

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

**Fakulta přírodovědecká
Katedra anorganické chemie**

Magnetické vlastnosti a struktura pentakoordinovaných sloučenin Co(II) s tri- a tetradentátními ligandy odvozenými od alifatických triaminů

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Lubomír Havlíček

Studijní obor: Anorganická chemie

Vedoucí diplomové práce: Ing. Ivan Nemeč Ph.D.

Olomouc 2018

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

V Olomouci dne

.....

Vlastnoruční podpis

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Ivanovi Nemcovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D., Mgr. Marku Machatovi, Ph.D. a Mgr. Pavlu Zoufalému za magnetická měření, zpracování magnetických dat a cenné rady. Mé poděkování patří také Mgr. Václavu Bárovi. Také bych chtěl poděkovat doc. Ing. Petru Neugebauerovi, Ph.D a prof. Jorisovi van Slagerenovi, Ph.D.. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. a členům Katedry anorganické chemie. Celá práce by nebyla realizována bez financování Národního programu udržitelnosti (LO13505), IGA projektu PrF UPOL (PrF_2017_018) a DAAD (7AMB15DE002).

Abstrakt

Hlavním tématem této práce je molekulový magnetismus, příprava a studium magnetických vlastností pentakoordinovaných Co(II) komplexů. V práci byly studovány komplexní sloučeniny tří strukturních typů, a to $[\text{Co}(\text{trenb})\text{X}]\text{X}'$, kde trenb je N-donorový tetradentátní ligand tris[2-(benzylamino)ethyl]amin, X je halogenidový ligand, X' je nekoordinovaný halogenidový anion, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})_2]$, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}_2]$ kde Et_4dien je N-donorový tridentátní ligand 1,1,7,7 – tetraethyl-diethylentriamin a L je halogenidový ligand a $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})_2]$, $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{X}_2]$, kde Me_5dien je N-donorový tridentátní ligand 1,1,4,7,7 – pentamethyl-diethylentriamin. Všechny připravené látky byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, strukturně a některé i magneticky, přičemž krystalové struktura byla zjištěna pro osmnáct nově připravených látek.

Klíčová slova: magnetismus, molekulové magnety, kobalt, komplexní sloučeniny

Abstract

Main theme of this thesis is molecular magnetism, synthesis and magnetic investigations of pentacoordinated Co(II) complexes. Three structural types were studied - $[\text{Co}(\text{trenb})\text{X}]\text{X}'$, with tetradentate ligand trenb = tris[2-(benzylamino)ethyl]amin, and monodentate halogenide ligand X and non-coordinated halogenide anion X', $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})_2]$, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}_2]$ compounds with tridentate ligand Et₄dien = 1,1,7,7 – tetraethyldiethylentriamin, monodentate pseudohalogenide ligand L and monodentate halogenide ligand X and $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})_2]$, $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})\text{X}]$ $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{X}_2]$ compounds with tridentate ligand Me₅dien 1,1,4,7,7 – pentamethyldiethylentriamin. All prepared compounds were characterized by elemental analysis and for some of them the DC and AC magnetic measurements were performed and analysed. For eighteen of the prepared compounds the crystal structure was determined.

Key words: magnetism, molecular magnets, cobalt, complex compounds

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Cíle práce:	1
2	Teoretická část	3
2.1	Magnetismus	3
2.2	Magnetické materiály	4
2.3	Molekulový magnetismus	9
2.3.1	Štěpení v nulovém poli	10
2.3.2	Jednomolekulové magnety	11
2.3.3	Jednoiontové magnety	12
2.4	Pentakoordinované jednomolekulové magnety Co(II)	13
2.4.1	SIM s tripodálními ligandy	15
2.4.2	SMM s pincerovými a ostatními typy ligandů	19
2.5	SIM Co (II) s jiným koordinačním číslem než 5	23
2.6	Instrumentace	27
2.6.1	SQUID	27
2.6.2	EPR	28
2.6.3	Rentgenová difrakce na monokrystalu a práškových materiálech	28
3	Experimentální část	30
3.1	Syntéza a charakterizace sloučenin s ligandem Et ₄ dien	30
3.2	Syntéza a charakterizace sloučenin s ligandem Me ₅ dien	31
3.3	Syntéza a charakterizace s sloučenin s ligandem trenb	32
4	Diskuze a výsledky	34
4.1	Typy ligandů	34
4.1.1	1,1,7,7 – tetraethyldiethylentriaminem	34
4.1.2	1,1,4,7,7 - pentamethyldiethylentriaminem	34

4.1.3	Tris((benzylamino)ethyl)aminem	35
4.2	Krystalová struktura.....	36
4.2.1	Sloučeniny s ligandem Et ₄ dien a Me ₅ dien.....	36
4.2.2	Sloučeniny s ligandem trenb.....	41
4.3	Magnetická měření	42
5	Závěr.....	51
6	Použitá literatura.....	52

Seznam použitých zkratek a symbolů

TBY – trigonální bipyramida, z angličtiny *Trigonal Bipyramidal*

SPY – čtvercová pyramida, z angličtiny *Square Pyramidal*

D – axiální parametr magnetické anizotropie

E – rombický parameter magnetické anizotropie

τ – Addisonův parametr

SMM – jednomolekulový magnet, z angličtiny *Single Molecule Magnet*

SIM – jednoiontový magnet, z angličtiny *Single Ion Magnet*

MOF – *Metal Organic Framework*

SOC – *Spin-orbit Coupling*

VOC – *Vacant Octahedral*

SCO – *Spin Cross-over*

Θ – Weissova konstanta

T_C – Curieho teplota

T_N – Néelova teplota

S – celkový spin

L-orbitální moment hybnosti

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

AC – *Alternating Current* (střídavý proud)

DC – *Direct Current* (stejnoseměrný proud)

1 Úvod

Magnetismus, magnetické materiály a technologie s tím spojená nás obklopuje denně už řadu let a v současné době se vliv a dopad těchto materiálů na naši společnost stále stupňuje. Záznam dat spojený se stále se zmenšujícími paměťovými nosiči, komunikace pomocí nových, menších a rychlejších zařízení, na magnetismu založené dopravní prostředky a mnoho dalších využívají materiály vykazující magnetické uspořádání na dlouhou vzdálenost (feromagnetika, ferimagnetika, ...). Díky tomu roste zájem o molekulový magnetismus a molekulové magnety. Jedná se o molekuly schopné sami o sobě nést informaci nebo je možné externí perturbací přepínat jejich magnetický stav. Oproti klasickým feromagnetikům, což jsou oxidy, kovy a slitiny, mají molekulové magnety i výhodné fyzikální a chemické vlastnosti, jako je rozpustnost, ohebnost, průsvitnost a další.

[1]

Práce je věnována molekulovému magnetismu, a zejména jedno-iontovým magnetům v komplexu kobaltu (II). Právě tyto se ukázaly jako vhodné systémy pro studium molekulového magnetismu, protože můžeme v těchto systémech pozorovat velké hodnoty axiální magnetické anizotropie, která je podstatnou složkou celého jevu. Práce obsahuje teoretickou část zaměřenou na molekulový magnetismus a rešerši molekulových magnetů Co(II). Následuje krátký popis instrumentace využívající se k analýze molekulových magnetů. Další částí je experimentální část zahrnující popis syntézy sloučenin a jejich charakterizaci. Následuje shrnutí zjištěných výsledků, závěr a použitá literatura.

1.1 Cíle práce:

Cílem této práce bylo:

- Vypracovat rešerši týkající se komplexů Co(II) a jejich magnetických vlastností se zaměřením na pentakoordinované komplexy Co(II).
- Připravit sloučeniny s N-donorovými ligandy 1,1,7,7 – tetraethyldiethyltrieminem, 1,1,4,7,7 – pentamethyldiethyltrieminem, tris[2-(benzylamino)ethyl]aminem s různými monodentátními ligandy jako například Br^- , NCS^- , NCSe^- , připravit sloučeniny s ligandem tris((benzylamino)ethyl)aminem

- c) Všechny připravené komplexní sloučeniny fyzikálně-chemicky charakterizovat několika metodami – Elementární analýza, Rentgenová monokrystalová difrakce a změření statických a dynamických magnetických vlastností

2 Teoretická část

2.1 Magnetismus

Magnetické pole, jež je silovým projevem magnetismu, je obecně generováno pohybem elektrického náboje. Magnetické pole je popsáno veličinou jeho síly H [Am^{-1}] a magnetickou indukcí B [T], jejichž vzájemný vztah je popsán rovnicí.

$$B = \mu_0 H \quad (1)$$

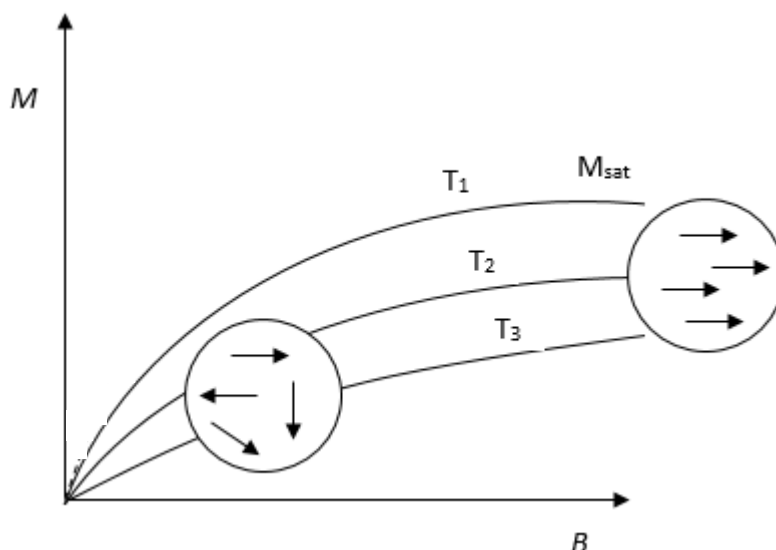
V systémech jako jsou atomy a molekuly a jejich ionty je zdrojem magnetismu pohyb elektronů v elektronových obalech. Jedná se dva druhy pohybu. Prvním z nich je pohyb elektronu okolo jádra, to je charakterizováno orbitálním kvantovým číslem L a druhým z nich je pohyb elektronu okolo své osy tedy spinovým momentem hybnosti S . Magnetismus pevných látek je hlavně dán magnetickým momentem. Magnetické momenty mají tu vlastnost, že jsou-li vystaveny vnějšímu magnetickému poli, tak toto externí pole způsobí jejich orientaci v jeho směru. Pole musí být ovšem dostatečně silné, aby došlo k úplnému zarovnání směrů magnetických momentů s vnějším polem. S maximálním zarovnáním dosáhne magnetizace maximálních hodnot (saturační magnetizace M_{sat}) (Obrázek 1). Proti tomuto uspořádání magnetických momentů působí tepelný pohyb částic, který je neustále přítomný.

Magnetický moment na jednotku látky se nazývá magnetizace. Jedná se o zápornou změnu energie při změně magnetické indukce. [2]

$$M = \frac{-dE}{dB} \quad (2)$$

Molární magnetizace

$$M_{mol} = N_A k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (3)$$



Obrázek 1: Magnetizační křivky v závislosti magnetizace na externím poli, při třech různých teplotách a křivka lineárního magnetika(čárkovaně)

2.2 Magnetické materiály

Z pohledu magnetismu látky dělíme na paramagnetické a diamagnetické. Chování magnetických materiálů lze popsat pomocí veličiny magnetické susceptibility. Jedná se o magnetickou vnímavost materiálu, která je definována jako změna magnetizace při změně magnetického pole (χ , rovnice 4). Podle velikosti této veličiny lze určit, o jaký typ materiálu se jedná.

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (4)$$

Susceptibilita se většinou uvádí vztažená na jeden mol látky jako tzv. molární susceptibilita

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M_{mol}}{\partial M} \right) = \mu_0 N_A k_B T \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2} \quad (5)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, μ_0 je permeabilita vakua, k_B je Boltzmanova, konstanta, T termodynamická teplota, Z partiční funkce, M magnetizace. [2]

Mezi všemi typy magnetismu je nejrozšířenějším jevem diamagnetismus, který je přítomný ve všech materiálech. Látky vykazující pouze diamagnetismus se nazývají diamagnetika. Látky splňující tuto podmínku specificky interagují s vnějším magnetickým polem, mají tendenci být z pole vytlačovány ven a oslabovat ho tak. Náhodný pohyb elektronů vytvářející vzájemně se rušící magnetické pole zmizí v přítomnosti vnějšího pole. Elektrony diamagnetických látek vystavených vnějšímu poli vykonávají precesní pohyb a indukují magnetický moment orientovaný proti směru externího pole. Susceptibilita

takovýchto látek je pak záporná, teplotně a polově nezávislá. Jak bylo zmíněno, jedná se o jev vyskytující se ve všech materiálech a látkách, příklady čistého diamagnetismu mohou být například NaCl, C, Au [3].

Látky obsahující nepárové elektrony a vykazující nenulový magnetický moment hybnosti se stávají magnetickým dipólem, a jsou pak vtahovány do magnetického pole a orientují se v jeho směru. Tímto je způsoben paramagnetismus a látky se nazývají paramagnetika. Po odstranění magnetického pole je magnetický moment paramagnetik nulový. Vzhledem k tomu že proti orientaci v poli působí tepelný pohyb, tak je susceptibilita paramagnetických látek závislá na teplotě, ale nezávislá na poli. Paramagnetiky jsou například NO₂, FeSO₄·7H₂O, FeO a další [3].

Paramagnetika můžeme dále dělit, pokud dojde k orientaci magnetických momentů, již při použití malých vnějších polí. Pokud se takováto orientace zachová i po odstranění vnějšího pole nazýváme tyto materiály jako feromagnetika, antiferomagnetika, ferimagnetika, sperimagnetika, superparamagnetika a další.

Susceptibilitu paramagnetických látek χ_{para} lze určit odečtením diamagnetického příspěvku χ_{dia} , který je popsán Pascalovými konstantami.

$$\chi_{para} = \chi_{mol} - \chi_{dia} \quad (6)$$

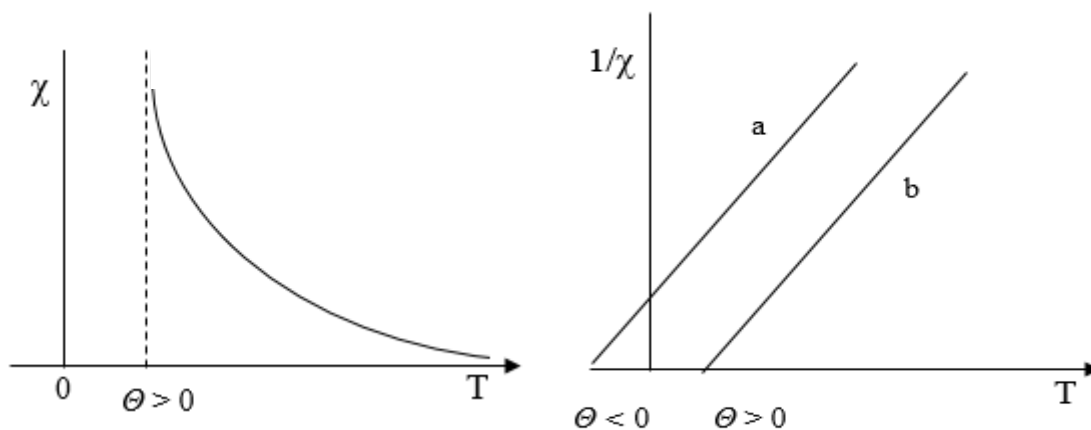
Teplotní závislost susceptibility paramagnetik je popsána Curieho zákonem (rovnice 7) (Obrázek 2) a přesněji pak Curie-Weissovým zákonem (rovnice 8), kde Weissova konstanta Θ zahrnuje odchylky v chování paramagnetik. Znaménko Weissovy konstanty umožňuje určit typ interakcí v materiálu (záporná naznačuje antiferomagnetickou a kladná feromagnetickou interakci). Často je používán linearizovaný Curie-Weissův zákon (rovnice 9) (Obrázek 2).

$$\chi = \frac{C}{T} = C_0 \frac{S(S+1)g^2}{3T} \quad (7)$$

$$\chi = \frac{C}{T-\Theta} \quad (8)$$

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

C je Curieho konstanta, C_0 redukovaná Curieho konstanta, Θ je Weissova konstanta, S je spin, g je gyromagnetický faktor [3]



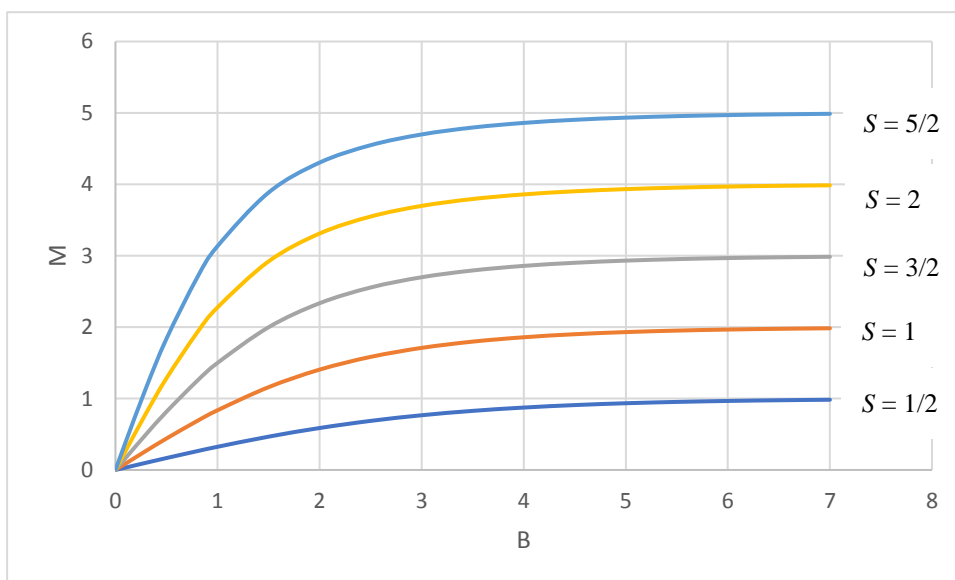
Obrázek 2: Znárodnění Curieho zákona (vlevo) a linearizovaného Curie-Weissova zákona (vpravo) pro paramagnetika

Závislost magnetizace na poli u ideálních paramagnetik popisuje Brillouinova funkce.

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

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

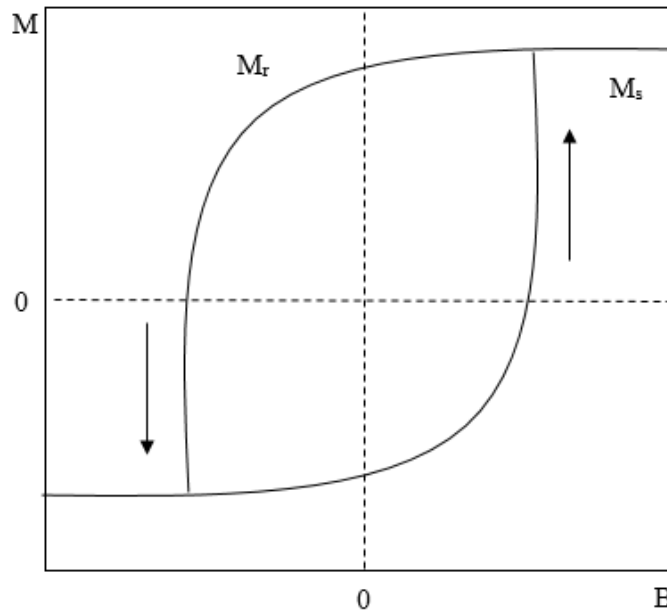
J je celkový moment hybnosti iontu, ale koordinačních sloučenin 3d kovů je ve většině případů S dobré kvantové číslo pro popis magnetických vlastností a v rovnicích 10 a 11 je tedy J nahrazeno S .



Obrázek 3: Zobrazení Brillouinovy funkce pro různé hodnoty spinu S při teplotě 2K.

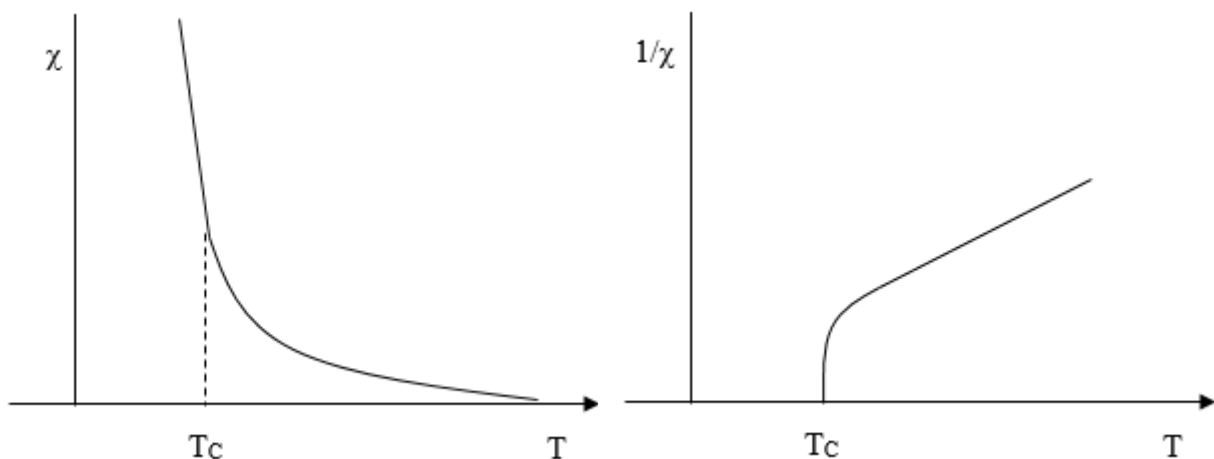
Pokud magnetické momenty zůstávají orientované i po odstranění vnějšího magnetického pole, nejedná se již o paramagnetikum, ale o jiný druh materiálu.

Jedním z takových materiálů je feromagnetikum. Feromagnetika obsahují magnetické domény o objemu 10^{-6} - 10^{-2} cm³, v nichž jsou magnetické momenty upořádané paralelně. Bez přítomnosti vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty domén rozmístěny v látce náhodně, a proto je i přes vnitřní uspořádání magnetických momentů celková magnetizace nulová. Ve vnějším magnetickém poli H se usměrní vektory magnetizace domén ve směru pole za posílení magnetického pole B . Magnetické domény se



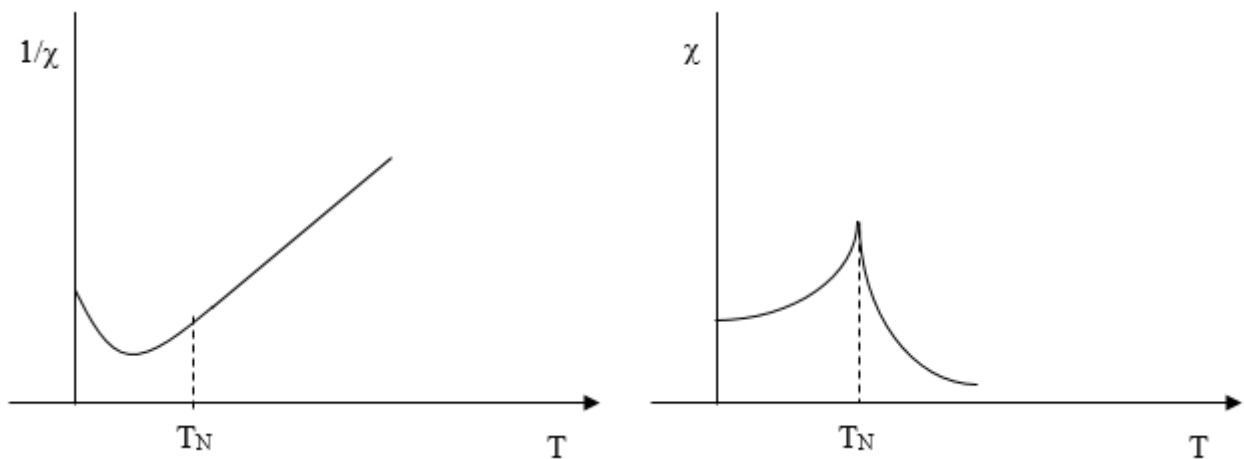
Obrázek 4: Magnetická hystereze feromagnetik

zarovnávají více, jak roste síla vnějšího pole H , po dosažení maximálního možného zarovnání domén s polem nastává tzv. magnetická saturace a magnetizace zůstává konstantní. Feromagnetika se vyznačují magnetickou hysterezí, která je zodpovědná za schopnost uchovávat informace. Magnetizační křivka sleduje jinou cestu při poklesu pole než při nárůstu (Obrázek 4). Při nulovém poli přetrvává remanentní magnetizace M_r . Při maximálním poli nabývá křivka hodnot saturační magnetizace M_s . Své vlastnosti feromagnetika ztrácí nad Curieho teplotou T_C a nad ní se chová jako paramagnetikum (Obrázek 5). Příkladem feromagnetik můžou být například Fe, Co, Ni, Fe₂O₃ [3].



