2) calculations for the first coordination sphere complexes ^a				
<i>D</i> (cm ⁻¹)	0.049	-12.1/-12.1	-30.9/-32.4	17.7/17.4
<i>E/D</i>	0.069	0.083/0.099	0.155/0.163	0.170/0.148
magnetic analysis of the experimental data shown in Fig. 6 ^c				
<i>D</i> (cm ⁻¹)	0.88	-14.4	-25.8	9.0
<i>E/D</i>	0.00	0.23	0.30	0.33
<i>g</i>	2.04	1.98	<i>g_{xy}</i> = 2.08 <i>g_z</i> = 2.30	2.19
<i>χ</i> _{TP} (10 ⁹ m ³ mol ⁻¹)		9.4	6.6	2.2
magnetic analysis of the experimental data shown in Fig. S6 ^c				
<i>D</i> (cm ⁻¹)	-0.71	8.7	22.6	-10.9
<i>E/D</i>	0.33	0.32	0.33	0.24
<i>g</i>	2.04	1.96	<i>g_{xy}</i> = 2.22 <i>g_z</i> = 2.03	2.19
<i>χ</i> _{TP} (10 ⁹ m ³ mol ⁻¹)		12.7	6.4	2.2

^a data calculated for these molecular fragments [MnL_{dirprop}(ClO₄)₂], [FeL_{dirprop}(CH₃CN)]²⁺, [CoL_{dirprop}(CH₃CN)]²⁺, [NiL_{dirprop}]²⁺ and for all crystallographically independent metal ions; ^b data calculated for these molecular fragments {[FeL_{dirprop}(CH₃CN)](ClO₄)₂}, {[CoL_{dirprop}(CH₃CN)](ClO₄)₂}, {[NiL_{dirprop}](ClO₄)₂} and for all crystallographically independent metal ions; ^c two sets of calculated parameters were obtained depending on the sign of *D*-parameter. Fitted data for the first sets of parameters are displayed in Fig. 6 (signs of *D*-values correspond to the theoretical calculations) and for the second sets in Fig. S6.

Dynamic magnetic measurements

The alternating current (AC) susceptibility measurement was performed only for 3, however, the non-zero out-of-phase signal (*χ''*) was found only upon applying a weak static magnetic field. This indicates very fast relaxation of the magnetization at *B*_{DC} = 0 T, probably due to the quantum tunnelling of magnetization (QTM) induced by hyperfine interactions with the nuclear spin and/or dipolar interactions between the spin centres in the lattice. In order to determine the optimum *B*_{DC} field to suppress the QTM effect, AC susceptibility was measured under various DC fields at 2 K (Fig. S7). With increasing DC field up to *B*_{DC} = 0.6 T, the out-of-phase component varies, but differently for individual frequencies. This confirms that compound 3 shows a field-induced slow magnetic relaxation and therefore the subsequent temperature and frequency dependent

measurements were carried out by choosing *B*_{DC} = 0.1 T field at which the out-of-phase component *χ''* reaches the maximal response (Fig. S7). In-phase *χ'* and out-of-phase *χ''* susceptibilities measured as a function of frequency of AC field for the set of temperatures (1.9–4.1 K; Fig. 7a and S8d) suggest a single-channel relaxation process 3. Therefore both functions at each temperature were fitted using the one-component Debye model (eq. S1 and S2, see ESI), which allowed to obtain adiabatic (*χ*_S) and thermodynamic (*χ*_T) susceptibilities, distribution parameter (*α*) and relaxation time (*τ*) for each temperature (Table S3). The out-of-phase components of AC susceptibility (*χ''*, Fig. 7a) shows the maximum shift from 367 Hz (at 1.9 K, *τ* = 0.43 ms) towards to higher frequencies upon the increase of the temperature (Fig. 7a and Table S3).

