

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra anorganické chemie  
Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů



#### AUTO REFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

Študijný program: P1417 Chemie  
Študijný odbor: Anorganická chemie

### LADENIE MAGNETICKEJ ANIZOTROPIE VO VIACJADROVÝCH A POLYMÉRNÝCH KOMPLEXOCH VYBRANÝCH PRECHODNÝCH A VNÚTORNE PRECHODNÝCH KOVOV

*Tuning of magnetic anisotropy in polynuclear and polymeric complexes of  
transition and inner transition metals*

**Mgr. Marek Machata**

Školiteľ: Prof. RNDr. Zdeňek Trávníček, Ph.D.  
Konzultant: Ing. Ivan Nemeč. Ph.D.

Olomouc 2017

**Uchádzač:** Mgr. Marek Machata  
Katedra anorganické chemie, RCPTM  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

**Školitel:** prof. RNDr. Zdeněk Trávníček, Ph.D.  
Katedra anorganické chemie, RCPTM  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

**Konzultant:** Ing. Ivan Nemeč, Ph.D.  
Katedra anorganické chemie, RCPTM  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

**Oponenti:** prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.  
Katedra obecné a anorganické chemie  
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc., FRSC  
Katedra anorganické chemie  
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci doktorského štúdia na Katedre anorganické chemie na Přírodovědecké fakulte Univerzity Palackého v Olomouci v rokoch 2013–2017.

Dizertačná práca je spoločne s posudkami oponentov vystavená na Oddělení pro vědu a výzkum dekanátu Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa 24.1. 2018 pred komisiou obhajoby dizertačných prácí v odbore Anorganická chemie na Katedre anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci

doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.  
*Predseda komisie*

## Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD A CIELE PRÁCE.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA.....</b>	<b>5</b>
2.1	Príprava zlúčenín.....	5
2.1.1	Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra (1–3).....	5
2.1.2	Viacjadrové komplexy Co <sup>II</sup> so Schiffovými bázami (4–6).....	6
2.1.3	Komplexy Co <sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9).....	6
2.1.4	Dvojjadrové Ln <sup>III</sup> komplexy (10–15).....	6
2.2	Vlastnosti pripravených zlúčenín.....	6
2.2.1	Osemjadrový komplex vzorca (Pr <sub>3</sub> NH)[Na <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> (L1) <sub>4</sub> (Bnz) <sub>5</sub> (HBnz)(OH) <sub>2</sub> (ace)]·Et <sub>2</sub> O (1).....	6
2.2.2	Štvorjadrové komplexy.....	8
2.2.3	Komplexy Co <sup>II</sup> so Schiffovými bázami (4–6).....	13
2.2.4	Komplexy Co <sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9).....	15
2.2.5	Dvojjadrové Ln <sup>III</sup> komplexy (10–15).....	17
<b>3</b>	<b>ZÁVER.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>POĎAKOVANIE.....</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....</b>	<b>26</b>
<b>6</b>	<b><u>ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ A KONFERENČNÝCH PRÍSPEVKOV.....</u></b>	<b>26</b>

# 1 ÚVOD A CIELE PRÁCE

Jednomolekulové magnety sú triedou magnetických materiálov založených na organických a/alebo anorganických molekulách a/alebo iónoch [1]. Takéto látky sú schopné fungovať na úrovni samostatných magnetických jednotiek v nanometrovej škále, čo ich predurčuje na aplikácie v oblasti kvantových výpočtov, molekulovej spintroniky či pamäťových médií s vysokou hustotou zápisu [2].

Od objavu prvého jednomolekulového magnetu v roku 1993 boli pripravované jednomolekulové magnety na báze viacjadrových komplexov 3d prvkov [ $1^{bc}$ ,3]. Tento spôsob prípravy jednomolekulových magnetov vychádzal z predpokladu silnejších výmenných interakcií medzi atómami 3d prvkov, a tak možnosti dosiahnuť vyššiu hodnotu spinu v častici (molekula, ión) a navýšiť tak energetickú bariéru brániacu relaxácií magnetizácie z magnetizovaného stavu a pozorovaniu jednomolekulového magnetizmu. Ako centrálné atómy sa najčastejšie používali  $Mn^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$  a  $Ni^{II}$  [4]. Pripravené boli molekulové magnety so štruktúrnym motívom kubánového (z anglického názvu *cubane core*) a neúplného dikubánového jadra (z anglického názvu *defective dicubane core*), motívom mriežky (z anglického názvu *grid*) kola (z anglického názvu *wheel*) a ďalších zaujímavých topologických útvarov [5].

Vnútorne prechodné prvky sa vyznačujú vysokou axiálnou magnetickou anizotropiou, ktorá je potrebná pre zachovanie magnetizovaného stavu častíc. Práve preto sa komplexy lantanoidov často študujú v kontexte jednomolekulového magnetizmu, predovšetkým koordinačné zlúčeniny  $Dy^{III}$  [6].

Od roku 2011 sa vo veľkej miere začali študovať jednomolekulové magnety obsahujúce len jeden paramagnetický centrálny atóm, takzvané jednoiónové magnety [7]. Výberom vhodných ligandov možno pripraviť aj polymérne komplexy, u ktorých sú paramagnetické centrálné atómy dostatočne vzdialené na to aby mohli interagovať a zlúčeniny sa tak môžu správať ako samostatné jednoiónové magnety. Jednoiónové magnety sú najjednoduchšie systémy, ktoré možno študovať v kontexte jednomolekulového magnetizmu v snahe pochopiť toto správanie [8].