Obrázek 5: Závislost susceptibility na teplotě (vlevo) a reciproké susceptibility na teplotě (vpravo) pro feromagnetika s vyznačenou Curievou teplotou

Látky s magnetickými momenty uspořádanými antiparalelně se nazývají antiferomagnety. Podobně jako feromagnety mají antiferomagnety kritickou teplotu, nad kterou se dále chovají jako paramagnety – Néelova teplota T_N (Obrázek 6). Antiferomagnety jsou například Cr, NiO, FeMn [3].



Obrázek 6: Závislost susceptibility na teplotě (vpravo) a reciproké susceptibility na teplotě (vlevo) pro antiferomagnetika s vyznačenou Néelovou teplotou

Při částečné kompenzaci magnetických momentů způsobené dvěma podmínkami v krystalové struktuře je látka ferimagnetikem. Ferimagnetika mají vysokou rezistivitu a anizotropii indukovanou vnějším polem, díky těmto vlastnostem našli využití například jako mikrovlnné izolátory. Ferimagnetika jsou podobná feromagnetikům, hlavně v závislosti susceptibility na poli. Příkladem ferimagnetik může být Fe_3O_4 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3].

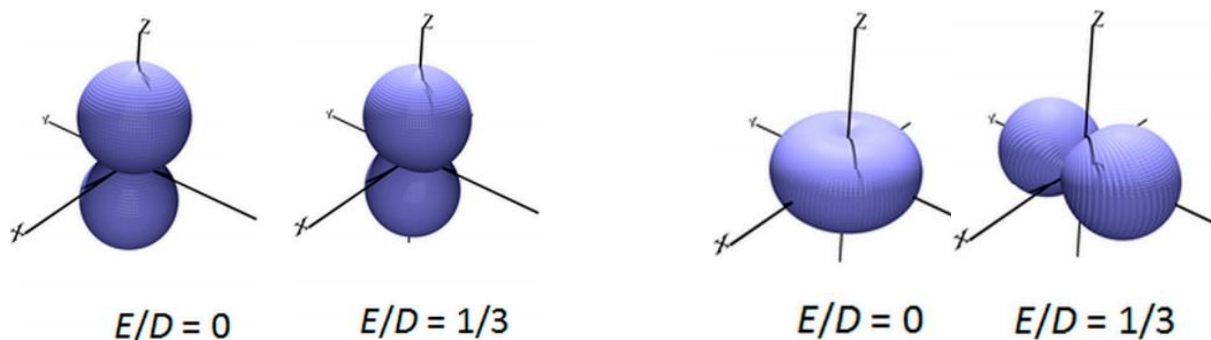
Pokud je feromagnetický materiál rozdělen na malé části, menší jako je velikost domény, tak dochází ke ztrátě kooperativity a uspořádání na dlouhou vzdálenost a látka se

nazývá superparamagnetikem. Mizí také magnetická hystereze a remanentní magnetizace je nulová. Látka se chová jako paramagnetikum s vysokou susceptibilitou. Přechodem pod blokovací teplotu (nižší než T_C nebo T_N původního objemového materiálu) superparamagnetika hysterezi opět vykazují. Jedná se hlavní problém bránící zmenšování paměťových medií. Superparamagnetik (Fe_2O_3) se využívá jako kontrastních látek v magnetické rezonanci (MRI), pro separaci buněk (FeCl_3 , FeCl_2) a další. [4][5][6]

2.3 Molekulový magnetismus

Jak bylo výše zmíněno, současné magnetické materiály (např.: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) používané pro zápis informací nejsou nekonečně miniaturizovatelné a naráží na svou hraniční velikost, kde zanikají magnetické domény (řády mikrometrů, 10^{15} atomů) a materiál ztrácí vlastnosti feromagnetik (magnetická hystereze...) a stávají se z nich superparamagnetika. V takovýchto případech by řešením mohly být molekulové magnety, jejichž rozměry jsou v řádech nanometrů a jedná se tedy o miniaturizaci přibližně tisíc až deset tisíc násobnou. Jedná se o komplexní sloučeniny obsahující jako centrální atom přechodný nebo vnitřně přechodný prvek. Molekulové magnety by také mohly najít své využití v technologii kvantových počítačů. [7]

Pro studium molekulového magnetismu je nezbytné pozorování energetické bariéry U (rovnice 12 a 13) pro celočíselné a neceločíselné spiny), která zapříčiní tzv. pomalou relaxaci



Obrázek 7: Prostorové zobrazení závislosti magnetizace na orientaci magnetického pole ($B = 3T$) pro systémy s měnicími se parametry D a E pro spin $S=3/2$, pro zápornou hodnotu axiálního parametru D (vlevo) se se vzrůstajícím rombským parametrem nic nemění, na druhé straně pro kladné hodnoty axiálního parametru D (vpravo) se magnetizace orientuje po ose až se vzrůstající hodnotou parametru E .

magnetizace. Bariéra jako taková zabraňuje v přechodu mezi stavy s multiplicitou $M_S = -S$ a S . Již dlouho se hledá nejlepší způsob, jak velikost této energetické bariéry zvětšovat a ladit podle našich představ, ať již bylo přistupováno zvyšováním celkového spinu systému, nebo velkými hodnotami axiálního parametru anizotropie D . Magnetická anizotropie je popsána dvěma parametry a to axiálním D a rombským E , přičemž větší důraz je kladen na první

z obou parametrů, přestože vliv druhého není zanedbatelný zejména při hodnotách $D > 0$. Při záporných hodnotách D je anizotropie axiální, tedy orientovaná podle jedné osy, a to je žádaný stav. Při kladných hodnotách D je anizotropie rovinná, až na výjimečné blízké perfektní rhombicitě s $E/D = 0,33$ (Obrázek 7).[8]

$$U = |D|S^2 \quad (12)$$

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

2.3.1 Štěpení v nulovém poli

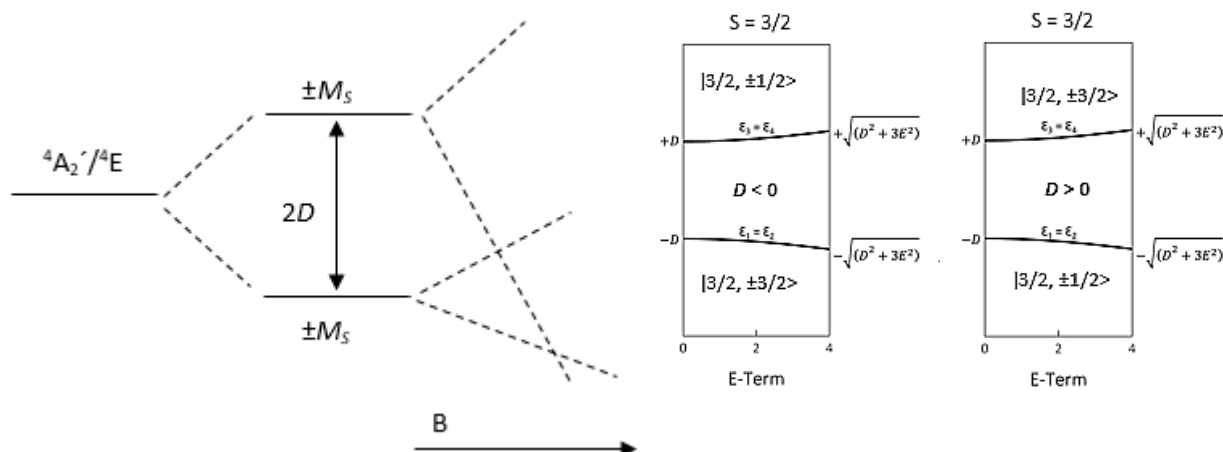
Nezbytnou vlastností molekulových magnetů je jejich magnetická anizotropie, jejíž původ leží ve štěpení v nulovém poli (z angličtiny ZFS) a v spin-orbitálním spřáhnutí (z angličtiny SOC). Jedná se o štěpení mikrostavů základního spinového stavu, které vyplívají ze spinové multiplicity $M_S = 2S+1$. Krystalografické termy jsou štěpeny vlivem spin-spinové interakce bez přítomnosti vnějšího magnetického pole na tzv. Kramersovy dublety. Pokud jsou tedy mikrostavy spinového stavu štěpeny bez vnějšího pole jedná se o štěpení v nulovém poli. Podmínkou je, aby základní stav byl nedegenerovaný a spin větší jak $\frac{1}{2}$. Štěpení v nulovém poli je matematicky popsáno spinovým hamiltoniánem zahrnujícím oba parametry magnetické anizotropie (rovnice 14 a 15).

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (14)$$

$$D = \frac{3D_{ZZ}}{2} \quad E = \frac{|D_{XX} - D_{YY}|}{2} \quad (15)$$

Kde D_{XX} , D_{YY} , D_{ZZ} jsou složky tenzoru magnetické anizotropie, S_x , S_y a S_z jsou operátory projekce spinu podél jednotlivých os. [9]

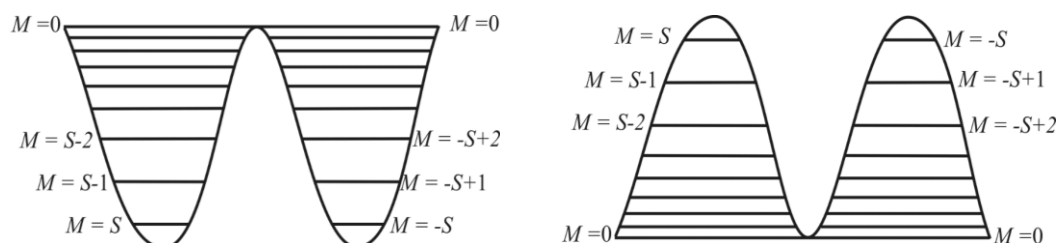
Energetický rozdíl Kramersových dubletů odpovídá násobkům axiálnímu parametru magnetické anizotropie D (pro $S = 3/2$ je to $2D$ (Obrázek 8)). Energie dubletu je ovlivněna znaménkem axiálního parametru D , pokud $D < 0$ tak spodní dublet je $M_S = \pm 3/2$, pokud $D > 0$ tak je spodní dublet $M_S = \pm 1/2$.



Obrázek 8: Štěpení Kramersových dubletů pro Co(II) vlivem ZFS (vlevo) a vliv rombicity na toto štěpení (vpravo) pro Co(II)

2.3.2 Jednomolekulové magnety

Jednomolekulové magnety (z angličtiny SMM) jsou molekuly vykazující pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulového původu, tedy molekula se chová jako jednomolekulový nanomagnet. Tato vlastnost je zásadním rozdílem mezi SMM a klasickými magnetickými materiály jejichž samostatné molekuly se jako nanomagnety nechovají, ale vykazují pouze uspořádání na dlouhou vzdálenost (z angličtiny long range ordering). SMM jsou podobné klasickým magnetickým materiálům (feromagnetika, ferimagnetika...) tím že stejně jako ony vykazují magnetickou hysterezi a remanentní magnetizaci, to je ovšem u SMM vlastností molekuly a není to způsobeno uspořádáním. Molekula vykazuje po vypnutí magnetického pole remanentní magnetizaci a její relaxace je pozorovatelná po vypnutí magnetického pole, při měření susceptibility ve střídavém poli, AC měření. [10] Pomalá relaxace magnetizace se projeví neschopností SMM měnit fázi současně s magnetickým polem a bude za polem opožděná, to se ve frekvenční závislosti měření projeví jako frekvenčně závislá maxima v reálné (χ') a imaginární (χ'') susceptibilitě.



Obrázek 9: Energetická bariéra pro $D < 0$ (vlevo) a energetické uspořádání M_S stavu při $D > 0$ (vpravo)

Samotnou pomalou relaxaci magnetizace umožňuje existence energetické bariéry, která dá vzniknout magnetická anizotropie (především její axiální parametr D) a spin

(Obrázek 9). Tato energetická bariéra je popsána rovnicemi, pro poločíselný spin (rovnice 12) a celočíselný spin (rovnice 13). Existence bariéry je závislá na znaménku parametru D i přesto že vystupuje v absolutní hodnotě. Pokud $D < 0$ jedná se o axiální typ anizotropie a energetická bariéra existuje. Ovšem pokud $D > 0$ tak se jedná o anizotropii rovinnou a bariéra není přítomná. Existují další případy kdy i přesto že je $D > 0$, tak je anizotropie axiální (Obrázek 7).

Prvními snahami dosáhnout velké energetické bariéry bylo zvyšováním spinu, který se v rovnici pro výpočet hodnoty energetické bariéry vyskytuje v druhé mocnině (rovnice 12 a 13). To vedlo k vytváření složitých mnohojaderných komplexů jako například první SMM vůbec $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [11]. Směr výzkumu jednomolekulových magnetů se tedy ubíral k 3d prvkům a obdobně sloučeniny s prvky (Fe, V, Ni, Co) byly publikovány [12]. Následně výzkum pokračoval studiem lanthanoidů nebo směsných systémů [13]. Vědci se snažili využít právě velkého celkového spinu základního stavu k dosažení velké bariéry a to až do obrovských hodnot spinu $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{Cl})_2 \cdot 12\text{MeCN}$, kde $S = 51/2$ nebo $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y \text{CHCl}_3$, kde x a y = nevyčíslený počet molekul vody a chloroformu [14][15]. Takovéto složité molekuly jsou náročné pro popis jejich magnetismu, a přestože S závratně rostlo tak stále narážely na společný problém, který spočívá v tom, že molekuly vykazují kýženou pomalou relaxaci magnetizace pouze při velmi nízkých teplotách a to znamená že jejich blokovací teplota je příliš nízká (jednotky K).

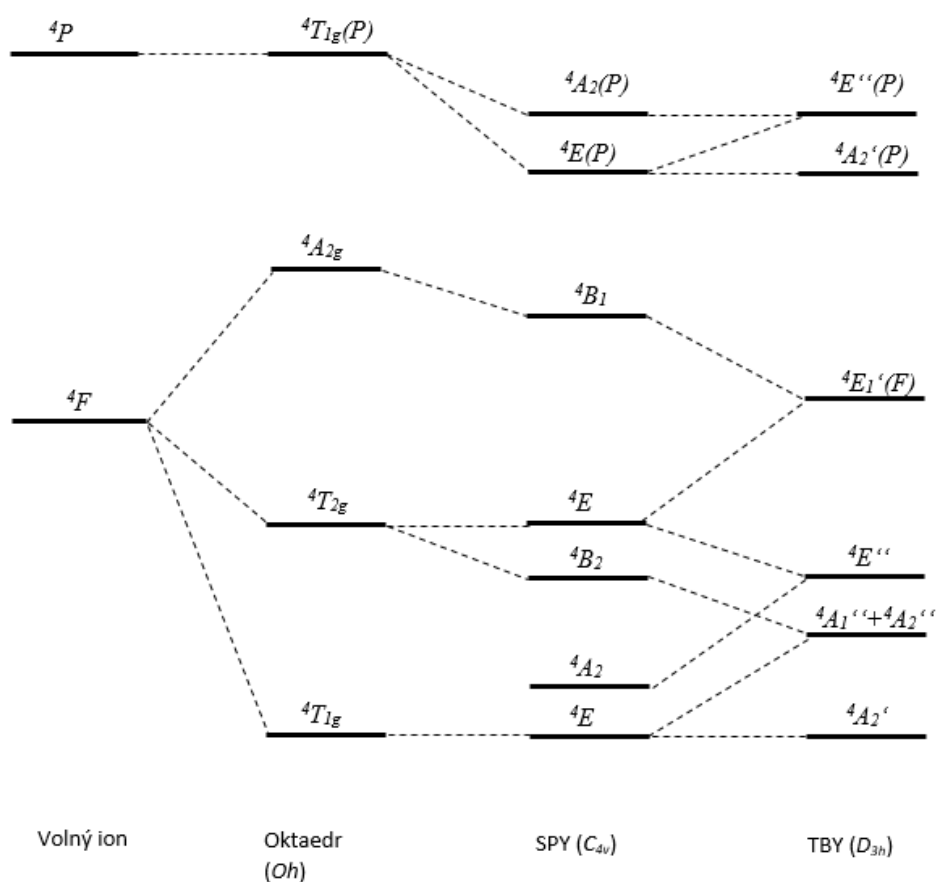
2.3.3 Jednoiontové magnety

Následně po objevu prvních molekulových magnetů bylo v roce 2003 zjištěno při studiu komplexu Tb(III) Ishikawou a kolektivem, že i nízkomolekulové komplexy vykazují stejné magnetické chování [16]. Nevýhodou oproti velkým molekulám je u SIM (z angličtiny **Single Ion Magnet**) malá hodnota celkového spinu, $S(\text{Co(II)}) = 3/2$, $S(\text{Dy(III)}) = 7/2$. Zde se přichází s přístupem ladění magnetické anizotropie pro dosažení velkých hodnot bariéry. Jednoiontové magnety využívají opět jako centrální atomy 3d prvky např. (Co(II)) [54], Mn(III) [17], Fe(I)/Fe(II) [18][19], Ni(I)/Ni(II) [20] i lanthanoidy např. (Dy(III)) [21]. U SIM využívající lanthanoidy jako centrální atomy bylo dokonce dosaženo rekordních hodnot blokující teploty $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{III}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, kde $\text{Cp}^{\text{III}} = 1,2,4\text{-tri(tertbutyl)cyklopentadienid}$. [22] 3d prvky mají oproti lanthanoidům řadu nevýhod. Vykazují menší spin-orbitální interakci, menší magnetický moment a jejich ligandové pole může potlačit magnetické vlastnosti. Přes tyto nevýhody se však SIM s 3d prvky jako centrálními atomy

lépe studují, protože je možné využít spinový hamiltonián, což je u většiny komplexů s lanthanoidy jako centrálními atomy z důvodu silného orbitálního příspěvku nemožné. SIM s 3d prvky tak poskytují podklad pro další a studium a porozumění vlastnostem SMM. Takový postup je nezbytný pro získání potencionálně aplikovatelných materiálů. [23]

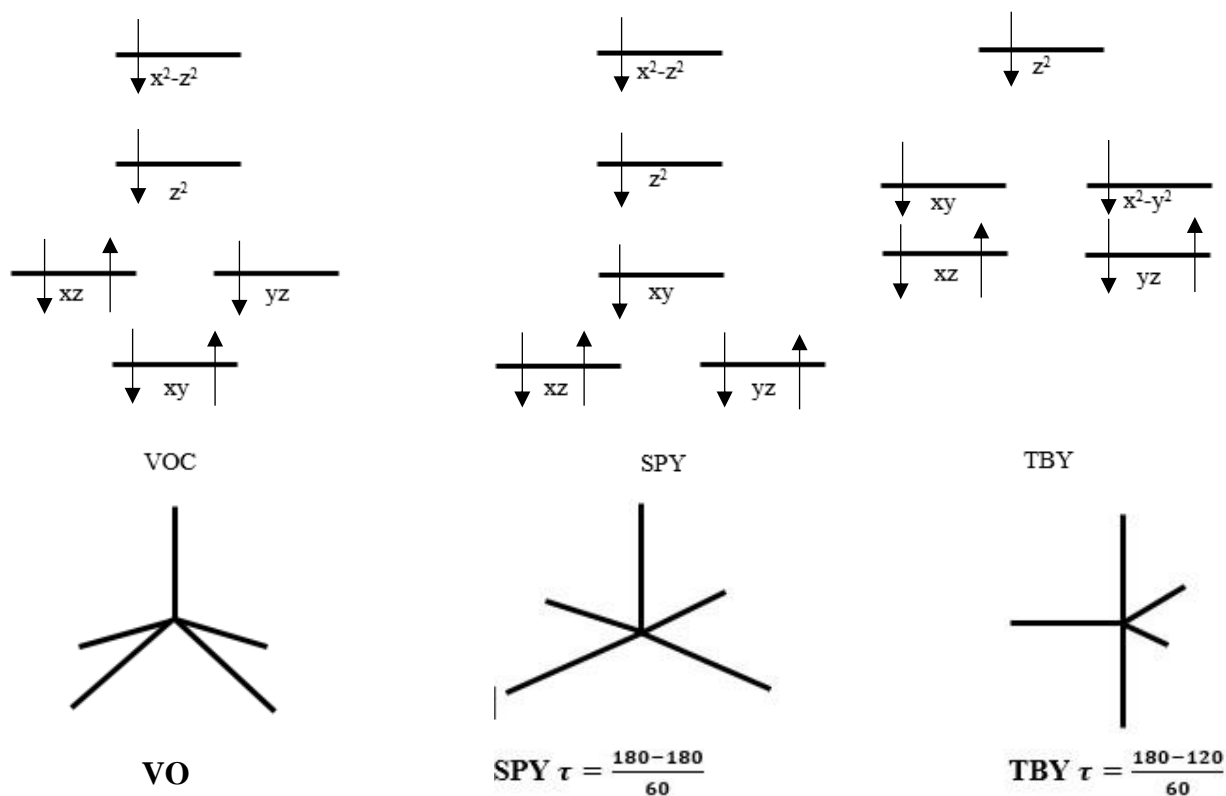
2.4 Pentakoordinované jednomolekulové magnety Co(II)

Z vnitřně přechodných kovů je pro syntézu SMM vhodný vedle Fe^{2+} , Ni^{2+} a dalších atomů kovů také Co^{2+} . Právě v oxidačním stavu (II) vykazuje kobalt silnou spin-orbitální interakci, zodpovědnou za vhodné vlastnosti kovu ke studiu molekulového magnetismu, která je typická pro vysoko spinové komplexy kobaltu. Základní atomový term pro d^7 systém, kterým je i Co(II), je 4F a ten je dále štěpen vlivem různé symetrie ligandového pole. U pentakoordinovaných komplexů se může jednat o koordinační geometrii čtvercové pyramidy (C_{4v} , základní term 4E) anebo trigonální bipyramidy (D_{3h} , základní term $^4A_1'$). Komplexních sloučenin s kobaltem jako centrálním atomem a vykazujících vlastnosti SIM je velmi mnoho [23].



Obrázek 10: Energetické hladiny termu krystalového pole v komplexech Co(II)

U pentakoordinovaných komplexů nejen kobaltu rozlišujeme dvě základní geometrie koordinačního polyedru, a to čtvercovou pyramidu (SPY) a trigonální bipyramidu (TBY). Dříve publikované studie se snažily popsat [25] [24] vztah mezi tvarem koordinačního polyedru a magnetickou anizotropií, a získat tak prvotní informaci zda bude $D > 0$ nebo $D < 0$. Z jejich výsledků je patrné, že pro dosažení velkých záporných hodnot D je zapotřebí dosáhnout SPY geometrie naopak TBY geometrie způsobuje malé kladné nebo záporné hodnoty D (Obrázek 11). Bohužel se nejedná o všeobecné pravidlo pro všechny pentakoordinované systémy kobaltu, a jeho platnost je limitována. [25] Geometrie koordinačního polyedru zřídka nabyvá ideálních hraničních tvarů, ale bývá často deformovaná, jako například VOC (z angličtiny **V**acant **o**ctahedral) (Obrázek 11). Míru deformace lze částečně popsat Addisonovým parametrem τ , který nabývá hodnot od 0 do 1. Pro hodnotu $\tau = 0$ se jedná o ideální SPY a pro $\tau = 1$ o ideální TBY. Tento parametr lze stanovit pomocí jednoduchého výpočtu zahrnujícího dva největší úhly (α, β) (Obrázek 11) [26].



Obrázek 11: Znárodnění hraniční geometrie SPY (uprostřed) a TBY (vpravo) včetně vzorců pro výpočet Addisonova parametru a také VOC (vlevo) a znázornění štěpení orbitalů pro tyto tři geometrie.