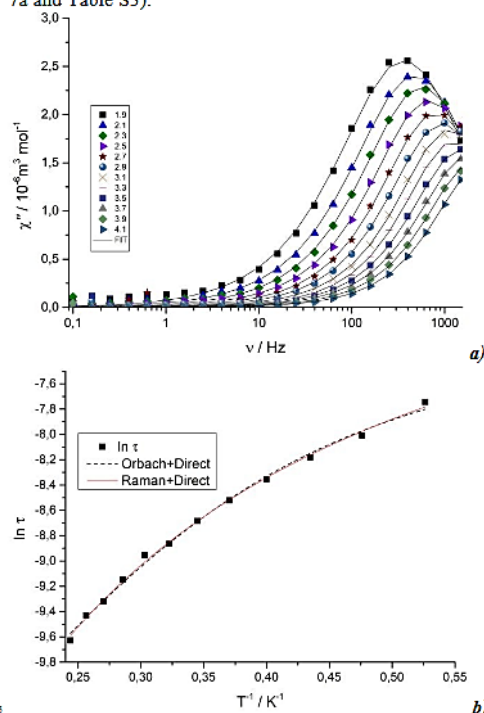


Fig. 7 a) Frequency dependent out-of-phase *χ''* components of AC susceptibility for compound 3 recorded at the applied static magnetic field *B*_{DC} = 0.1 T. Solid lines present fits using the one-component Debye's model (eq. S1 and S2; see ESI). **b)** Temperature dependency of relaxation time *τ*. The fits *ln τ* vs 1/*T* with the combination of the Direct and Orbach processes (eq. S3) is viewed as black dashed line and the combination of the direct and Raman processes (eq. 3) is viewed as red solid line.

The temperature dependency of relaxation time *τ* was fitted with respect to the equation 3 below

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/kT) + CT^n + AB^m T \quad (3)$$

where the first, second and third terms describe the Orbach, Raman and direct relaxation mechanism, respectively. Orbach and Raman terms describe the spin relaxation usually at higher temperature and the obtained parameters for the single

Orbach or single Raman process fitting help to estimate the extrapolated relaxation time τ_0 (for $T \rightarrow$ infinity), energetic barrier of spin reversal U_{eff} , or coefficients of Raman term (C, n) for the combined fitting models (Orbach + direct or Raman + direct, Fig. 7b). The best fit parameters are listed in Table S4 (see ESI) and suggest that the relaxation of magnetisation is governed either via Orbach+direct or Raman+direct mechanism. In the case of combined Orbach + direct model, the energy barrier and extrapolated relaxation time $U_{\text{eff}} = 13(1)$ K, $\tau_0 = 4.3(12) \times 10^{-6}$ s are typical for the six-coordinate octahedral Co(II) SIMs,^{3,65} but little lower than other trigonal prismatic Co(II) SIMs ($U_{\text{eff}} = 23$ cm⁻¹, $\tau_0 = 4 \times 10^{-6}$ s;⁶⁷ $U_{\text{eff}} = 56.6$ cm⁻¹, $\tau_0 = 2.24 \times 10^{-10}$ s).⁶⁶ Values of Raman parameter $C = 109(45)$ K ^{n} s⁻¹ extracted from Raman + Direct model suggests that two-phonon Raman relaxation mechanism is active in compound 3. Raman exponent acquires value $n = 3.3(3)$ which is much smaller than the expected value of 9 for Kramers ions,⁷¹ but when optical and acoustic phonons are considered, $n = 1-6$ is still reasonable.⁷² Both fitting approaches afforded comparable values of AB^m parameter of single-phonon direct relaxation mechanism (Table S4).

Theoretical calculations

The electronic structure of reported complexes 1–4 was investigated by post-Hartree-Fock multireference calculations based on the state-averaged complete active space self-consistent field method (SA-CASSCF) with the help of the computational package ORCA 4.2. Here, the active space was defined by n -electrons in five d-orbitals, CAS($n,5$) and on top of CASSCF, N-electron valence state perturbation theory (NEVPT2) procedure was applied to deal with the dynamic electron correlation effect. Such calculations were followed also by the *ab initio* ligand field theory (AILFT)^{73,74} from which the energies of the d-orbitals were derived. The results of the calculations are showed in Fig. 8. It is obvious that pattern of the d-orbital splitting varied across the series due to the large changes in geometry of the coordination polyhedra (Table S1) and that the ligand-field is increasing from Mn(II) to Ni(II) complexes.

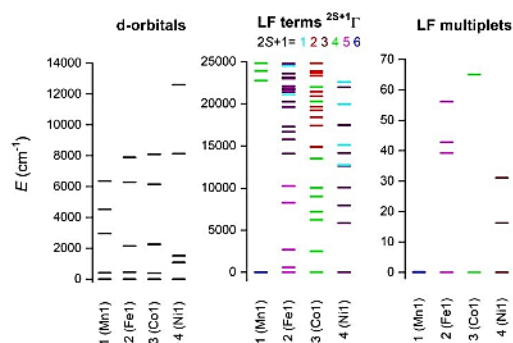


Fig. 8 Graphical output of the CASSCF/NEVPT2 calculations for the mononuclear molecular fragments $[\text{MnL}_{\text{diprop}}(\text{C1O}_4)_2]$, $[\text{FeL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, $[\text{CoL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, $[\text{NiL}_{\text{diprop}}]^{2+}$ for crystallographically labelled metal ions M1 of 1–4. Plot of the d-orbitals splitting calculated by *ab initio* ligand field theory (AILFT) (left), low-

lying ligand-field terms with various multiplicities (middle), and ligand-field multiplets (right).

From the ligand-field terms showed in Fig. 8, we can conclude that in case of compounds 2–4 there are close-lying terms with the same multiplicity, which contribute to the ZFS of the ground spin state multiplet through the spin-orbit interactions. Indeed, the calculated ZFS is the largest for 2 and 3, which both have closer lying excited states than 4. Subsequently, the axial and rhombic parameters of D -tensor and also g -tensor parameters are listed in Table 3, where calculations for both metal complexes within asymmetric units were done. The calculated values of D and E parameters are in good agreement with the derived parameters from the experimental magnetic data for compounds 1–3, however quite large discrepancy is observed for 4. Therefore, we have also tested the possibility that the second coordination sphere is modifying the magnetic properties as we already showed for other f-metal and d-metal complexes.^{75,76,77} Thus, the molecular fragments $\{[\text{FeL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{C1O}_4)_2\}$, $\{[\text{CoL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{C1O}_4)_2\}$, $\{[\text{NiL}_{\text{diprop}}](\text{C1O}_4)_2\}$ of 2–4 in which the N-H...O hydrogen bonds are present between perchlorate and L_{diprop} were again studied by CASSCF/NEVPT2 method (Fig. 9). The results are listed in Table 3.

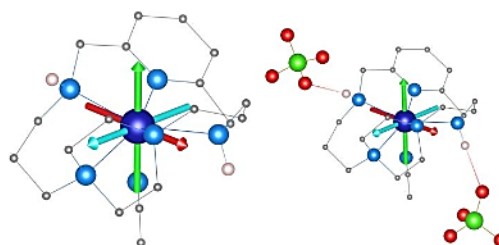


Fig. 9 The molecular structure of $[\text{CoL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (left) and $\{[\text{CoL}_{\text{diprop}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{C1O}_4)_2\}$ (right) of 3 derived from the experimental X-ray geometries used for CASSCF/NEVPT2 calculations overlaid with principal axis of D -tensor ($x/y/z$ -axes colored as red/green/blue arrows). Only hydrogen atoms involved in N-H...O bonds are showed.

Clearly, such non-covalent contacts are not severely affecting the ligand field parameters of nitrogen donor atoms of L_{diprop} , because the calculated D -tensor and g -tensor parameters are very similar to the ones calculated for the first coordination sphere complexes. Moreover, we have tested also the double shell effect⁷⁸ on Ni(II) compound, which is based on adding a second more diffuse d-shell to the active space in the respective CASSCF calculation, which should improve the description of electronic states in the late 3d metal compounds. Thus, the CASSCF/NEVPT2 calculations were done for $[\text{NiL}_{\text{diprop}}]^{2+}$ molecular complex with active space enlarged by the second set of d-orbitals, CAS(8,10), which resulted in $D = -28.2$ cm⁻¹ and $E/D = 0.327$. These values are very similar for CAS(8,5) calculation (Table 3), therefore, it can be concluded that the double-shell effect is not able to explain large discrepancy between fitted and calculated D -values of Ni(II) complex 4. Therefore, another approach to grasp the dynamic electron correlation effect was also tested for first coordination sphere complexes 1–4, namely dynamic

correlation dressed CAS with the second-order treatment (DCD-CAS(2)). The results of CASSCF/DCD-CAS(2) are summarized in Table 3 and we can conclude that the values of D and E parameters are comparable to CASSCF/NEVPT2 values for complexes 1–3, however, significant decrease of D was observed for Ni(II) complex 4 and thus better agreement with the value of D derived from experiment was achieved. This points to the complexity of dynamic correlation effect in transition metal complexes.