V následujících podkapitolách 2.4.1 až 2.4.3 je uveden přehled nejzajímavějších SIM Co(II). Všechny obrázky molekulových struktur v nadcházejících podkapitolách byly získány z programu MERCURY a CIF soubory byly staženy z CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre). Pro molekulové struktury nejsou zobrazovány atomy vodíku kvůli lepší přehlednosti.

2.4.1 SIM s tripodálními ligandy

Tripodální ligandy jsou organické sloučeniny s C_3 symetrií nebo pseudo C_3 symetrií, vystupují jako tetradentální ligandy. Tento typ ligandů je například tvořen z atomu terciárního vycházejícími rameny s navázanými substituenty jako je pyridin, pyrazol, pyridyl, trifosfin, karboxylové kyseliny (nitrilotriacetát), aminy jako tris(2-aminoethyl)aminem.

Komplexní sloučenina $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, kde $\text{Me}_6\text{tren} = \text{tris}((\text{dimethylamino})\text{ethyl})\text{amine}$, je příkladem ideální TBY geometrie ($\tau = 1,04$, Obrázek 12). Vazebné vzdálenosti kov-ligand pro donorový atom dusíku ligandu Me_6tren jsou si podobné ($d(\text{Co-N}) = 2,0 \text{ \AA}$), delší vazby typu kov-ligand jsou pro chlorido ligand ($d(\text{Co-N}) = 2,2 \text{ \AA}$ $d(\text{Co-Cl}) = 2,3 \text{ \AA}$). Při porovnání relativně malého axiálního parametru magnetické anizotropie $D = -6,2 \text{ cm}^{-1}$ a tvaru koordinačního polyedru můžeme vidět že axiálně prodloužená TBY poskytuje malé hodnoty D . Komplex $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ je SIM v nulovém vnějším magnetickém poli, což není pro SIM Co(II) příliš častý jev. Velmi podobná sloučenina $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]\text{Br}$ zaujímá také TBY geometrii koordinačního polyedru ($\tau = 1,03$, Obrázek 12) opět se jedná o ideální tvar TBY s malou hodnotou magnetické anizotropie $D = -2,4 \text{ cm}^{-1}$. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro dusíkový donorový atom ligandu Me_6tren jsou podobné, jen pro centrální donorový atom dusíku ligandu Me_6tren je vazba delší, vazba kobalt-ligand je pak nejdelší pro bromido ligand ($d(\text{Co-N}) = 2,1-2,2 \text{ \AA}$ $d(\text{Co-Br}) = 2,5 \text{ \AA}$). [27][28] Další komplex s koordinovaným ligandem Me_6tren je $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{NO}_3)_2$, ($\tau = 0,96$, Obrázek 12). Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro donorový atom dusíku ligandu Me_6tren jsou podobné s tím, že pro terciární donorový atom dusíku ligandu je vazba delší, vazba kobalt-ligand pro donorový atom kyslíku je pak nejkratší ($d(\text{Co-N}) = 2,1-2,2 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-O}) = 2,0 \text{ \AA}$). Jedná se o pole indukovaný SIM, ovšem parametry anizotropie nebyly stanoveny. [29]

Série komplexů $[\text{Co}(\text{TPMA})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\tau = 0,99$, Obrázek 12), $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (Obrázek 12), $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br}$ (Obrázek 12), $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{I}]\text{I}$ (Obrázek 12), TPMA = tris(2-

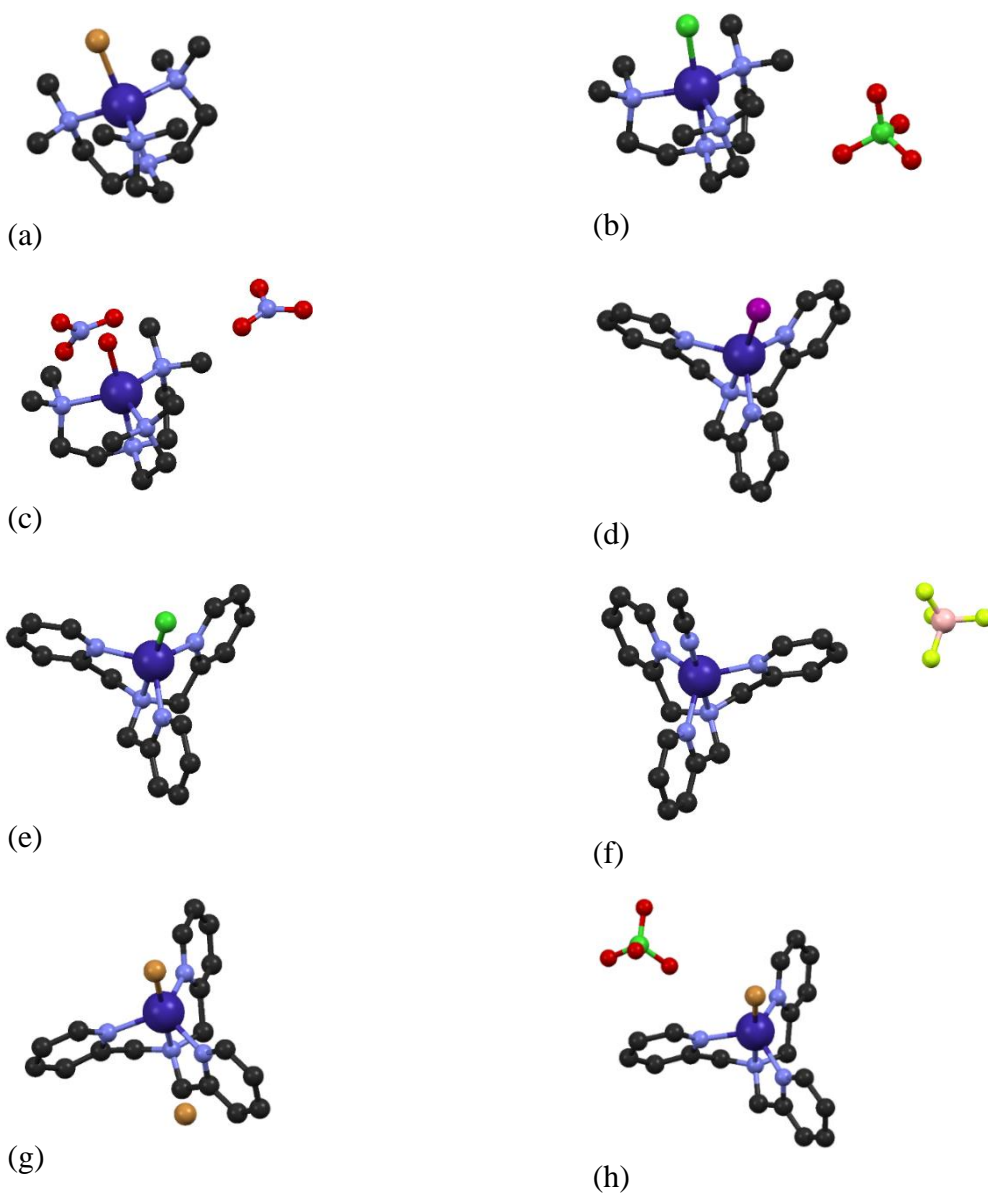
pyridylmethyl)amin, vykazuje polem indukovanou pomalou relaxací magnetizace. V celé této sérii komplexních sloučenin pozorujeme nejkratší vazby typu kobalt-ligand pro donorové pyridinové atomy dusíku ligandu TPMA, které se v celé sérii téměř nemění ($d(\text{Co-N}) = 2,03\text{-}2,07 \text{ \AA}$), rozdílné pak jsou vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro donorový terciární atom dusíku ($d(\text{Co-N}) = 2,17\text{-}2,19 \text{ \AA}$), nejdelší v celé sérii jsou vazby typu kobalt-ligand pro halogenidové ligandy ($d(\text{Co-X}) = 2,3 - 2,7 \text{ \AA}$). Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = -9,66 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 0,26 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{TPMA})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; $D = -6,95 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$; $D = -8,49 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$; $D = -6,30 \text{ cm}^{-1}$ $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br} \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$; $D = -7,18 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br}$; $D = -7,53 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{I}]\text{I}$. [30]

Dalšími polem indukovanými SIM jsou sloučeniny $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$ ($\tau = 0,95$, Obrázek 13), $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Br}]\cdot\text{ClO}_4$ ($\tau = 1,00$, Obrázek 12) a $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Cl}]\cdot(\text{ClO}_4)\cdot(\text{MeCN})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ ($\tau = 1,06$, Obrázek 13), $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Br}]\cdot\text{ClO}_4$ ($\tau = 1,10$, Obrázek 13) se dvěma typy ligandů tpa = tris(2-methylpyridyl)amin a tbta = tris[(1-benzyl-1 H-1,2,3 - triazole-4-yl)methyl]amin. V sérii se vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro heterocyklické donorové atomy dusíku velice podobné u obou ligandů tpa i tbta ($d(\text{Co-N}) = 2,05\text{-}2,07 \text{ \AA}$), delší vazby jsou pak u terciárních donorových atomů dusíku ligandů ($d(\text{Co-N}(\text{tpa})) = 2,19 \text{ \AA}$, $d(\text{Co-N}) = 2,33\text{-}2,34 \text{ \AA}$) a nejdelší s halogenidovými ligandy ($d(\text{Co-X}) = 2,26\text{-}2,43 \text{ \AA}$). Koordinační polyedry všech čtyřech komplexů jsou téměř ideální TBY a pro komplex $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Br}]\cdot\text{ClO}_4$ ideální TBY. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie pro všechny čtyři komplexy, pro $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$ $D = -10,1 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Br}]\cdot\text{ClO}_4$ $D = -7,8 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Cl}]\cdot(\text{ClO}_4)\cdot(\text{MeCN})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ $D = -7,5 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Br}]\cdot\text{ClO}_4$ $D = -4,3 \text{ cm}^{-1}$. [31]

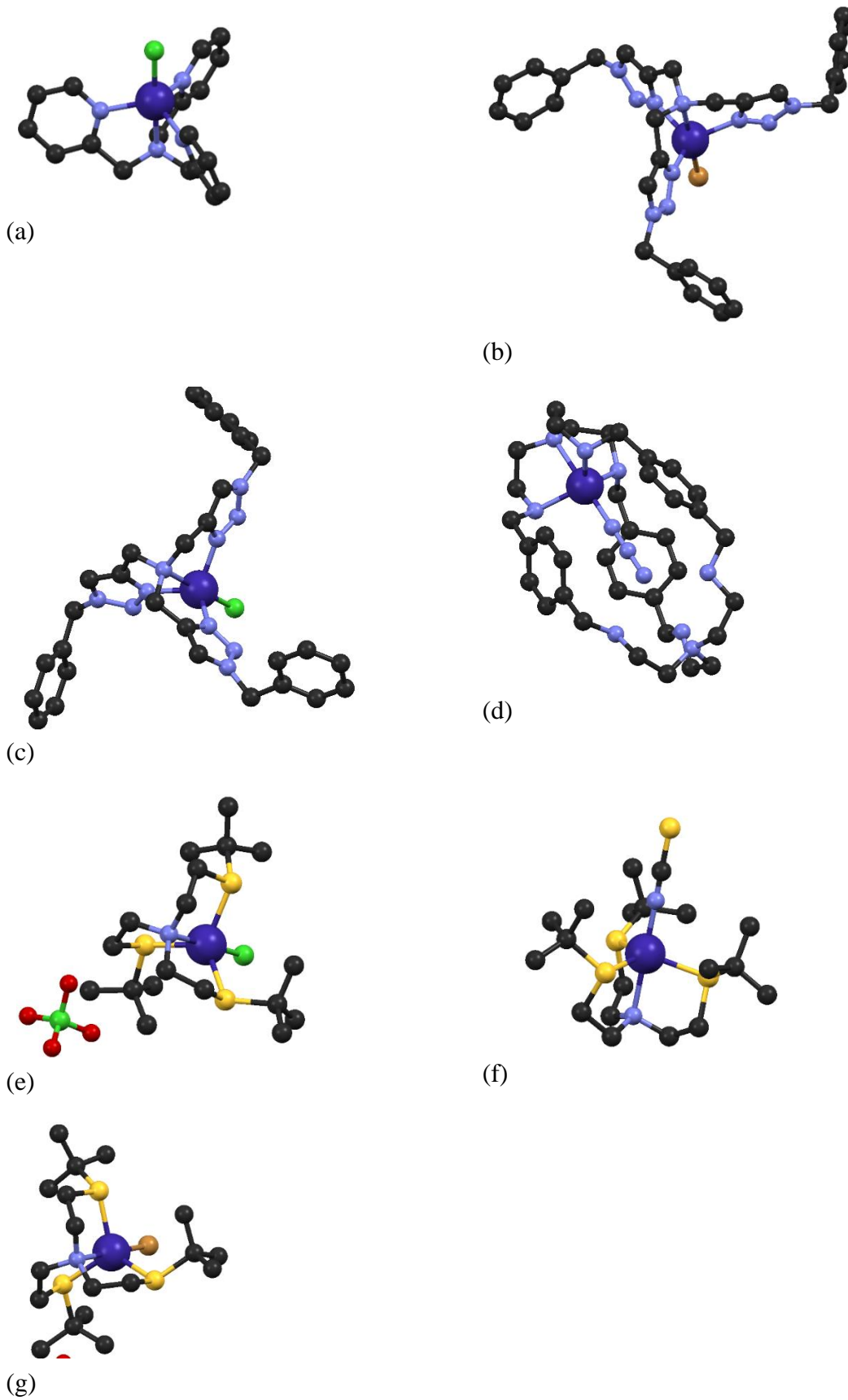
Další sloučeninou je jednojaderný komplex $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{LH}_3)]\text{Cl}_4$ ($\tau = 1,06$) se složitým ligandem kryptandového typu $\text{L} = 6,16,2,5\text{-tribenzena}(1,4)\text{-}1,4,8,11,14,18,23,27\text{-octaazabicyclo}[9.9.9]\text{nonacosaphane}$ (Obrázek 13). Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand jsou nejkratší pro azido ligand ($d(\text{Co-N}(\text{N}_3)) = 2,0 \text{ \AA}$), delší pro sekundární donorové atomy dusíku ($d(\text{Co-N}(\text{L})) = 2,16 \text{ \AA}$) a nejdelší pro terciární donorový atom dusíku ($d(\text{Co-N}(\text{L})) = 2,29 \text{ \AA}$). Z magnetických měření byl stanoven parametr magnetické anizotropie na $D = -7,1 \text{ cm}^{-1}$ a jedná se o SIM. [32]

Série tří komplexů s tetrakoordinovaným ligandem $\text{NS}_3^{\text{tBu}} = 2\text{-(t-butylsulfanyl)-N,N-bis(2-(t-butylsulfanyl)ethyl)ethanamin}$ $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ($\tau = 1,00$, Obrázek 13), $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]\text{ClO}_4$ ($\tau = 0,94$, Obrázek 13), $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ ($\tau = 1,04$, Obrázek 13)

jsou SIM. V sérii jsou vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro donorové atomy síry podobné ($d(\text{Co-S}) = 2,38\text{-}2,43 \text{ \AA}$), vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro donorové atomy dusíku ligandu NS_3^{tBu} se v sérii mění pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ($d(\text{Co-N}) = 2,29 \text{ \AA}$), pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]\text{ClO}_4$ ($d(\text{Co-N}) = 2,23$ a $2,27 \text{ \AA}$) a pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ ($d(\text{Co-N}) = 2,34 \text{ \AA}$), variabilní jsou pak také vazby na pátém koordinačním místě s halogenido a pseudohalogenido ligandy ($d(\text{Co-Cl}) = 2,26 \text{ \AA}$), ($d(\text{Co-N}) = 2,36$ a $2,38 \text{ \AA}$) a ($d(\text{Co-N}(\text{NCS})) = 2,00 \text{ \AA}$). Tvary koordinačních polyedrů jsou téměř dokonalé TBY a pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ideální TBY. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = -19,25 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, $D = -19,85 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]\text{ClO}_4$, $D = -12,4 \text{ cm}^{-1}$ pro $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$. [33]



Obrázek 12: Struktury komplexních částí sloučenin: (a) $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]\text{Br}$, (b) $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, (c) $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{NO}_3)_2$, (d) $[\text{Co}(\text{TPMA})]\text{I}$, (e) $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$, (f) $[\text{Co}(\text{TPMA})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, (g) $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br}$, (h) $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Br}] \cdot \text{ClO}_4$



Obrázek 13: Struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Br}]\cdot(\text{ClO}_4)$, (c) $[\text{Co}(\text{tbta})\text{Cl}]\cdot(\text{ClO}_4)\cdot(\text{MeCN})\cdot(\text{H}_2\text{O})$, (d), $[\text{Co}(\text{N}_3)\text{LH}_3]\text{Cl}_4$, (e) $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, (f) $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})(\text{NCS})]\text{ClO}_4$, (g) $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]\text{ClO}_4$

2.4.2 SMM s pincerovými a ostatními typy ligandů

Pincerové ligandy jsou chelatující tridentální ligandy s vysokou stabilitou, která je připisována omezené rovinné geometrii ligandu. [34]

Prvními pentakoordinovanými SMM Co(II) byly sloučeniny $[\{\text{ArN=CMe}\}_2(\text{NPh})\text{Co}](\text{NCS})_2$ ($\tau = 0,26$, Obrázek 14) a $[\{\text{ArN=CPh}\}_2(\text{NPh})\text{Co}](\text{NCS})_2$ ($\tau = 0,03$, Obrázek 14). Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro thiokyanato ligandy a tridentálním ligand jsou velice podobné pro obě komplexní sloučeniny ($d(\text{Co-N}(\text{NCS})) = 2,00 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-N}(\text{L})) = 2,20 \text{ \AA}$). Koordinačním polyedrem první sloučeniny deformovaná SPY. Druhá sloučenina je tvarem svého koordinačního polyedru velmi blízká ideální SPY. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = -28,1 \text{ cm}^{-1}$ pro první sloučeninu a $D = -28,2 \text{ cm}^{-1}$ pro druhou. [35]

Sloučenina $[\text{Co}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ ($\tau = 0,01$; Obrázek 14), kde $\text{L}^3 = 4\text{-hept-1-ynyl-2,6-dipirazol-1-ylpyridin}$, je dimer a vykazuje $\pi\text{-}\pi$ interakce na vzdálenost $3,4 \text{ \AA}$. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand jsou rozdílné, donorový atom dusíku z pyridinové části je vázán kratší vazbou ($d(\text{Co-N}) = 2,07 \text{ \AA}$) než pyrazolové donorové atomy dusíku ($d(\text{Co-N}) = 2,13$ a $2,18 \text{ \AA}$), nejdelšími vazbami jsou koordinovány chloridové ligandy ($d(\text{Co-Cl}) = 2,26$ a $2,29 \text{ \AA}$). Tvar koordinačního polyedru je téměř dokonalá SPY. Z magnetických měření byl stanoven parametr magnetické anizotropie $D = 151 \text{ cm}^{-1}$ [36]. Velmi podobné komplexy $[\text{CoCl}_2\text{LC}^{10}]_2$ ($\tau = 0,19$), $\text{LC}^{10} = 4\text{-dec-1-ynyl-2,6-di-pirazol-1-yl-pyridin}$, a $[\text{CoCl}_2\text{LC}^{14}]_2$ ($\tau = 0,16$), $\text{LC}^{14} = 4\text{-tetradec-1-ynyl-2,6-di-pirazol-1-yl-pyridin}$, molekuly prvního komplexu vytváří síť přes $\pi\text{-}\pi$ interakce, molekuly druhého komplexu vytváří dimery. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand nejsou nijak výrazně odlišné od předchozí sloučeniny $[\text{CoL}^3\text{Cl}_2]$. Koordinační polyedry obou sloučenin jsou deformované SPY. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = 70,1 \text{ cm}^{-1}$ a $D = 87,5 \text{ cm}^{-1}$, dostatečně velký poměr E/D zajišťuje axiální orientaci anizotropie. [37]

Sloučeniny $[\text{Co}(\text{L3A-D})\text{Cl}_2]$ (Obrázek 15), kde $\text{L3A} = N,N'\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylfenyl})\text{pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid}$, $\text{L3B} = N,N'\text{-bis}(2,6\text{-dimethylfenyl})\text{pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid}$, $\text{L3C} = N,N'\text{-bis}(4\text{-chloro-2,6-dimethylfenyl})\text{pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid}$, $\text{L3D} = N,N'\text{-bis}(2,6\text{-diisopropyl})\text{pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid}$, jsou polem indukované SIM. Tvarem koordinačního polyedru jsou sloučeniny blízké SPY $[\text{Co}(\text{L3A})\text{Cl}_2]$ ($\tau = 0,36$), $[\text{Co}(\text{L3B})\text{Cl}_2]$ ($\tau = 0,31$), $[\text{Co}(\text{L3C})\text{Cl}_2]$ ($\tau = 0,22$) a $[\text{Co}(\text{L3D})\text{Cl}_2]$ ($\tau = 0,10$). Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand se v sérii nijak výrazně nemění, nejkratší jsou vazby s terciárním donorovým atomem

dusíku ($d(\text{Co-N}) = 2,03\text{-}2,06 \text{ \AA}$), delší vazby jsou s chlorido ligandy ($d(\text{Co-Cl}) = 2,22\text{-}2,26 \text{ \AA}$) a nejdelší pak vazby se sekundárními donorovými atomy dusíku ($d(\text{Co-N}) = 2,25\text{-}2,41 \text{ \AA}$). Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie pro $[\text{Co}(\text{L3A})\text{Cl}_2]$ $D = 45,8 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{L3B})\text{Cl}_2]$ $D = 38,4 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{L3C})\text{Cl}_2]$ $D = -43,9 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{L3D})\text{Cl}_2]$ $D = -41,3 \text{ cm}^{-1}$ [25].