Furthermore, the OpenMolcas software was applied for Co(II) complex $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ with the aim to utilize the Single_Aniso module for the calculation of the spin reversal energy barrier. This calculation was done with ANO-RCC basis sets and for CAS(7,5) active space using CASSCF/CASPT2 methodology. Such procedure resulted in $D = -37.1 \text{ cm}^{-1}$ and $E/D = 0.160$ which is close to the values derived by ORCA for CASSCF/NEVPT2 calculation ($D = -31.5 \text{ cm}^{-1}$ and $E/D = 0.152$). Thus, the calculated spin relaxation pathway is depicted in Fig. 10 indicating a plausible relaxation pathway through a quantum-tunnelling in the ground state, because the matrix element of the transition between two ground doublet with opposite orientation of the magnetic moments takes a value 0.33, which is higher than the required threshold of 0.1 for an efficient relaxation mechanism.¹¹ Also, the rest of calculated values indicate the possibility of the magnetization reversal mechanism through the first excited state employing also the thermally assisted quantum tunnelling.

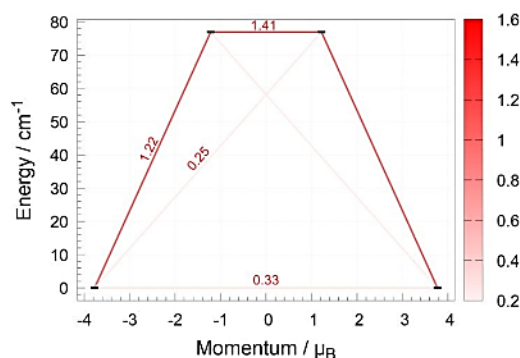


Fig. 10 The magnetization reversal *ab initio* blocking barrier calculations for $[\text{CoL}_{\text{diProp}}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ of 3 based on OpenMolcas/Single_Aniso and CASSCF/CASPT2. The thick black bars show Kramers doublets as a function of their magnetic moment along the main anisotropy axis. The values for individual red lines indicate the matrix elements of the transition magnetic moments among different states, where an efficient spin relaxation mechanism is expected for the matrix elements greater than 0.1.

Conclusions

In this work we have successfully demonstrated the advantage of the use of a linear pump, which helped us during the ligand synthesis to increase the yield from original 20 % to reasonable 76 % and it also positively affected the purity of the resulting ligand L_{diProp} . X-ray analysis proved that the macrocyclic cavity of L_{diProp} is

rather too “large” for late first-row transition metals. While Mn(II) has coordination number seven with two coordinated perchlorate anions, Fe(II) and Co(II) complexes are six-coordinate (coordination sphere is completed by one acetonitrile solvent molecule) and moreover Ni(II) complex is even five-coordinate. When going from Mn(II) to Ni(II) complexes 1→4 (i) the M–N distances continually decrease, (ii) the coordination number decreases from seven to five, (iii) significant twisting of the macrocycle represented by torsion of the piperazine ring from the equatorial plane is observed.

Measured magnetic data revealed negligible magnetic anisotropy for high-spin $3d^5$ Mn(II) complex 1, while moderate or rather large anisotropy for Ni(II) complex 4 or Fe(II) and Co(II) complexes 2 and 3, respectively. Complex 2 represents a rare example of trigonal prismatic Fe(II) complex with determined magnetic anisotropy. Co(II) complex 3 shows field-induced SMM behaviour which could be described by the combination of the direct+Orbach or direct+Raman relaxation mechanisms.

Theoretical calculations well supported the D -values for complexes 1–3, but in case of 4, larger discrepancy was found when using CASSCF/NEVPT2 method, which was partially improved by using CASSCF/DCD-CAS(2) method for dynamic electronic correlation. On the other hand, effect of the second coordination sphere could be considered as negligible.

In conclusion, the 17-membered macrocyclic ligand L_{diProp} forms rather uncommon trigonal prismatic complexes with Fe(II) and Co(II). We suppose that decrease of the macrocyclic cavity (16- or 15-membered cycle) could result in complexes with coordination number seven and that modification of the macrocyclic NH groups with pendant arms with different functional groups could be a way how to reach coordination number five or seven in case of especially Co(II) and Fe(II) complexes.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the Palacký University Olomouc project IGA_PrF_2019_009 and from the Grant Agencies in Slovakia: VEGA 1/0125/18 and APVV-18-0016.

References

- J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izaat, *Aza-Crown Macrocycles*, Wiley, New York, 1993.
- K. Gloe, *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*, Springer, Dordrecht, 2005.
- A. K. Bar, C. Pichon and J.-P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 346–380.
- M. Regueiro-Figueroa, L. M. Lima, V. Blanco, D. Esteban-Gomez, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, R. Delgado and C. Platas-Iglesias, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 12859–12869.
- N. W. Alcock, P. Moore, C. J. Reader and S. M. Roe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, 1988, **12**, 2959–2963.
- R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757–815.
- D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, 2006.
- R. Winpenny, *Single Molecule Magnet and Related Phenomena*, Structure and Bonding, Vol. 122; Springer: Berlin, 2006.

- 9 J. S. Miller and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3065–3066.
- 10 B. Sieklicka and D. Pinkowicz, *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*. Wiley, Weinheim, 2017.
- 11 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 12 G. A. Craig and M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2135–2147.
- 13 J. M. Frost, K. L. M. Harriman and M. Murugesu, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2470–2491.
- 14 E. L. Gavey and M. Pilkington, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **296**, 125–152.
- 15 D. Shao, S. L. Zhang, L. Shi, Y. Q. Zhang and X. Y. Wang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10859–10869.
- 16 B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5076–5088.
- 17 D. Shao, Y. Zhou, Q. Pi, F. X. Shen, S. R. Yang, S. L. Zhang and X. Y. Wang, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9088–9096.
- 18 Y.-F. Deng, B. Yao, P.-Z. Zhan, D. Gan, Y.-Z. Zhang and K. R. Dunbar, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 3243–3248.
- 19 B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 12718–12726.
- 20 S. Dhers, R. K. Wilson, M. Rouzières, R. Clérac and S. Brooker, *Crystal Growth & Design*, 2020, **20**, 1538–1542.
- 21 V. V. Novikov, A. A. Pavlov, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, A. Savitsky and Y. Z. Voloshin, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**, 3799–3803.
- 22 H.-H. Cui, W. Lv, W. Tong, X.-T. Chen and Z.-L. Xue, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**, 4653–4659.
- 23 A. B. Canaj, S. Dey, E. R. Martí, C. Wilson, G. Rajaraman and M. Murrie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 14146–14151.
- 24 Z.-H. Li, Y.-Q. Zhai, W.-P. Chen, Y.-S. Ding and Y.-Z. Zheng, *Chemistry – A European Journal*, 2019, **25**, 16219–16224.
- 25 S. M. Bachrach and C. C. Wilbanks, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**(8), 2651–2660.
- 26 R. Tripiet, O. Rousseaux, M. Le Fur, M. Beyler and O. Fougere, *Fr. Demande, FR3068355 A120190104*, 2019.
- 27 H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia and P. Pérez-Lourido, *Polyhedron*, 2008, **27**(14), 3172–3176.
- 28 H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia, S. S., P. Pérez-Lourido and H. R. Khavasi, *Polyhedron*, 2009, **28**(16), 3533–3541.
- 29 H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia, P. Pérez-Lourido and A. H. Mahmoudkhani, *Polyhedron*, 2009, **28**(16), 3415–3418.
- 30 H. Keypour, M. Rezaeivala, L. Valencia and P. Pérez-Lourido, *Polyhedron*, 2009, **28**(18), 4096–4100.
- 31 R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*; Elsevier: Amsterdam, 1999.
- 32 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 2015, **71**, 3–8.
- 33 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 466–470.
- 34 B. Drahoš, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš and E. Tóth, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3224–3238.
- 35 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 36 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- 37 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 38 (a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, (2011), **32**, 1456–1465. (b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 132, (2010), 154104.
- 39 F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1057.
- 40 Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. The CASSCF state interaction method. *Chem. Phys. Lett.* 1989, **155**, 189–194.
- 41 (a) C. Angeli, R. Cimraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10264. (b) C. Angeli, R. Cimraglia and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297–305. (c) C. Angeli, R. Cimraglia and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138–9153. (d) C. Angeli, S. Borini, M. Cestari and R. Cimraglia, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4043–4049. (e) C. Angeli, B. Bories, A. Cavallini and R. Cimraglia, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 054108.
- 42 D. Ganyushin and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(2), 024103.
- 43 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 034107.
- 44 R. Maurice, R. Bastardis, C. De Graaf, N. Suaud, T. Mallah and N. Guihéry, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, 2977–2984.