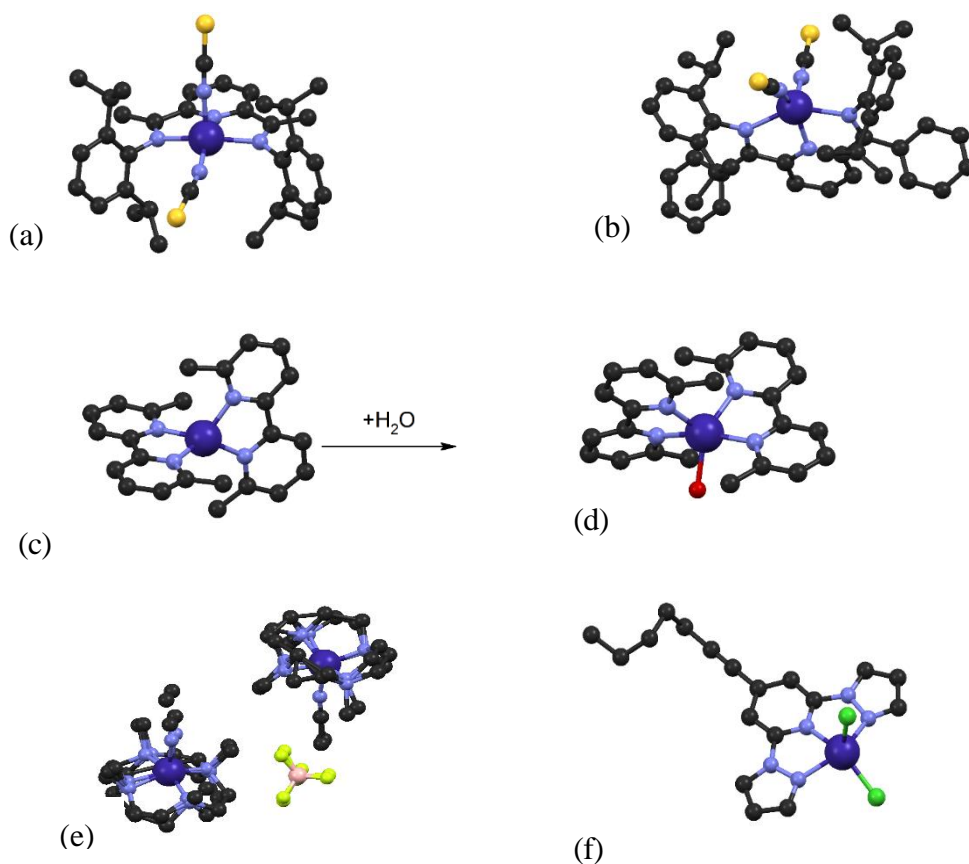
Sloučeniny $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Obrázek 15) a $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (Obrázek 15), (dmbpy = 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin) vykazují zajímavé magnetické a optické změny vlivem koordinace molekuly rozpouštědla, konkrétně vody. Mezi oběma komplexy je znatelný rozdíl ve stabilitě, zatímco první komplex je nestálý na vzduchu, kde absorbuje již vzdušnou vlhkost, druhý komplex je velmi stabilní. Celou změnu doprovází barevný přechod ze sytě červené na oranžovou. Nejpodstatnějšími změnami jsou ale změny koordinačního čísla ze 4 (tetraedr) na 5 (pomezi TBP a SPY, $\tau = 0,49$) a z toho vyplývající změna magnetických vlastností. Obě formy solvatovaná i nesolvatovaná byly strukturně charakterizovány. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand nesolvatovaného komplexu jsou blízké ($d(\text{Co-N}) = 1,98\text{-}2,00 \text{ \AA}$) u solvatovaného komplexu se vazebné vzdálenosti s donorovými atomy dusíku prodloužily oproti nesolvatované podobě ($d(\text{Co-N}) = 2,07\text{-}2,11 \text{ \AA}$), také je zde navíc vazba s donorovým atomem kyslíku ($d(\text{Co-O}) = 2,08 \text{ \AA}$). Zatímco parametr magnetické anizotropie u prvního komplexu je $D = -57 \text{ cm}^{-1}$ a komplex se chová jako SMM, tak druhý hydratovaný se již jako SMM nechová a jeho axiální parametr anizotropie je $D = 27,6 \text{ cm}^{-1}$ [38]

Komplexy $[\text{Co}(12\text{-TMC})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ a $[\text{Co}(12\text{-TMC})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ s ligandem 12-TMC = 1,4,7,10-tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyklododekan, jsou první pentakoordinovanými Co(II) polem indukovaným SIM vykazující zároveň tzv. křížení spinových stavů (SCO). Geometrie jejich koordinačního polyedru je deformovaná SPY ($\tau = 0,23$ Obrázek 14; $\tau = 0,03$). SMM chování bylo potvrzeno magnetickým měřením, ale parametry axiální anizotropie nebyly určeny. [39]

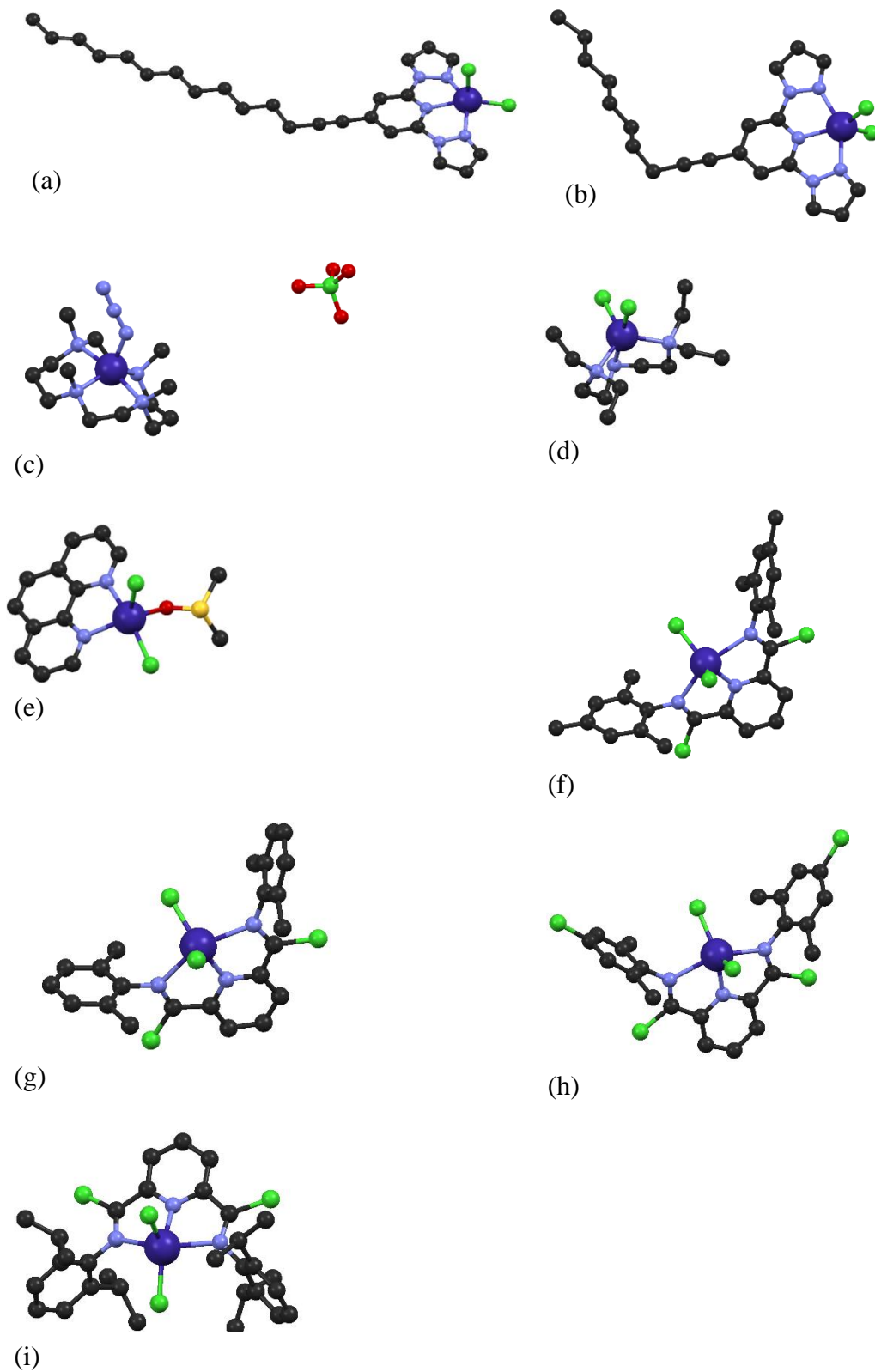
$[\text{Co}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{N}_3]$ ($\tau = 0,45$, Obrázek 15) je dalším z řady pentakoordinovaných komplexů kobaltu. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand dusíkových donorových atomů tetradentárního ligandu jsou delší než vazebná vzdálenost kobalt-ligand donorových atomů dusíku z azido ligandu ($d(\text{Co-N}(\text{Me}_4\text{cyclam})) = 2,2 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-N}(\text{N}_3)) = 2,0 \text{ \AA}$). Tvarem koordinačního polyedru je na pomezí SPY a TBY. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = 46,7 \text{ cm}^{-1}$ a $E/D = 0,21$ a jedná se o polem indukovaný SIM. [40]

Sloučenina $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}_2]$, $\text{Et}_4\text{dien} = 1,1,7,7$ – tetraethyldiethylentriamin, ($\tau = 0,77$, Obrázek 15) byla syntetizována již v 70. letech minulého století, avšak magnetické vlastnosti jsem zkoumal až nedávno v bakalářské práci. Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand jsou menší pro donorové atom dusíku ligandu Et_4dien než pro chloridový ligand ($d(\text{Co-N}) = 2,16\text{-}2,20 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-Cl}) = 2,3\text{-}2,4 \text{ \AA}$). Jak ukazuje parametr τ jedná se o deformovanou TBP geometrii koordinačního polyedru. Molekula má parametr magnetické anizotropie $D = -12,4 \text{ cm}^{-1}$ a jedná se o palem indukovaný SIM. [41][42]

Palem indukovaný SIM je také $[\text{Co}(\text{phen})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$, ($\text{phen} = 1,10'$ -fenanthrolin, $\text{DMSO} = \text{dimethyl sulfoxid}$). Nejkratší vazbou kov-ligand je vazba s donorovým atomem kyslíku ligandu DMSO , delší jsou vazby s donorovými atomy dusíku ligandu phen a nejdlejší jsou vazby s chlorido ligandy ($d(\text{Co-O}) = 2,1 \text{ \AA}$, $d(\text{Co-N}) = 2,1;2,2 \text{ \AA}$, $d(\text{Co-Cl}) = 2,3;2,4 \text{ \AA}$). Experimentálně i teoreticky byla stanovena hodnota parametru $D = -17 \text{ cm}^{-1}$. Tvar koordinačního polyedru je deformovaná TBY ($\tau = 0,76$, Obrázek 15).[43] [44]



Obrázek 14: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[\{\text{ArN}=\text{CMe}\}_2(\text{NPh})\text{Co}](\text{NCS})_2$, (b) $[\{\text{ArN}=\text{CPh}\}_2(\text{NPh})\text{Co}](\text{NCS})_2$, (c) $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, (d) $[\text{Co}(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, (e) $[\text{Co}(\text{12-TMC})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$, (f) $[\text{CoL}^3\text{Cl}_2]$.



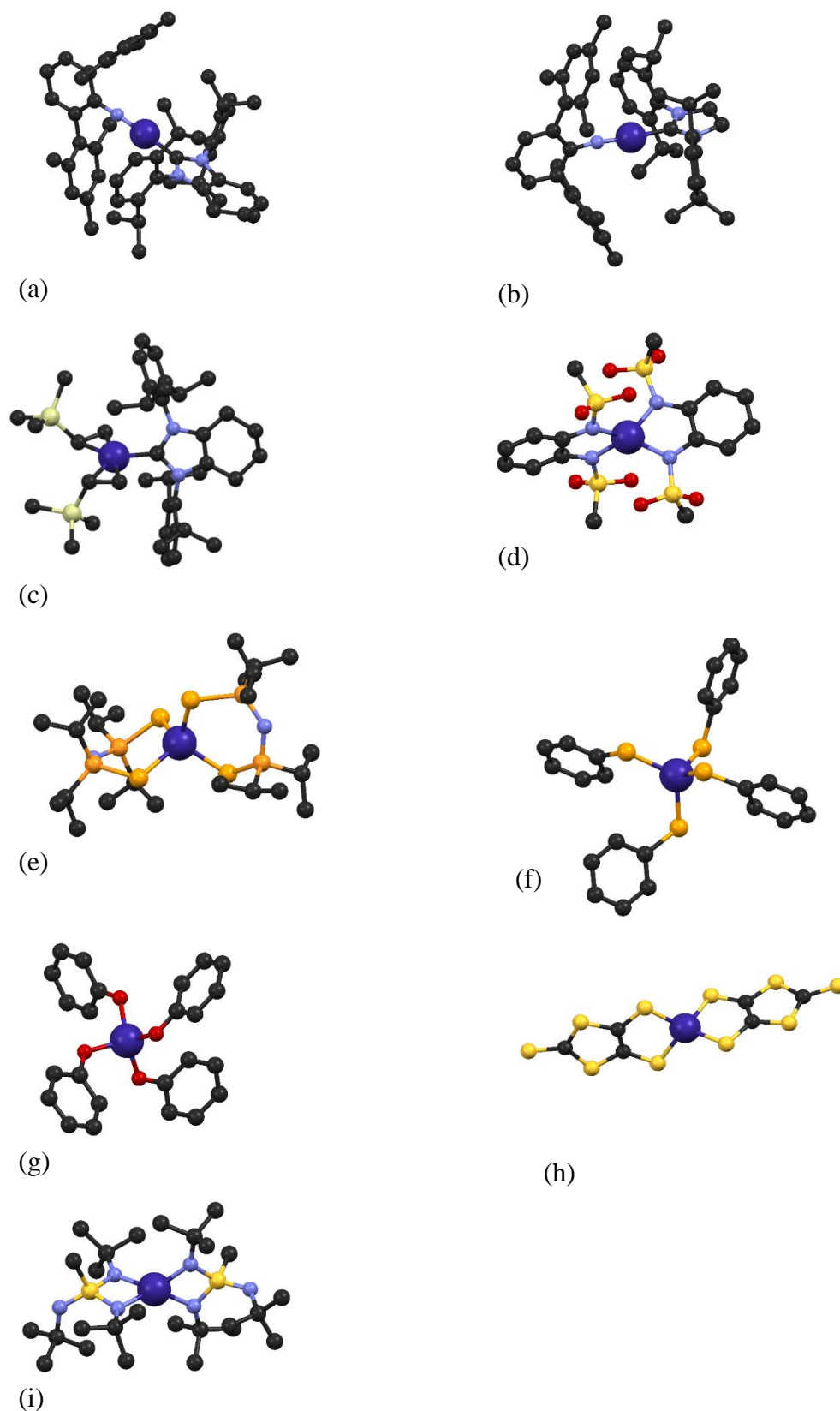
Obrázek 15: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[\text{CoCl}_2\text{LC}^{14}]_2$, (b) $[\text{CoCl}_2\text{LC}^{10}]_2$, (c) $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{N}_3]$, (d) $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}_2]$, (e) $[\text{Co}(\text{phen})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$, (f) $[\text{Co}(\text{L3A})\text{Cl}_2]$, (g) $[\text{Co}(\text{L3B})\text{Cl}_2]$, (h) $[\text{Co}(\text{L3C})\text{Cl}_2]$, (i) $[\text{Co}(\text{L3D})\text{Cl}_2]$.

2.5 SIM Co (II) s jiným koordinačním číslem než 5

Cílem této kapitoly je shrnout nejvýznamnější výsledky na poli jednointových magnetů s koordinačním číslem jiným než 5. Příkladem komplexů s nízkými koordinačními čísly jsou [(IPr)Co(NDmp)], [(cyIPr)Co(NDmp)] a [(sIPr)Co(NDmp)] (NDmp = 2,6-dimetylfenyl) (Obrázek 16). Atomy kobaltu jsou zde koordinované dvěma atomy, u třetí sloučeniny vystupují i interakce dvou dvojných vazeb na atom kobaltu. Délka vazeb kobalt-ligand v komplexů [(sIPr)Co(NDmp)] a [(IPr)Co(NDmp)] je nezvykle delší pro donorový atom uhlíku než pro donorový atom dusíku ($d(\text{Co-N}) = 1,67\text{-}1,68 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-C}) = 1,95\text{-}1,91 \text{ \AA}$). U třetí sloučeniny [(cyIPr)Co(NDmp)] je podobná vazebná vzdálenost pro uhlíkový donorový atom i pro donorové dvojně vazby ($d(\text{Co-C}) = 1,95 \text{ \AA}$; $d(\text{Co-(et)}) = 2,01\text{-}2,04 \text{ \AA}$). Jedná se o jednomolekulové magnety v nulovém vnějším magnetickém poli a v době objevu šlo také o komplexy s rekordní výškou energetické bariéry u SIM založených na přechodných kovech 413 cm^{-1} . [45]

Tetradentátní komplex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_2)_2]$, $\text{H}_2\text{L} = 1,2\text{-bis(methansulfonamido)benzen}$, je zajímavý svou vysokou hodnotou axiální parametru $D = -115 \text{ cm}^{-1}$ a vysokou energetickou bariérou $U_{\text{eff}} = 118 \text{ cm}^{-1}$ (Obrázek 16). Vazebné vzdálenosti kobalt-ligand pro donorové atomy dusíku jsou velice podobné ($d(\text{Co-N}) = 1,99\text{-}2,01 \text{ \AA}$), nekoordinované atomy kyslíku z ligandu L jsou vzdáleny od kobaltu průměrně $3,10 \text{ \AA}$. [46]

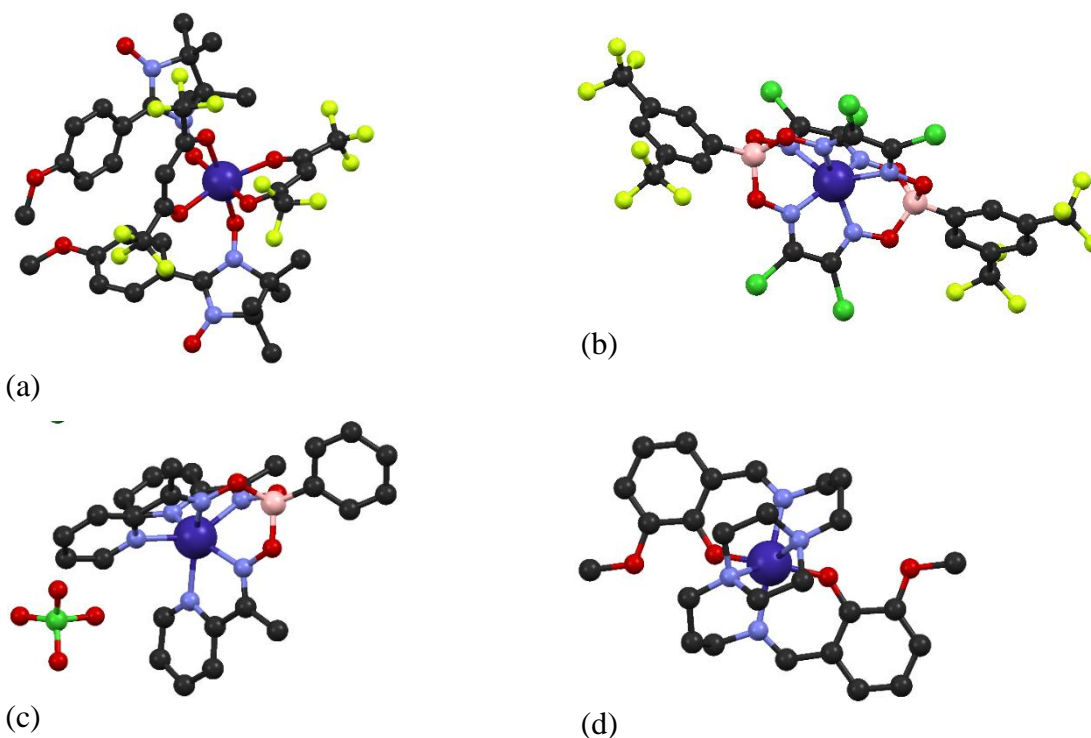
Tetrakoordinovaným molekulovým magnetem v nulovém vnějším poli je $[\text{Co}\{\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{}^i\text{Pr}_2\}_2]$ s parametrem $D = -30,4 \text{ cm}^{-1}$, tvarem koordinačního polyedru se jedná o tetraedr [47]. Podobným komplexem je pak $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ také se jedná o SMM v nulovém vnějším magnetickém poli s parametrem $D = -74 \text{ cm}^{-1}$. [48] Komplexy obdobného složení $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{OPh})_4](\text{CH}_3\text{CN})$ byly připraveny později s parametrem $D = -23,8 \text{ cm}^{-1}$ a tvarem koordinačního polyedru je tetraedr (Obrázek 16) a $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SePh})_4]$ s parametrem $D = -83 \text{ cm}^{-1}$ a tvarem koordinačního polyedru je tetraedr (Obrázek 16). V této sérii je pozorovatelný nárůst parametru D se záměnou donorových atomů ze skupiny chalkogenů směrem dolů skupinou k těžším atomům. [49] Dalším z řady tetrakoordinovaných magnetů v nulovém poli je $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$, $\text{C}_3\text{S}_5^{2-} = 4,5\text{-dimerkpto-1,3-dithiol-2-thion dianion}$, s obrovským parametrem $D = -161,4 \text{ cm}^{-1}$ a tvarem koordinačního polyedru je deformovaný tetraedr. [50] Posledním příkladem tetrakoordinovaného SMM s centrálním atomem Co v nulovém poli je $[\text{Co}\{(\text{NtBu})_3\text{SMe}\}_2]$ s parametrem $D = -58 \text{ cm}^{-1}$ a tvarem koordinačního polyedru je tetraedr na pomezí s Seesaw (houpačka). [51]



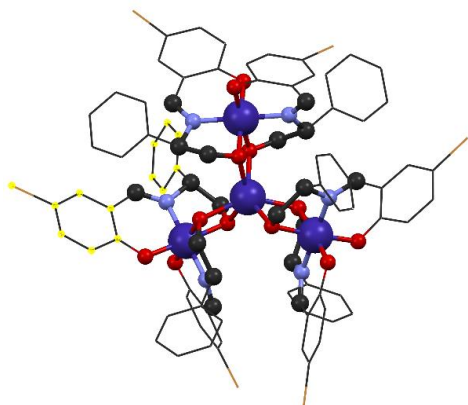
Obrázek 16: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[(IPr)CoNDmp]$, (b) $[(sIPr)CoNDmp]$, (c) $[(cyIPr)CoNDmp]$, (d) $(HNEt_3)_2[Co(L_2)_2]$, (e) $[Co\{^iPr_2P(Se)NP(Se)^jPr_2\}_2]$, (f) $(Ph_4P)_2[Co(SePh)_4]$, (g) $(Ph_4P)_2[Co(OPh)_4](CH_3CN)$, (h) $(Ph_4P)_2[Co(C_3S_5)_2]$, (i) $[Co\{(NtBu)_3SMe\}_2]$

Zástupcem hexakoordinovaných molekulových magnetů v nulovém vnějším poli Co(II) jsou prismatické sloučeniny. Komplex $[Co(tff)L]$, tff = bis(trifluoromethyl)fenyl, L =

(1*Z*,2*Z*)-*N,N'*-dihydroxyethanbis(imidoyl) dichlorid, publikovaná v roce 2015 vykazovala největší energetickou bariéru u SMM Co(II), $D = -82 \text{ cm}^{-1}$ (Obrázek 17) [52]. V návaznosti na to byla publikována sloučenina $[\text{Co}(\text{AcPyOx})_3\text{BC}_6\text{H}_5]\text{ClO}_4$, AcPyOx = acetylpyridinoxim, opět s geometrií trigonální prisky, hodnota jejího axiálního parametru magnetické anizotropie je $D = -78 \text{ cm}^{-1}$ (Obrázek 17). [53] Hexakoordinovaný vícejaderný komplex kombinující jeden centrální atom kobaltu v oxidačním stupni 2 a tři diamagnetické centrální atomy kobaltu v oxidačním stupni 3 $\{(\text{HNEt}_3) [\text{Co}(\text{II})\text{Co}(\text{III})_3\text{L}_6]\}$, L = R-4-bromo-2-((2-hydroxy-1-fenylethylimino)methyl)fenol, vykazuje vlastnosti SMM v nulovém vnějším magnetickém poli s parametrem $D = -107 \text{ cm}^{-1}$. [54] (Obrázek 18) Trigonálně prismatický komplex $[\text{Co}(\text{L})]$, L = 6,6'-((1*Z*)-((piperazin-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(azanylyliden))bis(methanylyliden))bis(2-methoxyfenol), vykazuje zápornou hodnotu magnetické anizotropie $D = -41 \text{ cm}^{-1}$. [55] (Obrázek 17)



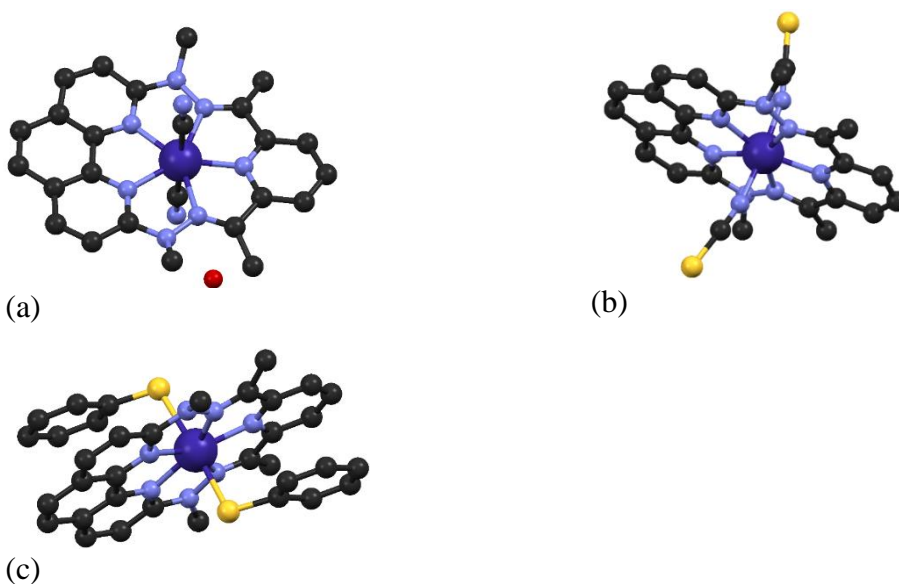
Obrázek 17: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{tff})\text{L}]$, (c) $[\text{Co}(\text{AcPyOx})_3\text{BC}_6\text{H}_5]\text{ClO}_4$, (d) $[\text{Co}(\text{L})]$



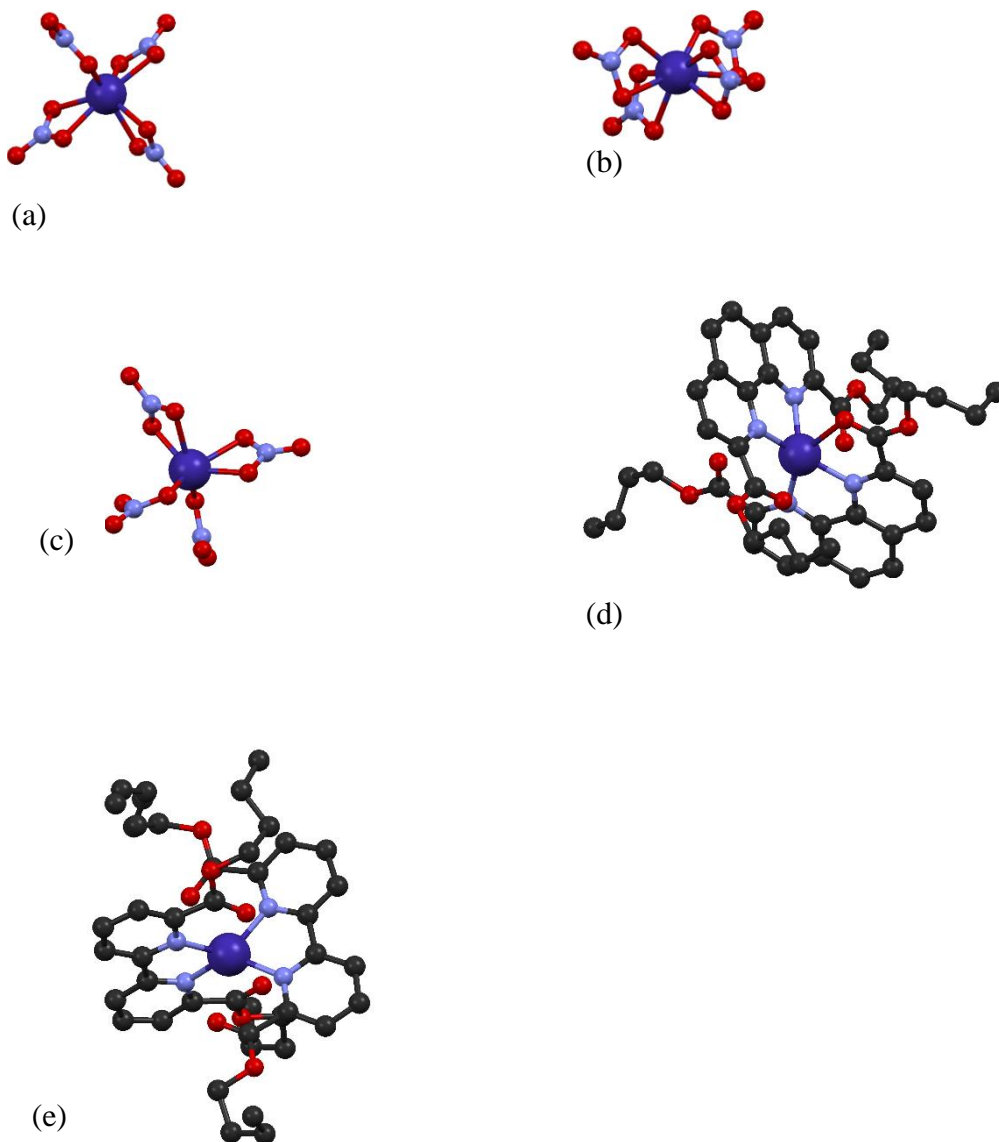
Obrázek 18: Molekulová struktura komplexní částice sloučeniny $\{(HNEt_3)[Co(II)Co(III)_3L_6]\}$

Zástupci heptakoordinovaných SMM Co(II) nabývají kladných hodnot parametru D a proto pozorujeme jen polem indukovanou pomalou relaxaci magnetizace. Parametry D jsou poměrně velké $D = 20-40 \text{ cm}^{-1}$. (Obrázek 19) [56]

Vyšších koordinačních čísel, jako je 8, dosahují často komplexy s méně objemnými ligandy jako třeba $(PPh_4)_2[Co(NO_3)_4] \cdot CH_2Cl$, $(MePh_3P)_2[Co(NO_3)_4]$ a $(AsPh_4)_2[Co(NO_3)_4]$. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = 12,3 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 3,6 \text{ cm}^{-1}$, $D = 23,2 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 0,6 \text{ cm}^{-1}$, $D = 7,9 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 1,9 \text{ cm}^{-1}$. Jedná se o polem indukované SIM (Obrázek 20) [57]. Koordinační číslo 8 mají také SIM komplexy, $[Co(L^2)_2](ClO_4)_2$, $[Co(L^4)_2](ClO_4)_2$, kde $L^2 = 2,9$ -dialkylkarboxylát-1,10-fenanthrolin, $L^4 = 6,6'$ -dialkylkarboxylát-2,2'-bipyridin. Z magnetických měření byly stanoveny parametry magnetické anizotropie $D = -40,5 \text{ cm}^{-1}$ a $D = -15,8 \text{ cm}^{-1}$. [58]



Obrázek 19: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $[Co(tdmmb)(CN)_2] \cdot 2H_2O$, (b) $[Co(tdmmb)(NCS)_2]$, (c) $[Co(tdmmb)(SPh)_2]$,



Obrázek 20: Molekulové struktury komplexních částic sloučenin: (a) $(\text{MePh}_3\text{P})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$, (b) $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$, (c) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, (d) $[\text{Co}(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$, (e) $[\text{Co}(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2$

2.6 Instrumentace

2.6.1 SQUID

Název je zkratka pro anglický název **S**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice, česky supravodivé kvantové interferenční zařízení. Ve skutečnosti se jedná pouze o součást magnetometru. Toto zařízení je velmi citlivé a je schopné měřit i velmi malé magnetické pole. Tyto magnetické pole pochází od vzorku pohybujícího se v cívce, takto dochází ke generování polí, které SQUID zpracovává. Klíčovou součástí jsou supravodivé smyčky obsahující Josephsonovy spoje. Jedná se o dva supravodiče oddělené tenkým izolantem. Jde o tzv. Cooperův pár elektronů – pár elektronů s opačným spinem. Tyto elektrony jsou pak

schopny procházet izolantem díky tunelování. V přítomnosti magnetického pole dojde k tvorbě stínícího proudu, který vytváří magnetické pole působící proti tomu aplikovanému. Proud procházející smyčkou je pak snížený o stínící proud. Jakmile je dosaženo hodnot kritického proudu, přestane být supravodič vodivý a vytváří se napětí. Stínící proud bude měnit směr toku a bude oscilovat s překročením použitého pole.

DC mód detekce je založen na pohybu vzorku v cívkách. Takto je indukován stejnosměrný proud. Takto indukovaný proud je úměrný magnetickému momentu vzorku. Měření takto malých proudů není přesné, a proto se měří spíše napětí.

AC mód využívá aplikace střídavého proudu na cívky, a tak vytvářejícího se oscilujícího magnetického pole. Účinkem tohoto vzniká ve vzorku magnetický moment se stejnou frekvencí, ale jinou fází. Opět se ze stejných důvodů měří napětí.

RSO mód využívá faktu, že vycentrovaný vzorek v zařízení provádí ještě drobné oscilace, kterou jsou zaznamenány. Jedná se o nejpřesnější mód měření. [3]

2.6.2 EPR

EPR (Elektronová paramagnetická rezonance) je metoda využívaná ke studiu látek s nepárovými elektrony. Tedy jedná se o metodu vhodnou pro studium komplexních sloučenin nebo organických radikálů. Vzorek zkoumané látky je umístěn do magnetického pole o různé síle. Následně je vzorek ozařován zářením o frekvenci odpovídající rozdělení populovaných hladin v magnetickém poli. Rozdíl hladin je popsán vztahem (15).

$$E = \mu_B g S B \quad (15)$$

$$h\nu = E \quad (16)$$

Jakmile je použita odpovídající frekvence dojde k rezonanci a může docházet k excitaci mezi hladinami (16). Pro sloučeniny s centrálními atomy kovů s velkými energetickými rozdíly mezi hladinami je nutné použít na pozorování přechodu velkých frekvencí (THz) a velkých polí (nad 15 T). Taková zařízení často nejsou komerčně k dostání a nazývají se HF-HF-EPR (vysokopolová a vysokofrekvenční EPR z angličtiny High field-high frequency EPR). [59]

2.6.3 Rentgenová difrakce na monokrystalu a práškových materiálech

Při stanovení struktury látky se využívá monochromatického svazku rentgenova záření dopadajícího na monokrystal. Vlivem různé elektronové hustoty dochází za splnění difrakčních podmínek (Braggova rovnice, Ewaldova koule) k difrakci záření (17).

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (17)$$

Difrakční body pak vytvářejí difrakční diagram, z něhož je následnou úpravou získána trojrozměrná schéma elektronové hustoty měřené látky. Tato metoda nám poskytne kompletní informaci o vazebných vzdálenostech a úhlech v molekule. Nevýhodou metody je nezbytnost použití monokrystalu. Měřit můžeme jak malé anorganické molekuly, tak i velké biomolekuly [60].

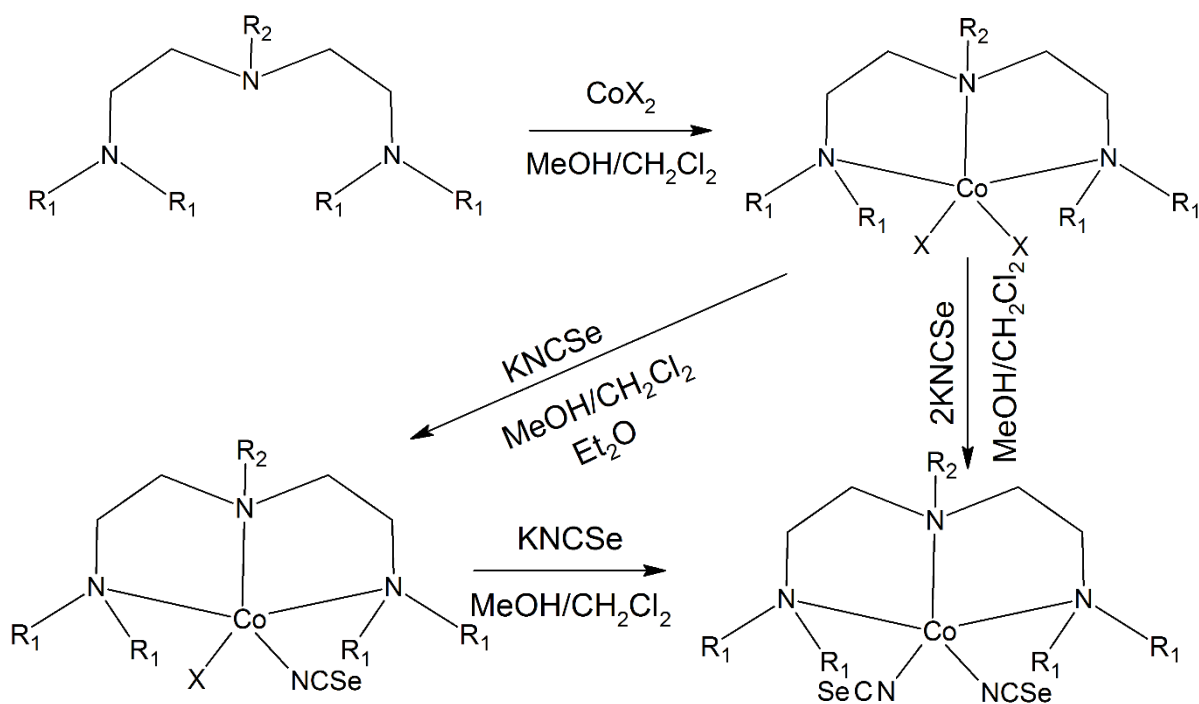
Metoda měření práškových materiálů využívá stejného záření, ovšem difrakce probíhá na řadě mikrokystalů z nichž je prášek složen. Orientace mikrokystalů je náhodná, a tak vždy nějaká část splňuje difrakční podmínku a vzorek nemusí rotovat. Tato metoda většinou není používána pro určení trojrozměrného modelu molekuly, ale spíše pro charakterizaci struktury anebo fází. Výsledkem je graf, kde vystupuje úhel θ což je úhel mezi zdrojem záření, vzorkem a detektorem nejčastěji v Bragg-Brentanově uspořádání. [61]

3 Experimentální část

3.1 Syntéza a charakterizace sloučenin s ligandem Et₄dien

V bakalářské práci byly připraveny a magneticky charakterizovány tři komplexní sloučeniny s ligandem Et₄dien a to [Co(Et₄dien)(Cl)₂], [Co(Et₄dien)(Br)₂] a [Co(Et₄dien)(NCS)Cl]. Všechny tři se chovají jako polem indukované jednomolekulové magnety, a proto byly v této práci připraveny další komplexní sloučeniny podobného typu.

Prvním krokem syntézy byla příprava dihalogenido komplexů z halogenidu kobaltnatého (3 mmol) a ligandu Et₄dien (3 mmol) v methanolu (30 ml), které byly využity jako prekurzory a u nich byl následně substituován jeden halogenido ligand za pseudohalogenido reakcí s draselnou či amonnou solí příslušného pseudohalogenidu (3 mmol). Podobně byl substituován i druhý halogenido ligand za další pseudohalogenido. Pro



Obrázek 21: Schématické znázornění syntézy komplexních sloučenin s ligandy Et₄dien (R₁ = CH₃CH₂, R₂ = H) a Mesdien (R₁ a R₂ = CH₃) klasickým způsobem syntézy (A) a námi modifikovaným způsobem (B). Pro ilustraci byl vybrán ligand NCSe⁻.

získání komplexu s koordinovaným jedním halogenido a jedním pseudohalogenido ligandem bylo nezbytné provádět krystalizace pomalou difuzí diethyletheru. [42] (Obrázek 20).

Nepodařilo se připravit komplexní sloučeniny obsahující jodido a fluorido ligandy a také se nepodařilo připravit komplexy o složení $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{X})(\text{N-R})]$, kde $\text{X} = \text{Cl}^-$ a Br^- a $\text{R} = \text{CO}, \text{N}_2$, s jiným pseudohalogenidovým ligandem než NCSe^- a NCS^- .

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCS})_2]$: dále **1a**, vypočítané složení pro $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CoN}_5\text{S}_2$, $M_r = 390,48$; C: 42,45; H: 7,95; N: 15,23; experimentální data: C: 42,60; H: 8,70; N: 15,55.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCSe})_2]$: dále **1b**, vypočítané složení pro $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CoN}_5\text{Se}_2$, $M_r = 484,27$; C: 30,92; H: 5,37; N: 12,88; experimentální data: C: 30,76; H: 5,56; N: 12,67.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCO})_2]$: dále **1c**, vypočítané složení pro $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CoN}_5\text{O}_2$, $M_r = 358,35$; C: 46,92; H: 8,16; N: 19,54; experimentální data: C: 46,54; H: 7,9; N: 19,21.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCSe})\text{Cl}]$: dále **1d**, vypočítané složení pro $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{ClCoN}_4\text{Se}$, $M_r = 414,74$; C: 37,65; H: 7,05; N: 13,51; experimentální data: C: 37,52; H: 7,32; N: 13,29.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{N}_3)_2]$: dále **1e**, vypočítané složení pro $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{CoN}_9$, $M_r = 358,35$; C: 40,22; H: 8,16; N: 35,18; experimentální data: C: 39,95; H: 8,02; N: 34,91.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCS})\text{Br}]$: dále **1f**, vypočítané složení pro $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BrCoN}_4\text{S}$, $M_r = 412,30$; C: 37,87; H: 7,09; N: 13,59; experimentální data: C: 38,08; H: 7,95; N: 13,74.

$[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCSe})\text{Br}]$: dále **1g**, vypočítané složení pro $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BrCoN}_4\text{Se}$, $M_r = 459,20$; C: 33,35; H: 6,46; N: 11,97; experimentální data: C: 33,26; H: 6,81; N: 11,81.

3.2 Syntéza a charakterizace sloučenin s ligandem Me_5dien

Ligand Me_5dien je strukturně podobný ligandu Et_4dien . Liší se substitucí v polohách 1,4 (na místo CH_3CH_2- je zde $-\text{CH}_3$) a 7 (na místo H- je zde CH_3).

Komplexní sloučeniny byly připraveny obdobou syntézy s ligandem Et_4dien a to přípravou dihalogenidových komplexů reakcí halogenidu kobaltnatého (3 mmol) v methanolu (30 ml) s ligandem Me_5dien (3 mmol), u kterých byl substituován jeden halogenidový ligand za pseudohalogenidový reakcí s draselnou či amonnou solí příslušného pseudohalogenidu v dichlormethanu (30 ml). Obdobně byl substituován i druhý halogenidový ligand za další pseudohalogenidový ligand. Pro získání komplexu s koordinovaným jedním halogenido a jedním pseudohalogenido ligandem bylo nezbytné provádět krystalizace pomalou difuzí diethyletheru (Obrázek 21).

Nepodařilo se připravit komplexní sloučeniny obsahující jodido a fluorido ligandy a také se nepodařilo připravit komplexy o složení $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{X})(\text{N-R})]$, kde $\text{X} = \text{Cl}^-$ a Br^- a $\text{R} = \text{CO}$, N_2 , CS s jiným pseudohalogenidovým ligandem než NCSe^- .

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{Cl}_2]$: dále **2a**, vypočítané složení pro $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$, $M_r = 303,14$; C: 35,66; H: 7,65; N: 13,86; experimentální data: C: 36,14; H: 8,54; N: 13,79.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{Br}_2]$: dále **2b**, vypočítané složení pro $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{CoN}_3$, $M_r = 392,04$; C: 27,57; H: 5,91; N: 10,72; experimentální data: C: 27,52; H: 6,52; N: 10,45.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{NCS})_2]$: dále **2c**, vypočítané složení pro $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CoN}_5\text{S}_2$, $M_r = 348,40$; C: 33,61; H: 5,90; N: 17,81; experimentální data: C: 33,46; H: 6,48; N: 17,43.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{NCO})_2]$: dále **2d**, vypočítané složení pro $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CoN}_5\text{O}_2$, $M_r = 316,27$; C: 40,78; H: 7,52; N: 21,23; experimentální data: C: 40,34; H: 8,09; N: 21,64.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{NCSe})_2]$: dále **2e**, vypočítané složení pro $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CoN}_5\text{Se}_2$, $M_r = 442,19$; C: 27,56; H: 4,84; N: 14,61; experimentální data: C: 27,93; H: 5,01; N: 14,69.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{NCSe})\text{Cl}]$: dále **2f**, vypočítané složení pro $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ClCoN}_4\text{Se}$, $M_r = 372,66$; C: 31,32; H: 6,36; N: 14,61; experimentální data: C: 31,76; H: 6,86; N: 14,86.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{NCSe})\text{Br}]$: dále **2g**, vypočítané složení pro $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{BrCoN}_4\text{Se}$, $M_r = 417,11$; C: 28,79; H: 5,56; N: 13,43; experimentální data: C: 29,36; H: 5,90; N: 13,78.

$[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{N}_3)_2]$: dále **2h**, vypočítané složení pro $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{CoN}_9$, $M_r = 316,27$; C: 34,18; H: 7,33; N: 39,86; experimentální data: C: 33,95; H: 7,11; N: 39,54.

3.3 Syntéza a charakterizace s sloučenin s ligandem trenb

Syntézy komplexů s ligandem trenb byly připraveny obdobou syntézy původního ligandu uvedené v bakalářské práci. [42] Syntéza komplexních sloučenin typu $[\text{Co}(\text{trenb})\text{X}]\text{X}'$, kde $\text{X} =$ monodentátní halogenidový ligand, $\text{X}' =$ nekoordinovaný halogenidový anion, probíhala smícháním ligandu trenb (3 mmol) s halogenidem kobaltnatým CoX_2 (1,5 mmol) a halogenidem kobaltnatým CoX_2' v methanolu (10 ml). Krystaly byly získány pomalou difuzí diethyletheru.

$[\text{Co}(\text{trenb})\text{Cl}]\text{Br}$: dále **3a**, vypočítané složení pro $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BrClCoN}_4$, $M_r = 590,91$; C: 54,88; H: 6,14; N: 9,48; experimentální data: C: 54,53; H: 6,25; N: 9,23.

[Co(trenb)Br]I : dále **3b**, vypočítané složení pro $C_{27}H_{36}BrCoIN_4$, $Mr = 683,35$; C: 47,53; H: 5,32; N: 8,21; experimentální data: C: 47,80; H: 5,60; N: 7,90.

[Co(trenb)Cl]I : dále **3c**, vypočítané složení pro $C_{27}H_{36}ClCoIN_4$, $Mr = 637,90$; C: 49,90; H: 6,17; N: 8,17; experimentální data: C: 49,58; H: 5,75; N: 7,90.

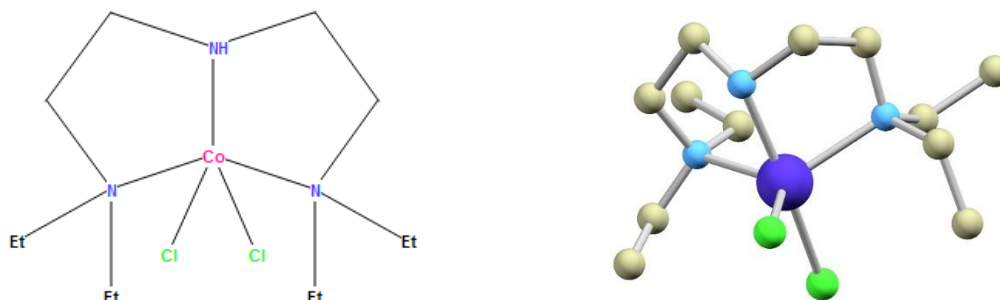
[Co(trenb)I]I : dále **3d**, vypočítané složení pro $C_{27}H_{36}CoI_2N_4$, $Mr = 730,35$; C: 44,46; H: 4,98; N: 7,68; experimentální data: C: 45,00; H: 5,40; N: 7,46

4 Diskuze a výsledky

4.1 Typy ligandů

V této diplomové práci byly použity pro syntézu pentakoordinovaných komplexů Co(II) tři různé ligandy s různým sterickým uspořádáním.

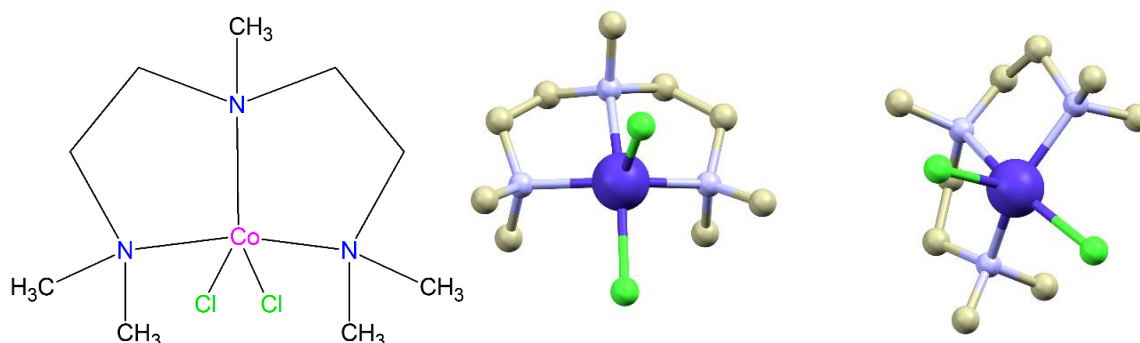
4.1.1 1,1,7,7 – tetraethyldiethylentriaminem



Obrázek 22: Strukturální vzorec molekuly $[Co(Et_4dien)Cl_2]$ (vlevo) a zobrazení její molekulové struktury (vpravo) [41]

První syntézy komplexních sloučenin s ligandem 1,1,7,7 – tetraethyldiethylentriaminem (Et_4dien) již byly provedeny v předcházející bakalářské práci [42]. První publikovanou byla molekula $[Co(Et_4dien)Cl_2]$ (Obrázek 22, $\tau = 0,78$), ovšem bez studia magnetických vlastností [41]. Jedná se tridentátní N-donorový ligand odvozený od alifatického aminu. Ligand byl vybrán, protože umožňuje vznik pentakoordinace u komplexů kobaltu.