- 45 A. Hellweg, C. Hattig, S. Honefer and W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **117**, 587–597.
- 46 K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–1276.
- 47 S. Pathak, L. Lang and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 234109.
- 48 I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Kállman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. Á. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oettel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancocille, V. Varyazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel and R. Lindh, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 5925–5964.
- 49 P. A. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 50 (a) K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483–5488. (b) W. Richard Bowen, N. Hilal, M. Jain, R. W. Lovitt, A. O. Sharif, C. J. Wright, J. Finley, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306. (c) K. Andersson, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218–1226.
- 51 (a) B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **251**, 365–371. (b) B. Schimmelpfennig, AMFI, an atomic mean-field spin-orbit integral program. Stockholm University, 1996.
- 52 (a) N. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.*, 1974, **82**, 89–155. (b) B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, 1986, **33**, 3742–3748.
- 53 (a) B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Varyazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem.*, 2008, **112**, 11431–11435. (b) B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Varyazov and P.-O. Widmark, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **409**, 295–299.
- 54 (a) L. F. Chibotaru, L. Ungur and A. Soncini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4126–4129. (b) L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pillet and D. Luneau, *J. Chem. Phys.*, 2008, **130**, 12445–12455. (c) L. F. Chibotaru and L. Ungur, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 064112. (d) L. Ungur, M. Thevisissen, J.-P. Costes, W. Wernsdorfer and L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6328–6337.
- 55 P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5957–5972.
- 56 A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 57 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2005, DOI: 10.1039/B503582C, 2209–2233.
- 58 D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill and S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 1281–1295.
- 59 P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 4286–4297.
- 60 B. Drahoš, I. Cisařová, O. Laguta, V. T. Santana, P. Neugebauer and R. Herchel, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4425–4440.
- 61 B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3352–3369.
- 62 B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 34674–34684.
- 63 R. Herchel, L. Váhovská, I. Potočňák and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5896–5898.
- 64 I. Nemeč, R. Herchel, M. Kern, P. Neugebauer, J. van Slageren and Z. Trávníček, *Materials*, 2017, **10**, 249.
- 65 B. Brachňáková, S. Matejová, J. Moncol, R. Herchel, J. Pavlík, E. Moreno-Pineda, M. Ruben and I. Šalitřoš, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 1249–1264.
- 66 Y. Peng, T. Bodenstein, K. Fink, V. Mereacre, C. E. Anson and A. K. Powell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 30135–30143.
- 67 S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde and E. Ruiz, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7010–7018.
- 68 P. Stock, E. Deck, S. Hohnstein, J. Korzekwa, K. Meyer, F. W. Heinemann, F. Breher and G. Horner, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5254–5265.
- 69 I. Nemeč, R. Herchel, I. Svoboda, R. Boca and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9551–9560.
- 70 J. P. Costes, R. Maurice and L. Vendier, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4031–4040.
- 71 R.-L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 72 (a) A. Singh, K. Shrivastava, *Phys. Status Solidi B*, 1979, **95**, 273–277. (b) K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi B*, 1983, **117**, 437–458.
- 73 M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, In *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II*, D. M. P. Mingos, P. Day, J. P. Dahl, Eds.; Springer: Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 149–220.
- 74 S. K. Singh, J. Eng, M. Atanasov and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* 2017, **344**, 2–25.
- 75 R. Herchel, P. Zoufalý and I. Nemeč, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 569–575.
- 76 P. Zoufalý, E. Čížmár, J. Kuchár and R. Herchel, *Molecules*, 2020, **25**, 277.
- 77 I. Nemeč, R. Herchel and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 12479–12482.
- 78 (a) K. Andersson and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 507–514. (b) B. O. Roos, K. Andersson, M. Fulscher, P.-A. Malmqvist, L. Serrano-Andres, K. Pierloot and M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.*, 1996, **93**, 219–331.

Three different coordination numbers and moderate/large magnetic anisotropy were observed in transition metal complexes of the 17-membered piperazine-based macrocyclic ligand.