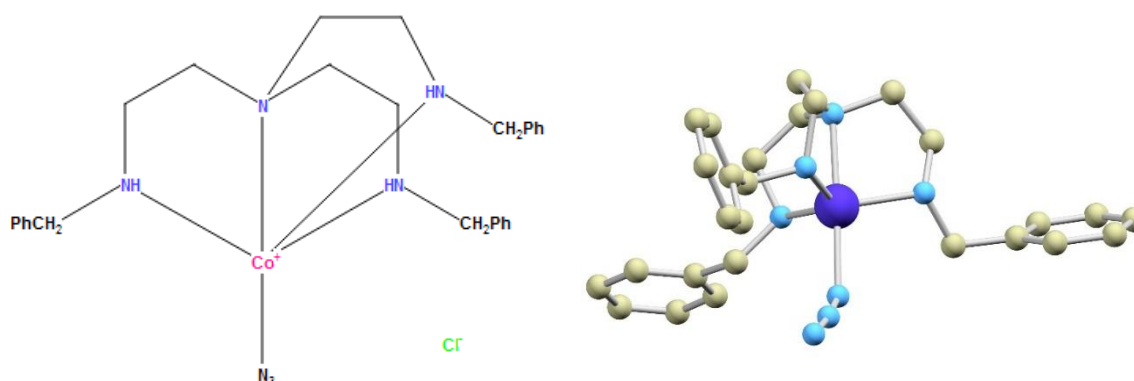
4.1.2 1,1,4,7,7 - pentamethyldiethylentriaminem



Obrázek 23: Strukturální vzorec molekuly $[Co(Me_5dien)Cl_2]$ (vlevo) a zobrazení její molekulové struktury (uprostřed a vpravo) [62]

Sloučenina 1,1,4,7,7 – pentamethyldiethylentriamin (Me_5dien) může vystupovat jako tridentátní N-donorový ligand. Odlišná substituce má za následek změnu tvaru koordinačního polyedru připravených komplexních sloučenin. Zatímco sloučeniny s ligandem Et_4dien mají geometrii blízkou TBY, sloučenina $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{Cl}_2]$ s ligandem Me_5dien má tvar koordinačního polyedru na pomezí SPY a TBY (Obrázek 23, $\tau = 0,45; 0,44$). [62]

4.1.3 Tris((benzylamino)ethyl)aminem



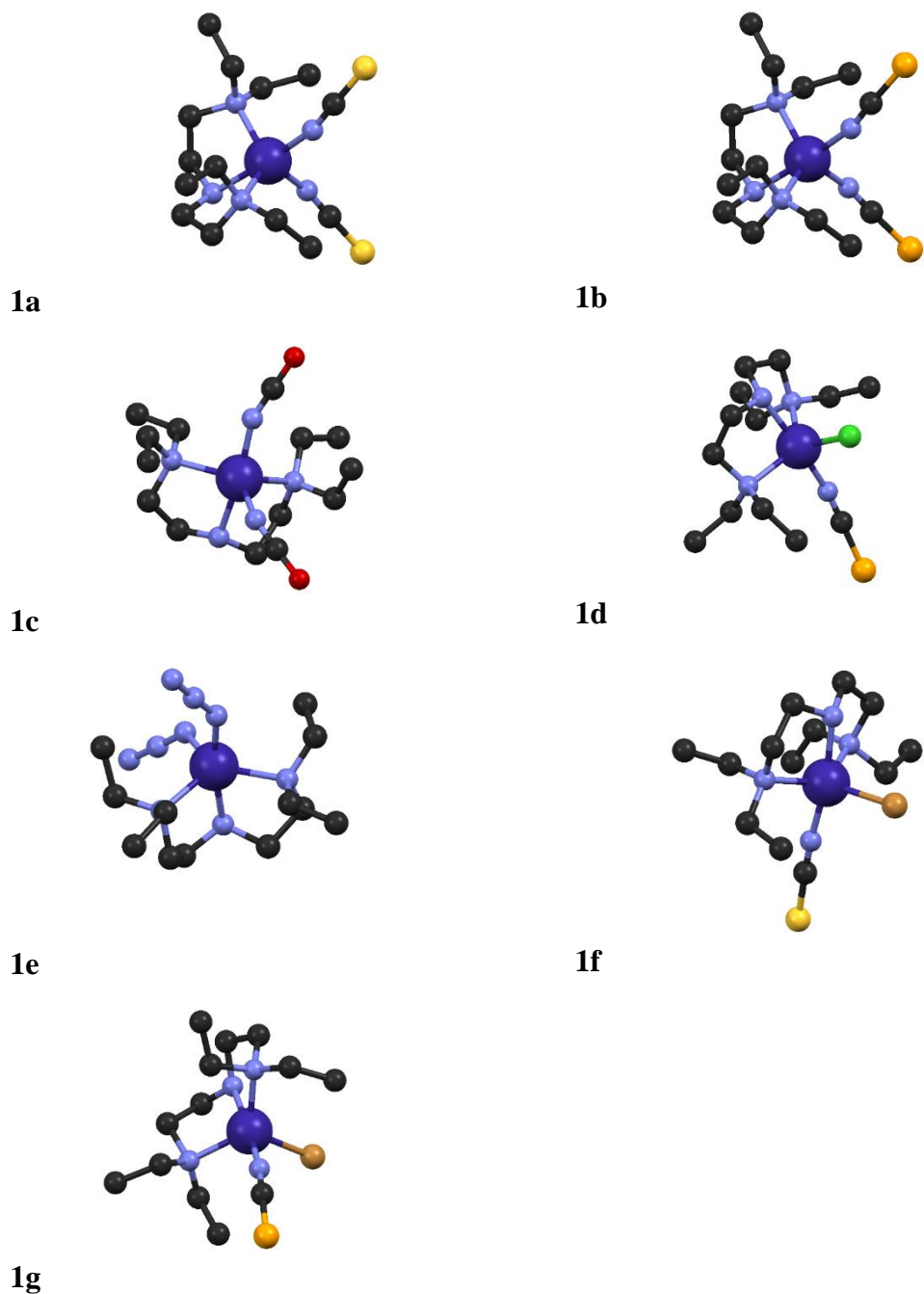
Obrázek 24: : Strukturální vzorec molekuly $[\text{Co}(\text{trenb})(\text{N}_3)]\text{Cl}$ (vlevo) a zobrazení její molekulové struktury (vpravo)

Tris((benzylamino)ethyl)amin (trenb) je tetradentátní N-donorový ligand tripodálního typu. První komplex s tímto ligandem $[\text{Co}(\text{trenb})(\text{N}_3)_2]$ (Obrázek 24, $\tau = 0,97$) byl již dříve publikován, nebyly ovšem studovány jeho magnetické vlastnosti [63]. Syntézy většího počtu komplexních sloučenin s tímto ligandem byly provedeny v bakalářské práci [42]. V této diplomové práci bylo provedeno několik dalších syntéz komplexních sloučenin s trenb.

Krystalová struktura sloučenin s tímto ligandem je stabilizována vodíkovými můstky mezi sekundárními amino skupinami ligandu a chloridovými anionty.

4.2 Krystalová struktura

4.2.1 Sloučeniny s ligandem Et₄dien a Me₅dien



Obrázek 25: Molekulové struktury komplexních částic připravených sloučenin: **1a** [Co(Et₄dien)(NCS)₂], **1b** [Co(Et₄dien)(NCSe)₂], **1c** [Co(Et₄dien)(NCO)₂], **1d** [Co(Et₄dien)(NCSe)Cl], **1e** [Co(Et₄dien)(N₃)₂], **1f** [Co(Et₄dien)(NCS)Br], **1g** [Co(Et₄dien)(NCSe)Br]. Černě jsou znázorněny atomy uhlíku, modře dusíku, fialově kobaltu, žlutě síry, oranžově selenu, červeně kyslíku, zeleně chloru a hnědě bromu.

Krystalová struktura byla pomocí monokrystalové RTG analýzy určena pro následující sloučeniny: **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f** a **1g**. Koordinační sloučeniny obsahují tridentátně vázaný ligand Et₄dien a dva monodentátně vázané halogenido nebo pseudohalogenido ligandy.

Tabulka 1: Tabulka shrnující pro sloučeniny **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f**, **1g** dva největší úhly ($L-M-L$), parametr τ a klasifikaci tvaru koordinačního polyedru na základě topologické analýzy provedené programem SHAPE.

Komplex	α [$^\circ$]	β [$^\circ$]	τ	Koordinační polyedr
[Co(Et ₄ dien)Cl ₂]	173,4	126,8	0,78	TBY
[Co(Et ₄ dien)Br ₂]	173,0(8)	126,9(8)	0,77	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Cl]	173,2	124,7	0,81	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCS) ₂](1a)	171,2(1)	124,5(1)	0,78	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCSe) ₂](1b)	171,6(1)	126,2(1)	0,76	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCO) ₂](1c)	170,6(1)	125,4(1)	0,75	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCSe)Cl](1d)	172,0(2)	124,5(1)	0,79	TBY
[Co(Et ₄ dien)(N ₃) ₂](1e)	169,4(8)	126,3(8)	0,72	TBY
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Br](1f)	170,7(2)	132,1(2)	0,64	TBY, blízká SPY
[Co(Et ₄ dien)(NCSe)Br](1g)	172,4(2)	124,8(2)	0,79	TBY

Sloučeniny [Co(Et₄dien)Cl₂], [Co(Et₄dien)Br₂] a [Co(Et₄dien)(NCS)Cl] již byly studovány v bakalářské práci předcházející této diplomové. Jsou zde uvedeny jejich úhly v chromoforu, parametry τ a tvary koordinačních polyedrů (Tabulka 1), stejně jako vazebné vzdálenosti Co-L (Tabulka 2) a také magnetické vlastnosti (Tabulka 7) pro porovnání se sloučeninami studovanými v této práci.

Atomy dusíku ligandu Et₄dien v poloze 1 a 7 byly pracovníčně označeny N1 a N3 a atom dusíku v poloze 4 N2. Největší úhel v koordinačním polyedru je označen jako α a druhý největší β .

Ze získaných vazebných vzdáleností (Tabulka 2) je zřejmé že nejkratší vazebné vzdálenosti kobalt-ligand (Co-L) se nacházejí mezi kobaltem a dusíkem pseudohalogenidového ligandu (N_L) a tyto se nijak výrazně nemění se změnou ligandu ($d(\text{Co-N}) = 1,993(3)\text{--}2,037(3)$ Å). Delší vazby jsou mezi kobaltem a dusíkovými atomy ligandu Et₄dien. Lze zde pozorovat větší variabilitu vazebných vzdáleností ($d(\text{Co-N}) =$

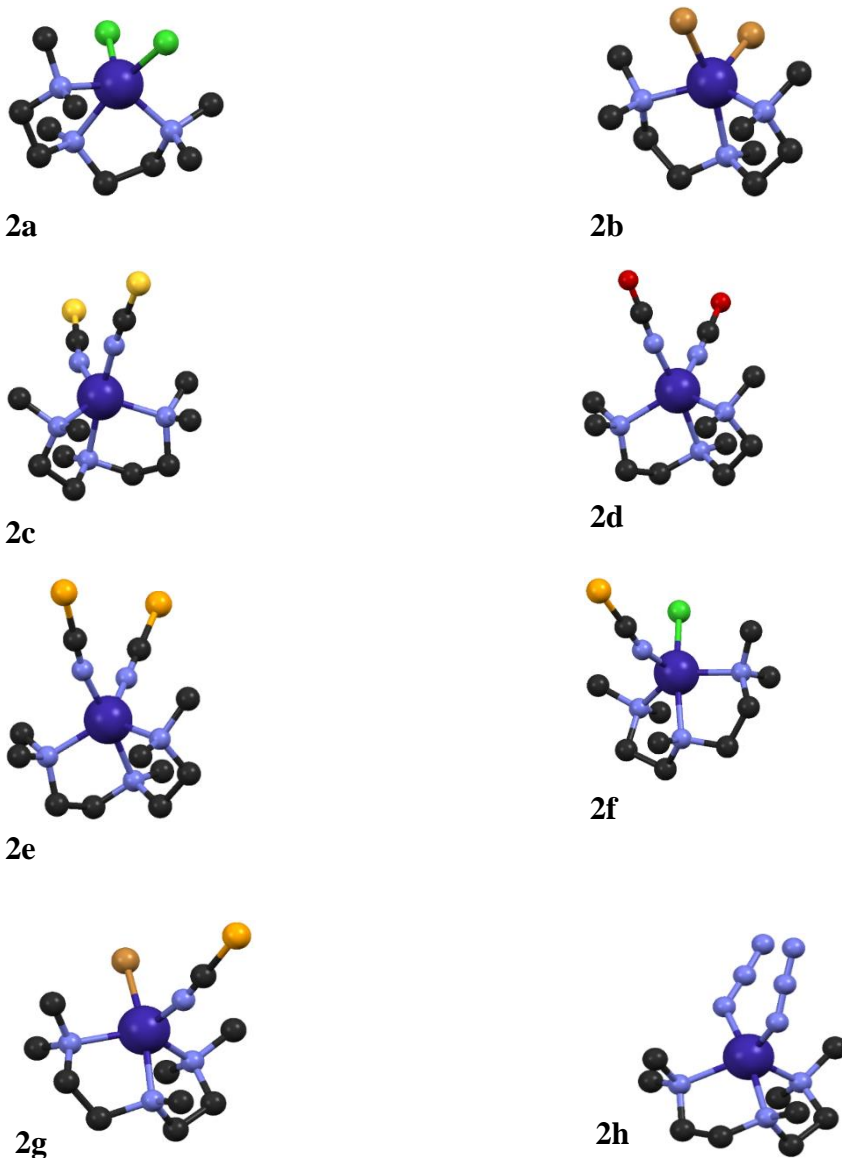
2,150(3)-2,216(3) Å) než u vazeb typu Co-N_L. Nejdelší Co-L vazby tvoří halogenidové ligandy (X, X = Cl⁻, Br⁻) ($d(\text{Co-X}) = 2,230\text{-}2,490(1)$).

Tabulka 2: Tabulka shrnující vazebné vzdálenosti kov-ligand v chromoforu sloučenin **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f**, **1g**. Všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

Komplex	N1	N2	N3	X/N _L	X/N _L
[Co(Et ₄ dien)Cl ₂]	2,190	2,165	2,207	2,356	2,320
[Co(Et ₄ dien)Br ₂]	2,197(3)	2,120(3)	2,220(4)	2,466(2)	2,431(1)
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Cl]	2,170	2,168	2,172	2,013	2,333
[Co(Et ₄ dien)(NCS) ₂](1a)	2,150(3)	2,150(3)	2,164(3)	2,010(3)	2,016(3)
[Co(Et ₄ dien)(NCSe) ₂](1b)	2,152(3)	2,188(3)	2,169(3)	2,032(3)	2,037(3)
[Co(Et ₄ dien)(NCO) ₂](1c)	2,216(3)	2,174(3)	2,200(3)	2,017(3)	1,993(3)
[Co(Et ₄ dien)(NCSe)Cl](1d)	2,169(4)	2,160(4)	2,177(3)	2,028(4)	2,333(1)
[Co(Et ₄ dien)(N ₃) ₂](1e)	2,182(2)	2,162(2)	2,183(2)	2,012(2)	2,029(2)
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Br](1f)	2,206(5)	2,155(5)	2,180(4)	2,018(5)	2,490(1)
[Co(Et ₄ dien)(NCSe)Br](1g)	2,145(6)	2,161(6)	2,184(7)	2,007(6)	2,500(1)

Ze získaných strukturních údajů (Tabulka 1) je zřejmé, že tvarem koordinačního polyedru všech sloučenin s ligandem Et₄dien je deformovaná TBV, u sloučeniny **1f** je geometrie koordinačního polyedru na pomezí obou typů, přikloněná je ovšem také k TBV. Vypočtené parametry odpovídají tvarům koordinačních polyedrů získaných programem SHAPE [64].

Krystalová struktura byla pomocí monokrystalové RTG analýzy určena pro následující sloučeniny: **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**, **2g** a **2h**. Koordinační sloučeniny obsahují tridentátně vázaný ligand Me₅dien a dva monodentátně vázané halogenido nebo pseudohalogenido ligandy. Atomy dusíku ligandu Me₅dien v poloze 1 a 7 byly pracovníčně označeny N1 a N3 a atom dusíku v poloze 4 N2. Největší úhel v koordinačním polyedru je označen jako α a druhý největší β .



Obrázek 26: Molekulové struktury komplexních částic připravených sloučenin: **2a** [Co(Mesdien)Cl₂], **2b** [Co(Mesdien)Br₂], **2c** [Co(Mesdien)(NCS)₂], **2d** [Co(Mesdien)(NCO)₂], **2e** [Co(Mesdien)(NCSe)₂], **2f** [Co(Mesdien)(NCSe)Cl], **2g** [Co(Mesdien)(NCSe)Br], **2h** [Co(Mesdien)(N₃)₂]. Černě jsou znázorněny atomy uhlíku, modře dusíku, fialově kobaltu, žlutě síry, oranžově selenu, červeně kyslíku, zeleně chloru a hnědě bromu.

Ze získaných vazebných vzdáleností (Tabulka 4) je zřejmé, že nejkratší vazebné vzdálenosti kobalt-ligand (Co-L) se nacházejí mezi kobaltem a dusíkovým atomem pseudohalogenidových ligandů (N_L) a tyto se nijak výrazně nemění se změnou ligandu ($d(\text{Co-N}) = 1,994(1)\text{--}2,056(3)$ Å). Delší vazby jsou mezi kobaltem a dusíkovými atomy ligandu Mesdien, jejichž délka je výrazně odlišná pro atomy dusíku N1 ($d(\text{Co-N}) = 2,096(1)\text{--}2,136(5)$ Å) a N3 ($d(\text{Co-N}) = 2,105(4)\text{--}2,142(3)$ Å) v porovnání s atomem dusíku N2 ($d(\text{Co-N}) = 2,107(1)\text{--}2,316(2)$ Å) jedná se výrazně větší rozdíl než u ligandu Et₄dien. Rozdíl vazebných vzdáleností se odráží na variabilitě hodnot parametru τ . Nejdelší Co-L vazby tvoří halogenidové ligandy (X, X = Cl⁻, Br⁻) ($d(\text{Co-X}) = 2,325(2)\text{--}2,523(8)$).

Tabulka 3: Tabulka shrnující pro sloučeniny **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**, **2g**, **2h**, dva největší úhly (*L-M-L*), parametr τ a klasifikaci tvaru koordinačního polyedru na základě topologické analýzy provedené programem SHAPE.

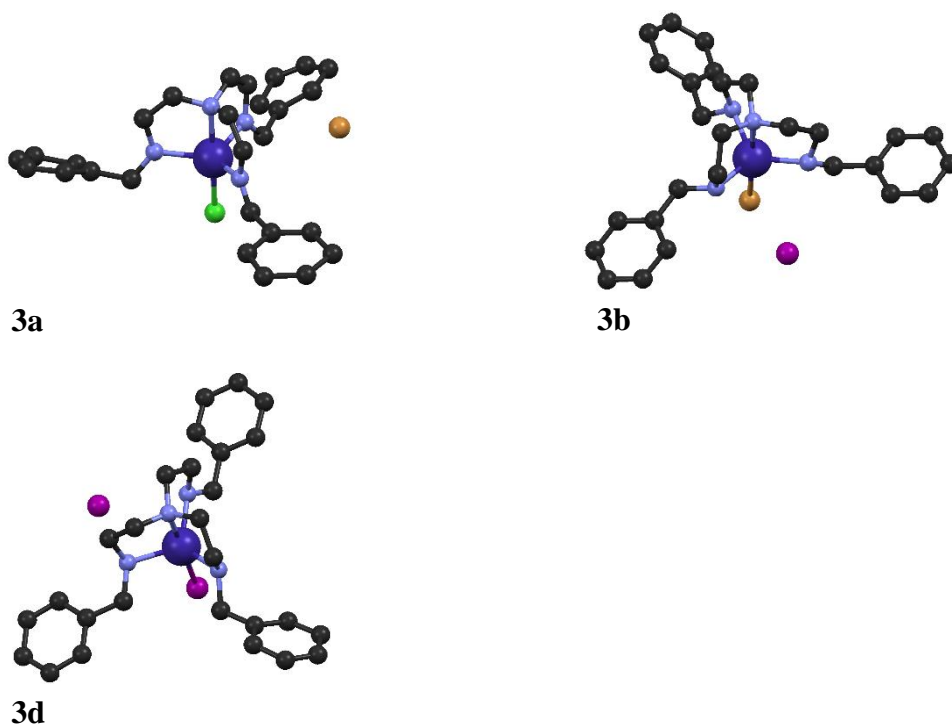
Komplex	α [°]	β [°]	τ	Koordinační polyedr
[Co(Mesdien)Cl ₂] 2a	162,2(1)	135,3(1)	0,45/0,44	SPY, blízká TBY
[Co(Mesdien)Br ₂] 2b	161,6(6)	138,3(1)	0,39	SPY, blízká TBY
[Co(Mesdien)(NCS) ₂] 2c	171,9(2)	123,2(2)	0,81	TBY
[Co(Mesdien)(NCO) ₂] 2d	172,0(2)	121,0(2)	0,85	TBY
[Co(Mesdien)(NCSe) ₂] 2e	173,5(5)	122,1(4)	0,86	TBY
[Co(Mesdien)(NCSe)Cl] 2f	168,5(2)	136,2(2)	0,54	SPY, blízká TBY
[Co(Mesdien)(NCSe)Br] 2g	170,1(2)	133,5(3)	0,61	TBY, blízká SPY
[Co(Mesdien)(N ₃) ₂] 2h	171,8(9)	122,7(1)	0,82	TBY

Tabulka 4: Tabulka shrnující vazebné vzdálenosti kov-ligand v chromoforu sloučenin **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**, **2g**, **2h**. Všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

Komplex	N1	N2	N3	X/N _L	X/N _L
[Co(Mesdien)Cl ₂] 2a	2,130	2,274	2,105	2,331	2,293
[Co(Mesdien)Br ₂] 2b	2,130(3)	2,316(2)	2,142(3)	2,523(8)	2,430(7)
[Co(Mesdien)(NCS) ₂] 2c	2,109(3)	2,235(4)	2,105(4)	2,016(4)	1,995(4)
[Co(Mesdien)(NCO) ₂] 2d	2,136(5)	2,295(5)	2,114(5)	2,017(6)	2,046(6)
[Co(Mesdien)(NCSe) ₂] 2e	2,096(1)	2,259(1)	2,107(1)	2,039(1)	1,994(1)
[Co(Mesdien)(NCSe)Cl] 2f	2,128(6)	2,282(5)	2,125(5)	2,019(5)	2,325(2)
[Co(Mesdien)(NCSe)Br] 2g	2,133(7)	2,282(7)	2,119(6)	2,045(7)	2,468(1)
[Co(Mesdien)(N ₃) ₂] 2h	2,122(3)	2,274(3)	2,107(2)	2,004(3)	2,056(3)

Ze získaných strukturních údajů (Tabulka 3) je zřejmá změna tvaru koordinančního polyedru u sloučenin s ligandem Me₅dien vlivem změny monodentátních ligandů. Sloučeniny s halogenidovými ligandy jsou tvarem koordinančního polyedru bližší SPY, zatímco sloučeniny s jedním halogenidovým a jedním pseudohalogenidovým ligandem jsou bližší TBY, oba typy sloučenin na pomezí obou tvarů. Sloučeniny s dvěma pseudohalogenidovými ligandy jsou blízké TBY. Je zde tedy velmi dobře pozorovatelný vliv substituce monodentátních ligandů na tvar koordinančního polyedru a molekulovou strukturu.

4.2.2 Sloučeniny s ligandem trenb



Obrázek 27: Molekulové struktury komplexních částic připravených sloučenin: **3a** [Co(trenb)Cl]Br, **3b** [Co(trenb)Br]I, **3c** [Co(trenb)I]I. Černě jsou znázorněny atomy uhlíku, modře dusíku, fialově kobaltu, žlutě síry, oranžově selenu, růžově jodu, zeleně chloru a hnědě bromu.

Krystalová struktura byla pomocí monokrystalové RTG analýzy určena pro následující sloučeniny: **3a**, **3b** a **3d**. Koordinanční sloučeniny obsahují teradentátně vázaný ligand trenb a jeden monodentátně vázaný halogenido ligand. V ligandu trenb byl označen terciární dusík jako N1 a zbylé sekundární dusíky jako N2, N3 a N4. Největší úhel v koordinančním polyedru je označen jako α a druhý největší β .

Tabulka 5: Tabulka shrnující pro sloučeniny **3a**, **3b** a **3d**, dva největší úhly (L-M-L), parametr τ a klasifikaci tvaru koordinačního polyedru na základě topologické analýzy provedené programem SHAPE.

Komplex	α [°]	β [°]	τ	Koordinační polyedr
[Co(trenb)Cl]Br 3a	179,2	120,6	0,98	TBY
[Co(trenb)Br]I 3b	177,7(1)	119,9(2)	0,96	TBY
[Co(trenb)I]I 3d	178,8(3)	124,0(4)	0,91	TBY

Tabulka 6: Tabulka shrnující vazebné vzdálenosti kov-ligand v chromoforu sloučenin **3a**, **3b** a **3d**. Všechny vzdálenosti jsou uvedeny v Å.

Komplex	N1	N2	N3	N4	X
[Co(trenb)Cl]Br 3a	2,191	2,088	2,088	2,076	2,352
[Co(trenb)Br]I 3b	2,221(5)	2,089(5)	2,102(5)	2,084(6)	2,496(1)
[Co(trenb)I]I 3d	2,207(1)	2,089(8)	2,096(1)	2,121(9)	2,687(2)

Ze získaných vazebných vzdáleností (Tabulka 6) je zřejmé, že nejkratší vazebné vzdálenosti kobalt-ligand (Co-L) se nacházejí mezi kobaltem atomy sekundárního dusíku N2, N3, N4 a tyto se nijak výrazně nemění v sérii ($d(\text{Co-N}) = 2,076\text{-}2,121(9)$ Å). Delší vazby typu Co-L se nacházejí mezi kobaltem a atomem terciární dusíku ($d(\text{Co-N}) = 2,191\text{-}2,221(5)$ Å), která se opět výrazně nemění v sérii. Nejdelší Co-L vazby tvoří halogenidový ligand (X) ($d(\text{Co-X}) = 2,352\text{-}2,687(2)$ Å).

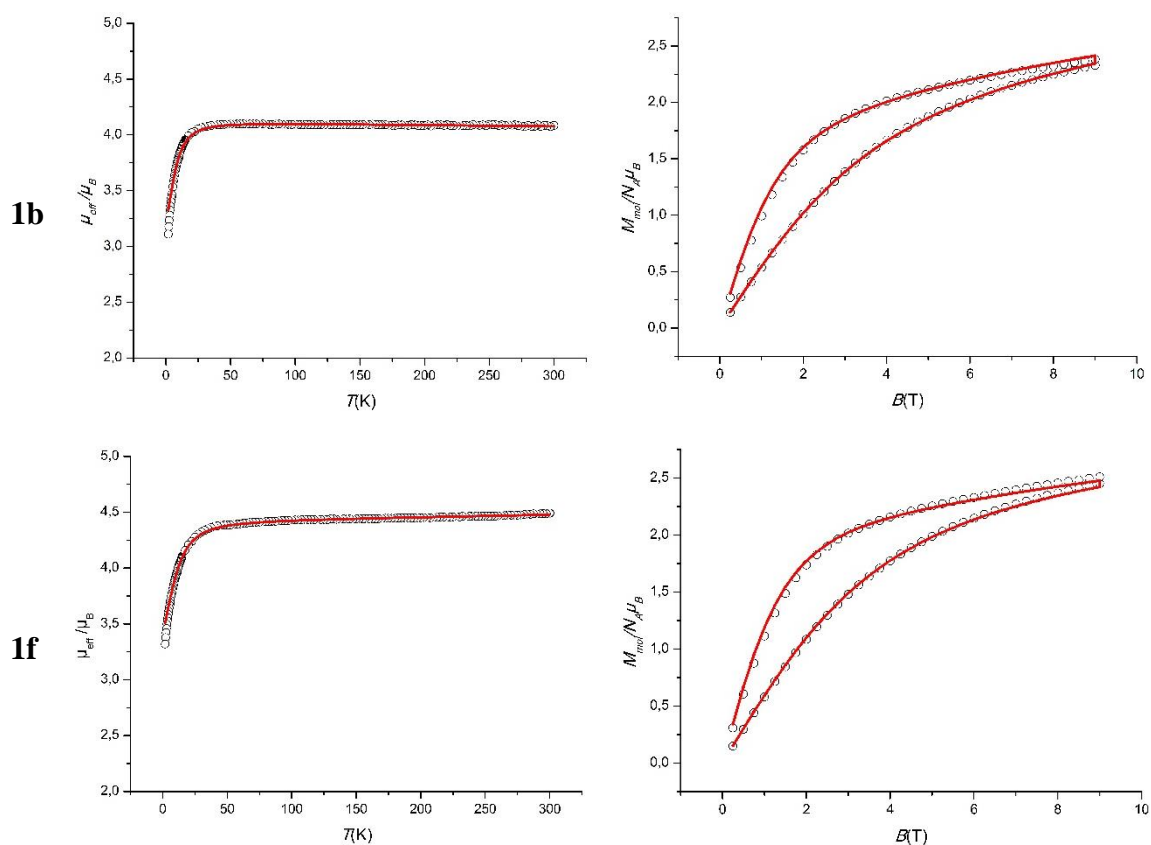
Ze získaných strukturních údajů o (Tabulka 5) je zřejmé, že tvarem koordinačního polyedru tří sloučenin je téměř dokonalá TBY. Vypočtené parametry odpovídají tvarům koordinačních polyedrů získaných programem SHAPE.

4.3 Magnetická měření

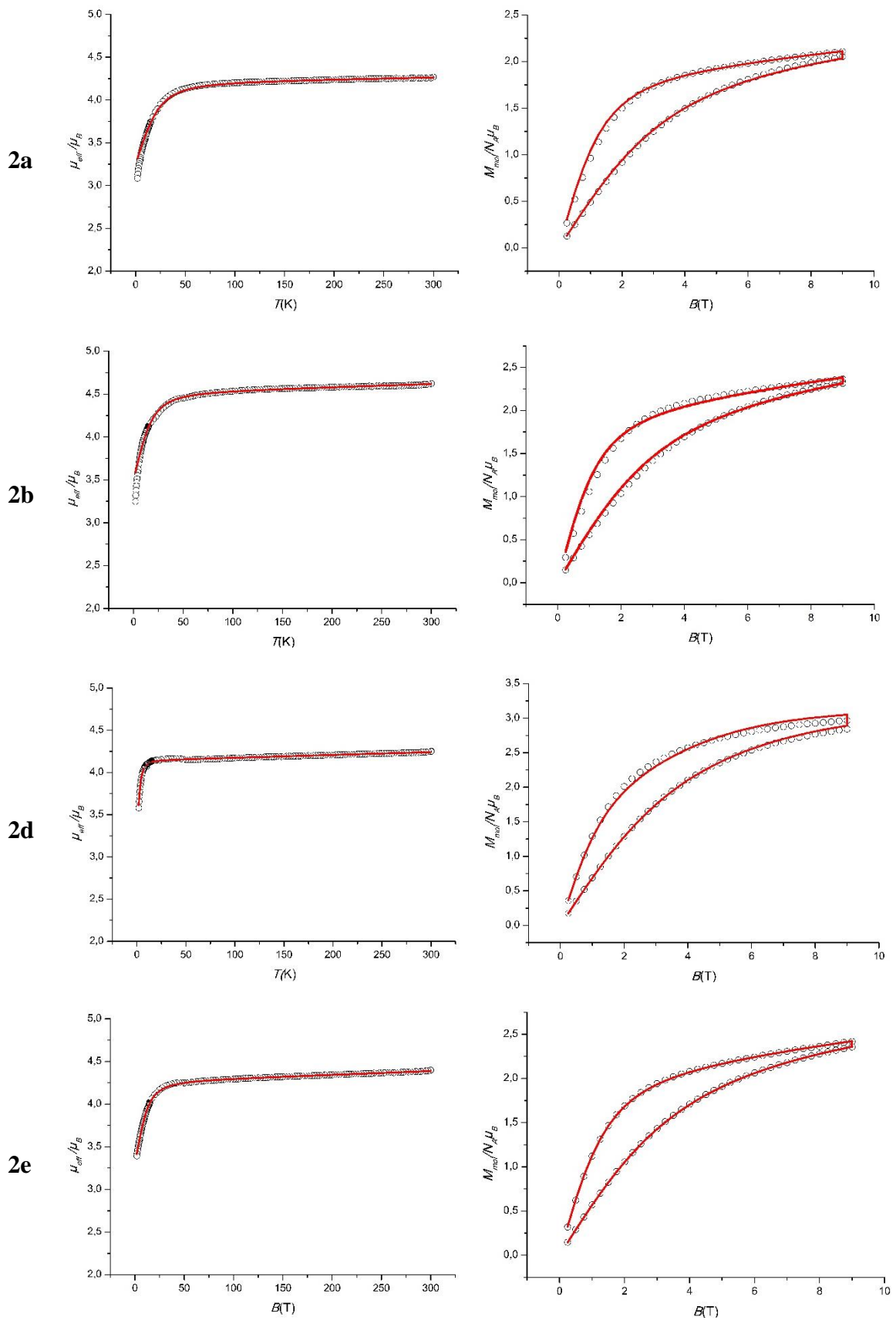
Byla provedena DC magnetická měření pro sloučeniny **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **2f**, **2g**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d** a AC magnetická měření pro sloučeniny **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **2f**. Dále byly analyzována data pro sloučeniny **4a**, **4b** a **4c** z předcházející bakalářské práce. Data z magnetických měření byla analyzována na spinový Hamiltonián (rovnice 14 a 15) v programu MATLAB a modulu EasySpin [65].

Byla změřena závislost magnetického momentu na teplotě a intenzitě magnetického pole. Do grafu byly následně vyneseny závislosti efektivního magnetického momentu na teplotě a magnetizace na magnetickém poli při teplotách 5 a 2 K. Ze závislosti efektivního magnetického momentu na teplotě lze určit, zda se v molekule objevuje štěpení v nulovém poli nebo dochází k antiferomagnetickým interakcím mezi molekulami. Oba tyto jevy se projeví jako náhlý pokles efektivního magnetického momentu při nízkých teplotách.

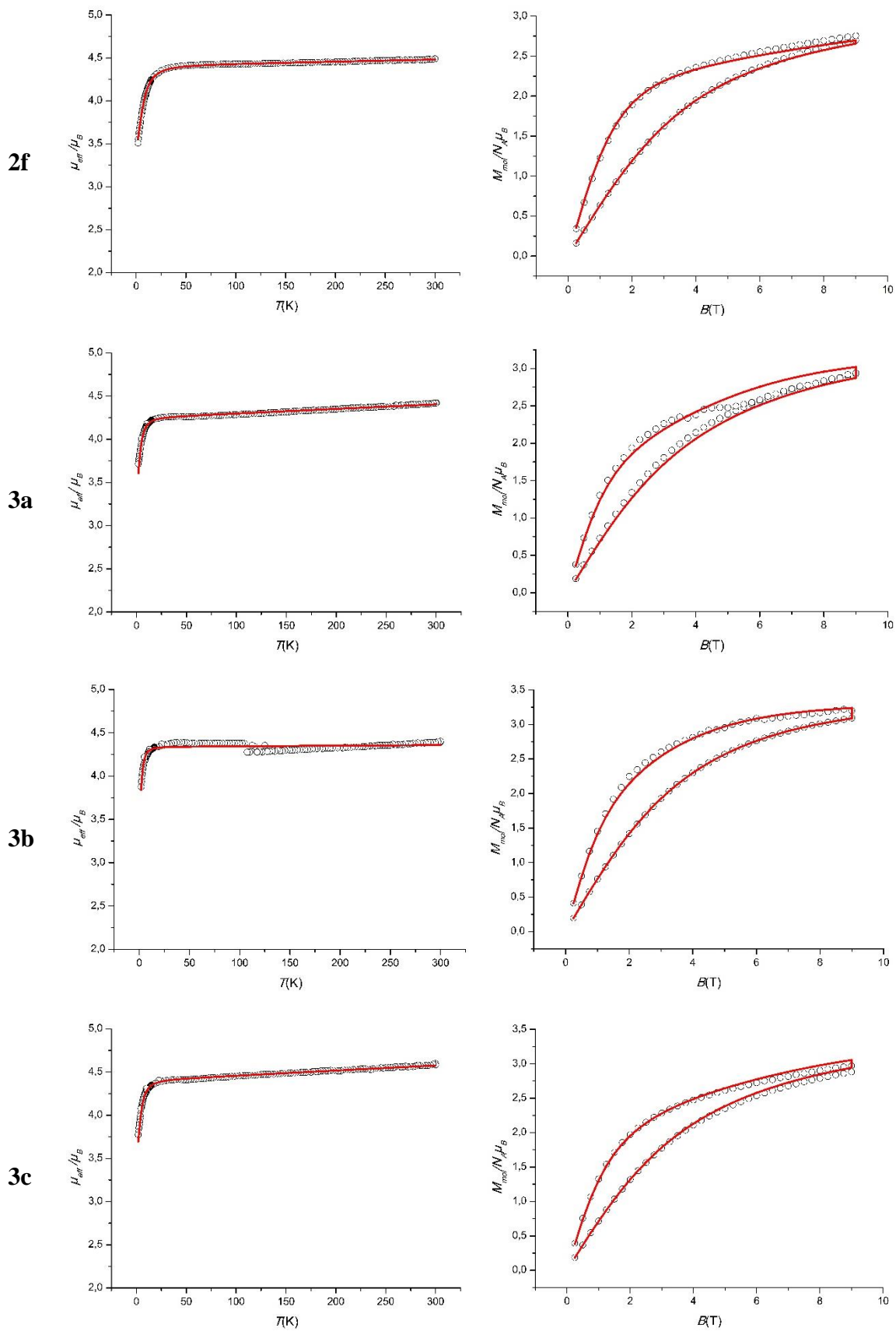
Analýzou magnetických dat na spinový Hamiltonián (rovnice 14 a 15) byly zjištěny parametry magnetické anizotropie D a E/D a parametr g . Experimentálně zjištěná data pak byla v grafu proložena daty získanými analýzou.



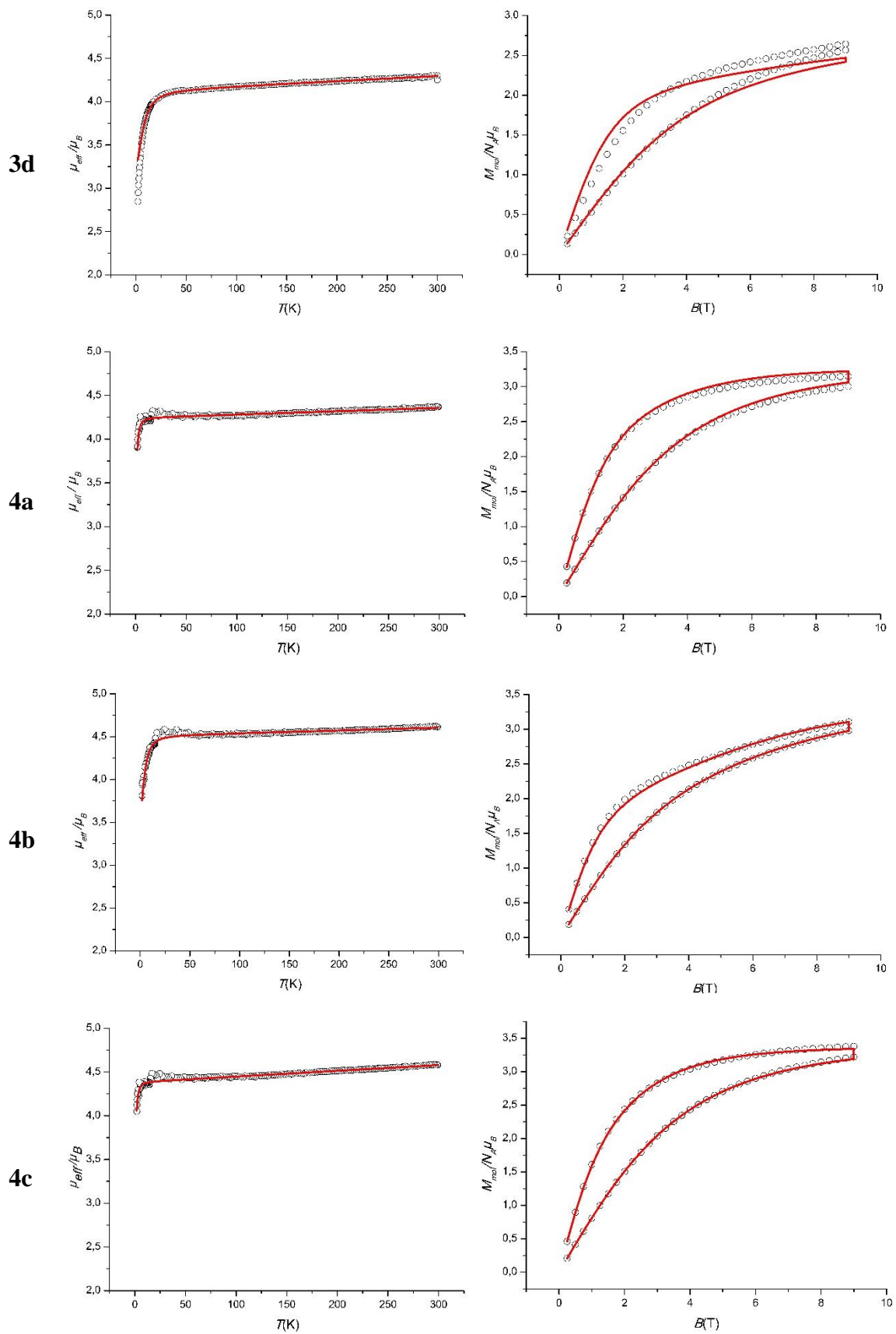
Obrázek 28: Analýza magnetických dat pro sloučeniny s ligandem Et₄dien: **1b**, **1f**. Závislost efektivního magnetického momentu na teplotě (vlevo) a závislost magnetizace na poli (vpravo)



Obrázek 29: Analýza magnetických dat pro sloučeniny s ligandem Me_3dien : **2a**, **2b**, **2d**, **2e**. Závislost efektivního magnetického momentu na teplotě (vlevo) a závislost magnetizace na poli (vpravo). Experimentální data jsou znázorněna kroužky a fitovaná data čárou.



Obrázek 30: Analýza magnetických dat pro sloučeniny s ligandy Mesdien a trenb: 2f, 3a, 3b, 3c. Závislost efektivního magnetického momentu na teplotě (vlevo) a závislost magnetizace na poli (vpravo). Experimentální data jsou znázorněna kroužky a fitovaná data čarou.



Obrázek 31: Analýza magnetických dat pro sloučeninu: **3d** a sloučeniny z bakalářské práce: **4a**, **4b**, **4c**. Závislost efektivního magnetického momentu na teplotě (vlevo) a závislost magnetizace na poli (vpravo). Experimentální data jsou znázorněna kroužky a fitovaná data čarou.

Z magnetických měření sloučenin **1b**, **1f**, (Obrázek 28), **2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **2f** (Obrázek 29), **3a**, **3b**, **3c** a **3d** (Obrázek 30-31) můžeme pozorovat různě velké poklesy efektivního magnetického momentu při nízkých teplotách. Zde se pravděpodobně jedná po přítomnost štěpení v nulovém poli, mezi magnetickými centry studovaných sloučenin nejsou kovalentní výměnné cesty ani silné mezimolekulové interakce, a proto se nejedná o antiferomagnetickou interakci.

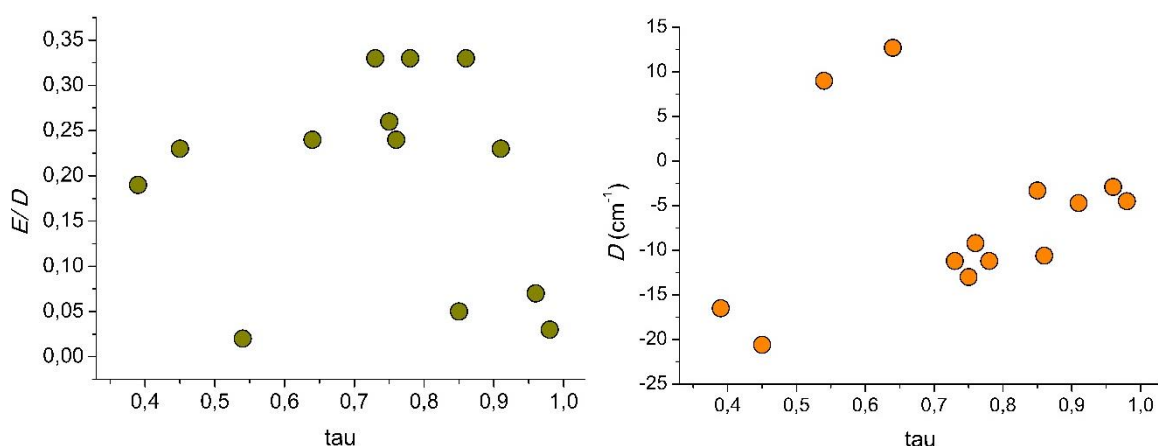
Tabulka 7: Analýzou magnetických dat získané axiální parametry anizotropie D a poměry E/D pro sloučeniny s ligandy Et₄dien a Mesdien.

Komplex	$D[\text{cm}^{-1}]$	E/D	g_{iso}
[Co(Et ₄ dien)Cl ₂]	-13,0	0,26	2,32
[Co(Et ₄ dien)Br ₂]	-13,7	0,18	2,28
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Cl]	-11,2	0,33	2,22
[Co(Et ₄ dien)(NCS) ₂](1a)	-8,4	0,33	2,39
[Co(Et ₄ dien)(NCSe) ₂](1b)	-9,2	0,24	2,12
[Co(Et ₄ dien)(NCS)Br](1f)	12,7	0,24	2,28
[Co(Mesdien)Cl ₂](2a)	-20,6	0,23	2,17
[Co(Mesdien)Br ₂](2b)	-16,5	0,19	2,33
[Co(Mesdien)(NCO) ₂](2d)	-3,25	0,05	2,14
[Co(Mesdien)(NCSe) ₂](2e)	-10,6	0,33	2,20
[Co(Mesdien)(NCSe)Cl](2f)	9,0	0,02	2,28

Většina sloučenin má axiální parametry magnetické anizotropie D záporné (Tabulka 7-8). Komplex **3d** má parametr D kladný, ale poměr E/D je téměř ideální, což znamená že anizotropie má axiální charakter. Výjimku tvoří komplexy **2f** a **3d**, které oba vykazují anizotropii popsatelnou relativně velkým a kladným D (v cm^{-1} , 9,0 u **2f**, 9,4 u **3d**) a zároveň na nafitování jejich magnetických vlastností není potřeba velká hodnota parametru E . To znamená, že anizotropie těchto sloučenin je rovinná. Je nutno poznamenat, že v případech kdy je anizotropie malá ($|D| < 2 \text{ cm}^{-1}$) tak z analýzy magnetických měření je možné rozlišit znaménko D a tím pádem určit charakter pozorování magnetické anizotropie.

Tabulka 8: Analýzou magnetických dat získané axiální parametry anizotropie D a poměry E/D pro sloučeniny s ligandem trenb.

Komplex	$D[\text{cm}^{-1}]$	E/D	g_{iso}
[Co(trenb)Cl]Br 3a	-4,5	0,03	2,19
[Co(trenb)Br]I 3b	-2,9	0,07	2,24
[Co(trenb)Cl]I 3c	-4,7	0,23	2,27
[Co(trenb)I]I 3d	9,4	0,04	2,13
[Co(trenb)(NCSe)]Br 4a	1,9	0,06	2,19
[Co(trenb)(NCO)]Br 4b	-5,8	0,06	2,33
[Co(trenb)(NCS)]Br 4c	-1,8	0,00	2,26



Obrázek 32: Závislost E/D na parametru τ (vlevo) a závislost D na τ (vpravo)

V rámci této diplomové práce byla pro 13 pentakoordinovaných sloučenin zároveň určena struktura a změřená a zanalyzovaná magnetická data. Takto obsáhlá série látek může posloužit na prozkoumání vztahu mezi typem magnetické anizotropie a strukturálními parametry. Jako strukturální parametr byl použit parametr τ , který v této sérii nabývá hodnot od 0,39 po 0,98 a proto studovaná série sloučenin vhodně doplňuje předcházející strukturální korelaci pro anizotropii sloučenin Co(II) založenou na parametru τ [25], kde byla sledována struktura a magnetické vlastnosti devíti pentakoordinovaných sloučenin Co(II) s pincerovými ligandy o složení $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$, u kterých byl parametr τ v rozsahu 0,00 – 0,43. Autoři uvedli jako výsledek této studie, že komplexy s geometrií koordinačního polyedru blízkou SPY ($\tau = 0$) nabývají velkých a záporných hodnot D . S rostoucí hodnotou τ klesá

absolutní hodnota D až při $\tau = 0,29$ nabývá D kladných hodnot. Korelace má zjevně nelineární průběh. [25]

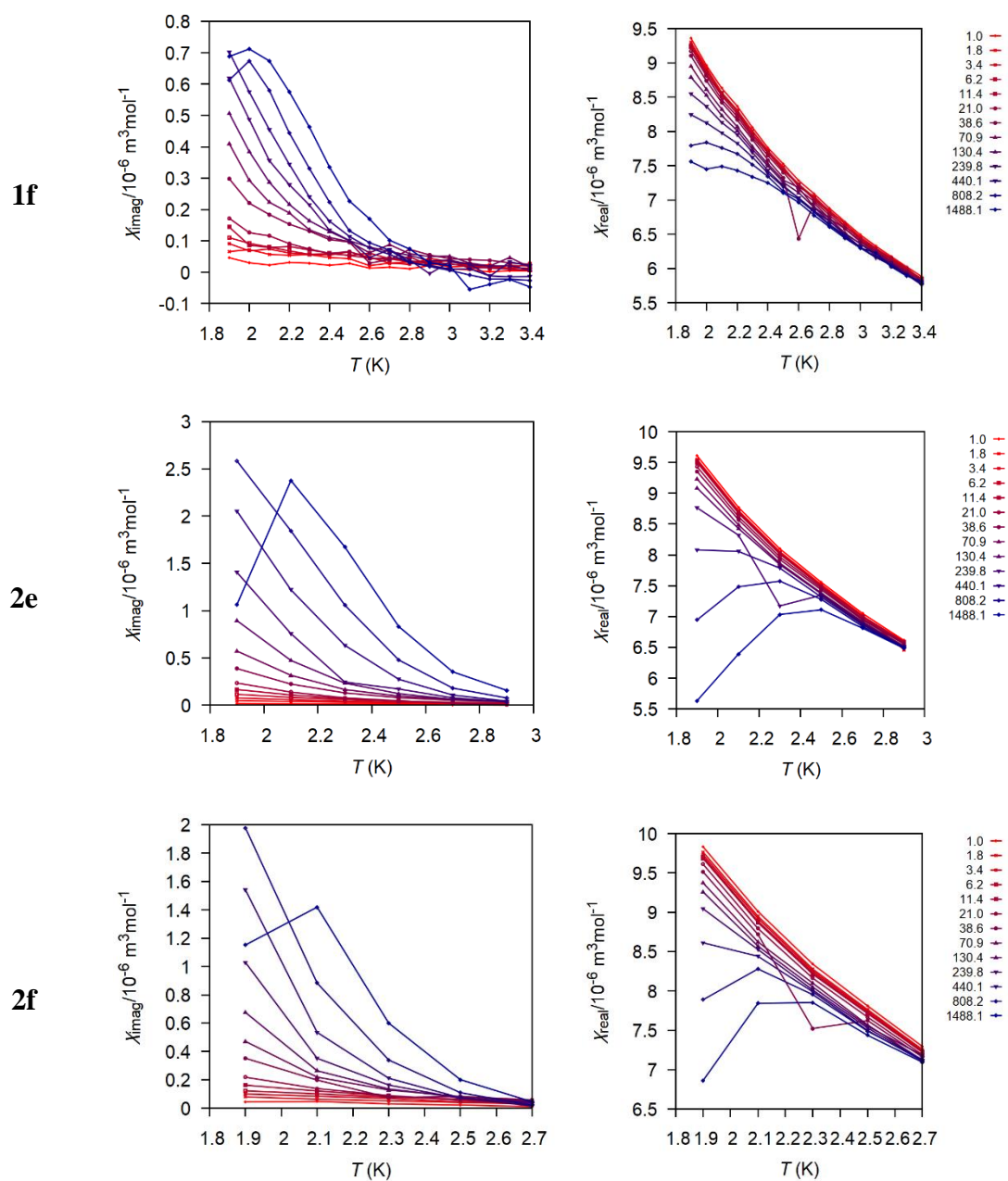
V této prezentované sérii pozorujeme také nelineární závislost D na τ . Nejnižší τ nabývají halogenido komplexy s ligandem Me₅dien ($\tau = 0,39$ (**2a**) a $0,45$ (**2b**)) a tyto sloučeniny také vykazují nejzápornější hodnoty D ($-20,6$ (**2a**) a $-16,5$ (**2b**) cm⁻¹). S dalším nárůstem parametru τ dochází k prudké změně a sloučeniny **1f** ($\tau = 0,64$) a **2f** ($\tau = 0,54$) vykazují relativně velké a kladné hodnoty D ($12,7$ (**1f**) a $9,0$ (**2f**) cm⁻¹). S nárůstem τ nad $0,7$ opět parametr D nabývá záporných hodnot a s rostoucím τ přibližně lineárně roste i D (Obrázek 32).

Je zřejmé že zde prezentované údaje neodpovídají korelaci zmíněné výše. Jako možný důvod je důležité zdůraznit strukturální rozdíl mezi sloučeninami studovanými v této práci, kde pentakoordinaci způsobují alifatické tri- a tetraaminy a sloučeninami, na kterých byla studována dříve zmiňovaná korelace, kde jako ligandy vystupují rigidní pincerové sloučeniny. Pincerové ligandy nevyhnutelně vedou k jiné míře strukturální distorze v koordinačním polyedru komplexu než v případě použití flexibilních polyaminů jako ligandů. Dalším faktorem je, že parametr τ je citlivý na úhlovou distorzi ale ne na distorzi vyvolanou prodloužením vazeb, ke které dochází v různé míře u sloučenin s pseudohalogenidovými ligandy ($d(\text{Co-N}) = \text{cca } 2,0 \text{ \AA}$) a halogenidovými ligandy ($d(\text{Co-X}) = > 2,3 \text{ \AA}$). Vyšší rigidita sloučenin s pincerovými ligandy se projeví strukturální distorzí a to zejména prodloužením Co-N vazeb s tridentátním ligandem. Na porovnání, v případě zde studovaných komplexů s tridentátními alifatickými triaminy jako ligandy mají Co-N vazby s „periferními“ dusíkovými atomy N1 a N3 (v poloze 1 a 7) ligandů Et₄dien a Me₅dien délky od $2,10$ po $2,20 \text{ \AA}$ a „vnitřní“ atom dusíku N3 (poloha 4) poskytuje délky Co-N vazeb od $2,15$ po $2,32 \text{ \AA}$ (Tabulka 2 a 4). V případě pincerových ligandů je situace opačná „periferní“ atomy dusíku ligandů tvoří poměrně dlouhé Co-N vazby od $2,25$ po $2,41 \text{ \AA}$, zatímco „vnitřní“ atomy dusíku poskytují výrazně kratší Co-N vazby od $2,03$ po $2,07 \text{ \AA}$.

Hodnoty parametru rhombicity E byly také vyneseny v závislosti na parametru τ (E/D jako funkce τ), ale žádná jednoduše popsatelná závislost těchto dvou parametrů nebyla pozorována (Obrázek 32).

Z měření reálné χ' a imaginární χ'' složky susceptibility pozorujeme frekvenční závislost obou složek susceptibility. U vybraných komplexních sloučenin **1f**, **2e** a **2f** můžeme pozorovat opoždění imaginární složky za reálnou a tím přítomnost pomalé relaxace magnetizace ve statickém vnějším poli $B = 0,1 \text{ T}$. Ostatní takto měřené sloučeniny **1b**, **1e**,

2a, 2b, 2d, vykazují pomalou relaxaci magnetizace s teplotními maximy pod 2 K (Obrázek 33).



Obrázek 33: Data měření AC susceptibility pro vybrané sloučeniny 1f, 2e a 2f. Závislost imaginární složky susceptibility na teplotě (vlevo) a reálné složky susceptibility (vpravo).

5 Závěr

Byla vypracována rešerše týkající se problematiky molekulových magnetů kobaltu v oxidačním čísle 2. Rešerše byla obzvláště zaměřená na pentakoordinované kobaltnaté molekulové magnety. Část rešerše byla také věnována geometrii koordinačního polyedru konkrétních pentakoordinovaných, vybraných sloučenin kobaltu.

V rámci této práce bylo připraveno 7 nových komplexních sloučenin s tridentátním N-donorovým ligandem 1,1,7,7 – tetraethyl-diethyl-triaminem typu $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}_2]$, $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})_2]$ a $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{L})\text{X}]$, kde $\text{L} = \text{NCS}^-$, NCSe^- a $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- . Tyto sloučeniny byly charakterizovány elementární analýzou, rentgenovou difrakcí a metodami pro měření magnetických vlastností.

Dále byla připravena již dříve publikovaná sloučenina $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{Cl}_2]$ a 7 nových sloučenin s tridentátním N-donorovým ligandem 1,1,4,7,7 – pentamethyl-diethyl-triaminem typu $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})\text{X}_2]$, $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})_2]$ a $[\text{Co}(\text{Me}_5\text{dien})(\text{L})\text{X}]$, kde $\text{L} = \text{NCSe}^-$ a $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- . Již dříve publikovaná i nová sloučeniny byly charakterizovány elementární analýzou, rentgenovou difrakcí a metodami pro měření magnetických vlastností.

Také byly připraveny 4 nové sloučeniny s tetradentátním N-donorovým ligandem tris[2-(benzylamino)ethyl]aminem typu $[\text{Co}(\text{trenb})\text{X}]\text{X}'$, kde $\text{X} = \text{halogenido ligand}$ a $\text{X}' = \text{halogenidový anion}$.

Byla provedena DC a AC magnetická měření. Z magnetických měření bylo potvrzeno že připravené látky **1a**, **1b**, **1e**, **1f**, **2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **2f** se chovají jako polem indukované SIM. Analýzou magnetických měření byly zjištěny parametry magnetické anizotropie. Analyzovány také byla magnetická data 3 látek z bakalářské práce předcházející této diplomové práci (Obrázek 31) (Tabulka 8).

Z vypracované magneto-strukturní závislosti vyplývá, že závislost parametru D na parametru τ je nelineární. Sloučeniny **2a**, **2b** s malými hodnotami parametru τ (0,38 **2a** a 0,45 **2b**) nabývají relativně velkých a záporných hodnot parametru D (-20,6 **2a** a -16,5 **2b** cm^{-1}), zatímco sloučeniny **1f** a **2f**, kde parametr τ vzrůstá (0,64 **1f** a 0,54 **2f**) vykazují relativně velké a kladné hodnoty parametru D (12,7 **1f** a 9,0 **2f** cm^{-1}), následně sloučeniny, kde parametr τ dál roste opět vykazují relativně malé a záporné hodnoty parametru D a závislost parametru D na τ je nadále téměř lineární (Obrázek 32).

6 Použitá literatura

- [1] C. Benelli, D. Gatteschi, Introduction to molecular magnetism, 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co
- [2] R. Herchel, J. Tuček, Z. Trávníček, *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice*, 2009, Olomouc
- [3] R. Boča, *Elektrické a magnetické vlastnosti látek*, 2010, Nakladatelství STU, Bratislava
- [4] Y. X Wang. *Quant Imaging Med Surg.* 2011;1(1):35-40.
- [5] R. Boča, *Chémia koordnačných a organokovových zlúčenin*, 2011, Nakladateľstvo STU, Bratislava
- [6] S. Miltenyi, W. Müller, W. Weichel, A. Radbruch, *Cytometry*, 1990, 11, 231
- [7] N. Gershenfeld, I. L. Chuang, "*Quantum Computing with Molecules*" (PDF). 1998, *Scientific American*
- [8] I. Nemeč, R. Herchel, M. Kern, P. Neugebauer, J. van Slageren, Z. Trávníček, *Materials*, 2017, 10, 249
- [9] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* 2000, 66-71
- [10] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, 2005, Oxford University Press
- [11] R. Sessoli, H. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 1804
- [12] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120 (10), pp 2365–2375
- [13] P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew.Chem.Int.Ed.* 2009, 48, 9489–9492
- [14] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 4766,
- [15] A. J. Tasiopolus, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.*, 2004, 116, 2169-2173,
- [16] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem Soc.*, 2003, 125, 8694–8695
- [17] A. Pascual-Ílvarez, J. Vallejo, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, D. Armentano, W. Wernsdorfer, J. Cano, *Chem. Eur.J.*, 2015, 21, 17299–17307
- [18] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long. *Nat Chem.* 2013, 7,

- [19] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1224
- [20] W. Lin, T. Bodenstern, V. Mereacre, K. Fink, A. Eichhöfer, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 2091–2100
- [21] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Am. Chem. Soc.*, 2013, 133
- [22] C.A.P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature*, 2017, 548, 439-442
- [23] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 2470-2491
- [24] A. K. Mondal, T. Goswami, A. Misra, S. Konar, *Inorg. Chem.*, 2017, 56(12)
- [25] I. Nemeč, H. Liu, R. Herchel, X. Zhang, Z. Trávníček, *Synthetic Metals*, 2016, 215, 158,
- [26] A. W. Addison, N. T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984.
- [27] R. Ruamps, L., J. Batchelor, R. Guillot, G. Zakhia, A.L. Barra, W. Wernsdorfer, N. Guihéry, T. Mallah, *Chem. Sci.*, 2014, 5 3418
- [28] A. Packová, J. Miklovič, R. Boča, *Polyhedron*, 2015, 102, 88-93
- [29] D. M. Piñero Cruz, D. N. Woodruff, I. Jeon, I. Bhowmick, M. Secu, E. A. Hillard, P. Dechambenoit, R. Clérac, *New Journal of Chemistry*, 2014, 38, 3443
- [30] T. J. Woods, M. F. Ballesteros-Rivas, S. Gómez-Coca, E. Ruiz, K. R. Dunbar, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 16407
- [31] A.K. Mondal, J. Jover, E. Ruiz, S. Konar, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23
- [32] F. El-Khatib, B. Cahier, F. Shao, M. López-Jordà, R. Guillot, E. Rivière, H. Hafez, Z. Saad, J.-J. Girerd, N. Guihéry, T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2017, 56, 4601
- [33] F. Shao, B. Cahier, E. Rivière, R. Guillot, N. Guihéry, V. E. Campbell, T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2017, 56, 1104
- [34] D. Morales-Morales, C. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007
- [35] T. Jurca, A. Farghal, Po-Heng Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 15814,
- [36] C. Rajnák, J. Titiš, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 8200
- [37] C. Rajnák, J. Titiš, J. Miklovič, G. E. Kostakis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Polyhedron*, 2017, 126, 174

- [38] J. Vallejo, E. Pardo, M. Viciano-Chumillas, I. Castro, P. Amorós, M. Déniz, C. Ruiz-Pérez, C. Yuste-Vivas, J. Krzystek, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, *Chemical Science*, 2017, 8, 3694
- [39] H-H. Cui, J. Wang, X-T. Chen, Z-L. Xue, *Chemical Communications*, 2017, 53, 9304
- [40] B. Cahier, M. Perfetti, G. Zakhia, D. Naoufal, F. El-Khatib, R. Guillot, E. Rivière, R. Sessoli, A-L. Barra, N. Guihéry, T. Mallah, *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23, 3648
- [41] Y. Dori, R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1966, Vol.6
- [42] L. Havlíček, *Magnetické vlastnosti pentakoordinovaných komplexů kobaltu*, 2016, Univerzita Palackého v Olomouci
- [43] I. Nemeč, R. Marx, R. Herchel, P. Neugebauer, J. van Slageren, Z. Trávníček *Dalton Trans.*, 2015, 44, 15014-15021
- [44] B. Brewer, N. Brooks, S. Abdul-Halim and A. Sykes, *J. Chem. Crystallogr.*, 2003, 33, 651–662
- [45] X-N. Yao, J-Z. Du, Y-Q. Zhang, X-B. Leng, M-W. Yang, S-D. Jiang, Z-X. Wang, Z-W. Ouyang, L. Deng, B-W. Wang, S. Gao, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139, 373
- [46] Y. Rechkemmer, F. D. Breitgoff, M. van der Meer, M. Atanasov, M. Hakl, M. Orlita, P. Neugebauer, F. Neese, B. Sarkar, J. van Slageren, *Nature Communications*, 2016, 7, 10467
- [47] S. Sottini, G. Poneti, S. Ciattini, N. Levesanos, E. Ferentinos, J. Krzystek, L. Sorace, P. Kyritsis, *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 9537
- [48] J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133
- [49] J. M. Zadrozny, J. Telser, J. R. Long, *Polyhedron*, 2013, 64, 209
- [50] Majed S. Fataftah, Joseph M. Zadrozny, Dylan M. Rogers, Danna E. Freedman, *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 10716
- [51] E. Carl, S. Demeshenko, F. Meyer, D. Stalke, *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21
- [52] V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, R. E.P. Winpenny, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137, 9792
- [53] A. A. Pavlov, S. A. Savkina, A. S. Belov, Y. V. Nelyubina, N. N. Efimov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov, *Inorganic Chemistry*, 2017, 56, 6943
- [54] Y-Y. Zhu, C. Cui, Y-Q. Zhang, J-H. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S-D. Jiang, B-W. Wang, Z-M. Wang, S. Gao, *Chemical Science*, 2013, 4, 1802
- [55] Y. Peng, T. Bodenstein, K. Fink, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18, 30135

- [56] D. Shao, S.-L. Zhang, L. Shi, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang, *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 10859
- [57] L. Chen, H.-H. Cui, S. E. Stavretis, S. C. Hunter, Y.-Q. Zhang, X.-T. Chen, Y.-C. Sun, Z. Wang, Y. Song, A. A. Podlesnyak, Z.-W. Ouyang, Z.-L. Xue, *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 12603
- [58] X.-X. Jin, X.-X. Chen, J. Xiang, Y.-Z. Chen, L.-H. Jia, B.-W. Wang, S.-C. Cheng, X. Zhou, C.-F. Leung, S. Gao, *Inorganic Chemistry*, 2018, 57, 3761
- [59] J. A. Weil, J. R. Bolton a J. E. Wertz, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*, New York: John Wiley and Sons, 1994.
- [60] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley Mass. 1978
- [61] S. A. Speakman, *Basics of X-Ray Powder Diffraction*, MIT
- [62] M. di Vaira, P. L. Orioli, *Inorganic Chemistry*, 1969, 8, 2729
- [63] H. Jiang, Y.-S. Xie, Z.-Y. Zhou, X.-L. Xu, Q.-L. Liu, *J.Coord.Chem.*, 2003, 56, 825
- [64] M. Llunell, D. Casanova, J. Cicera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE, Version 2.1*, Barcelona, Spain, 2013
- [65] S. Stoll, A. Schweiger, *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*
J. Magn. Reson. 178(1), 42-55 (2006)

Přílohy

Tabulky shrnující mřížkové parametry studovaných sloučenin

Tabulka 9: Mřížkové parametry pro sloučeniny 1a-1g

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Prostorová grupa	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P b c a	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c	P b c a
a[Å]	7,258(2)	7,3875(17)	7,0910(9)	14,7433(5)	6,970(3)	14,923(5)	14,358(4)
b[Å]	16,542(5)	16,903(4)	14,3126(18)	14,0540(6)	13,968(3)	14,436(6)	14,754(4)
c[Å]	15,865(8)	15,875(4)	17,711(2)	18,0296(6)	17,391(4)	17,618(12)	17,859(7)
α[°]	90	90	90	90	90	90	90
β[°]	99,991(15)	100,232(9)	93,117(4)	90	91,923(11)	92,49(2)	90
γ[°]	90	90	90	90	90	90	90
V[Å ³]	1875,9	1950,8	1794,84	3735,78	1692,18	3791,83	3783,21
T[K]							
R	0,0861	0,0429	0,0965	0,0560	0,0685	0,1010	0,0871
R > σ	0,0456	0,0287	0,0482	0,0427	0,0455	0,0510	0,0571
wR	0,0940	0,1119	0,1231	0,1175	0,1429	0,1369	0,1471
wR > σ	0,0859	0,0954	0,0982	0,1111	0,1290	0,1208	0,1369

Tabulka 10: Mřížkové parametry pro sloučeniny 2b-2h

	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h
Prostorová grupa	P 2 ₁ /c	P n a 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P n a 2 ₁
a[Å]	8,3858(3)	15,0143(12)	8,4244(5)	11,3533(5)	7,5771(5)	7,7339(9)	14,547(10)
b[Å]	29,7820(10)	7,7408(5)	12,1329(7)	15,4707(8)	12,7285(10)	13,0769(17)	8,139(4)
c[Å]	12,1751(4)	14,5250(9)	14,6863(9)	11,5718(6)	16,0359(11)	16,1056(18)	12,635(6)
α[°]	90	90	90	90	90	90	90
β[°]	100,7090(10)	90	90	98,243(2)	90	90	90
γ[°]	90	90	90	90	90	90	90
V[Å ³]	2987,72	1688,13	1501,12	2011,51	1546,58	1628,85	1495,96
T[K]							
R	0,0400	0,0409	0,0500	0,0262	0,0583	0,0544	0,0317
R > σ	0,0300	0,0307	0,0452	0,0191	0,0403	0,0362	0,0247
wR	0,0829	0,0635	0,1113	0,0430	0,0767	0,0807	0,0494
wR > σ	0,0763	0,0604	0,1139	0,0457	0,0807	0,0759	0,0515

Tabulka 11: Mřížkové parametry pro sloučeniny 3a-3d

	3a	3b	3d
Prostorová grupa	P n m a	P 6 ₅	P 6 ₁
a[Å]	9,438(3)	17,3614(10)	17,5836(7)
b[Å]	15,689(6)	17,3610	17,5836(7)
c[Å]	19,028(5)	17,3049(12)	17,2301(7)
α[°]	90	90	90
β[°]	90	90	90
γ[°]	90	90	90
V[Å ³]	2817,53	4517,09	4613,54
T[K]			
R	0,1257	0,0692	0,0435
R > σ	0,0880	0,0393	0,0355
wR	0,2278	0,1174	0,1193
wR > σ	0,2069	0,1309	0,1241

Tabulky shrnující výsledky tvaru koordinačního polyedru na základě topologické analýzy provedené programem SHAPE. PP-5 = Pentagon, vOC-5 = Vacant Octahedron (vakantní oktaedr), TBY-5 = Trigonal bypiramid (trigonální bypiramida), SPY -5 = Spherical square pyramidal (čtvercová pyramida), JTBPY-5 = Johnson trigonal bipyramid J12

Tabulka 12: Výstupní data analýzy tvaru koordinačního polyedru sloučenin 1a-1g pomocí programu SHAPE

Komplex	PP-5	vOC-5	TBY-5	SPY-5	JTBPY-5
1a	33,597	5,402	0,779	3,698	3,594
1b	33,206	5,041	0,847	3,424	3,712
1c	32,109	6,151	1,115	4,298	4,317
1d	33,532	6,272	0,997	3,780	4,771
1e	30,879	6,407	1,053	4,467	4,207
1f	33,722	5,094	1,693	2,642	5,903
1g	34,018	6,721	1,239	3,841	5,439

Tabulka 13: Výstupní data analýzy tvaru koordinačního polyedru sloučenin 2a-2h pomocí programu SHAPE

Komplex	PP-5	vOC-5	TBY-5	SPY-5	JTBPY-5
2a	32,514	3,605	2,627	1,608	4,518
2b	33,626	3,614	3,211	1,599	4,709
2c	32,669	5,781	0,536	3,926	2,954
2d	34,240	6,791	0,427	4,630	2,819
2e	33,389	5,824	0,449	4,092	2,665
2f	31,355	3,033	2,264	2,198	3,367
2g	32,313	3,784	2,174	2,939	2,851
2h	32,478	6,181	0,605	4,389	2,762

Tabulka 14: Výstupní data analýzy tvaru koordinačního polyedru sloučenin 3a-3d pomocí programu SHAPE

Komplex	PP-5	vOC-5	TBY-5	SPY-5	JTBPY-5
3a	36,724	7,170	1,196	5,833	2,470
3b	36,289	7,879	1,602	6,713	2,297
3d	36,559	7,230	2,320	6,463	2,460