V oblasti jednomolekulového magnetizmu sa venuje pozornosť hľadaniu cesty ako navýšiť a ladiť výšku energetickej bariéry v pripravených jednomolekulových magnetoch chemickou cestou a hľadaniu vzťahu medzi štruktúrnymi informáciami a magnetickými vlastnosťami [9]. Táto práca sa venuje problematike

jednomolekulového magnetizmu v kontexte ladenia magnetickej anizotropie chemickou cestou. V prvej časti práce s názvom *Teoretický úvod a súčasný stav problematiky* sa vysvetľuje teoretický základ jednomolekulového magnetizmu na báze 3d a 4f prvkov a oboznamuje s touto problematikou pre viacjadrové komplexy Ni<sup>II</sup> a Co<sup>II</sup>, komplexy Co<sup>II</sup> s polymérnou štruktúrou a dvojjadrové komplexy Ln<sup>III</sup>. Literárna rešerš bola vypracovaná za pomoci dostupných vedeckých databáz (napr. Cambridgeská štruktúrna databáza, SciFinder, Scopus, Web of Science). Ďalšia časť práce (*Experimentálna časť*) zahŕňa stručný popis syntéz pripravených zlúčenín a použitých meracích techník a súpis výsledkov použitých metód charakterizácie. V časti *Výsledky a diskusia* sa uvádzajú dôležité informácie a závery týkajúce sa štruktúry pripravených zlúčenín, ich magnetických vlastností a hľadania vzťahu medzi týmito vlastnosťami.

Dizertačná práca si vytýčila nasledujúce ciele:

1. spracovanie literárnej rešerše na zadanú tému pre vybrané typy zlúčenín s použitím internetových zdrojov a dostupnej literatúry;
2. syntézu, štruktúrnú charakterizáciu a štúdium magnetických vlastností koordinačných zlúčenín prvkov s veľkou magneticou anizotropiou ako potenciálnych jednomolekulových magnetov s nasledujúcimi štruktúrnymi typmi:
  - a) viacjadrové zlúčeniny 3d prvkov (Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>) vykazujúce štruktúrny motív kubánového alebo neúplného dikubánového jadra s použitím rôznych tridentátnych Schiffových báz odvodených od salicylaldehydu a rôznych rozpúšťadiel;
  - b) 1D polymérnych zlúčenín Co<sup>II</sup> obsahujúcich rôzne diamagnetické kyanometalátové mostiky za použitia bidentátneho *N*-donorového heterocyklického ligandu odvodeného od 4-amino-4*H*-1,2,4-triazolu;
  - c) viacjadrových Ln<sup>III</sup> koordinačných zlúčenín s polydentátnymi Schiffovými bázami a rôznymi rozpúšťadlami;
3. obmenou reakčných podmienok (rozdielne rozpúšťadlo, diamagnetický mostik, substitúcia Schiffovej bázy) ladit' magnetické vlastnosti pripravených zlúčenín a hľadať vzťah medzi ich štruktúrou a magnetickými vlastnosťami.

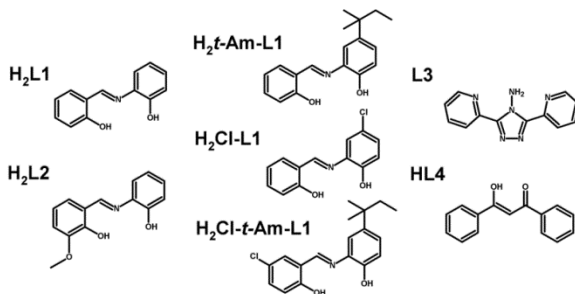
Podstatná časť výsledkov tejto dizertačnej práce je súčasťou publikácií, ktoré sú uvedené v prílohe k tejto práci ako **Príloha 1** (Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R.,

Trávníček, Z., An octanuclear Schiff-base complex with a  $\text{Ni}_8$  core: structure, magnetism and DFT calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 25821), **Priloha 2** (Nemec, I., Herchel, R., Machata, M., Trávníček, Z., Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an  $\text{M}_4\text{O}_6$  defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue, *New J. Chem.* 41 (2017) 11258) a **Priloha 3** (Herchel, R., Nmec, I., Machata, M., Trávníček, Z., Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first  $\text{Ni}_4$  single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology, *Dalton Trans.* 45 (2016) 18622).

## 2 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 2.1 Príprava zlúčenín

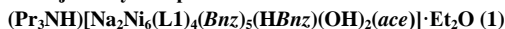
Ligandy používané v tejto práci sú znázornené na **Obr. 1**. Ligand H<sub>2</sub>L1 (2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]fenol) bol pripravený podľa literatúry [10]. Deriváty ligandu H<sub>2</sub>L1 (H<sub>2</sub>L2 = 2-[(*E*)-(2-hydroxy-3-metoxybenzylidén)amino]fenol, H<sub>2</sub>*t*-Am-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-*tert*-amylfenol, H<sub>2</sub>Cl-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-chlorofenol, H<sub>2</sub>Cl-*t*-Am-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxy-5-chlorobenzylidén)amino]-4-*tert*-amylfenol) boli využívané bez predchádzajúcej izolácie a ligandy L3 (4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4*H*-1,2,4-triazol) a HL4 (1,3-difenypropán-1,3-dión) boli získané z komerčných zdrojov.



**Obr. 1** Schematické znázornenie štruktúry ligandov použitých v tejto práci.

#### 2.1.1 Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra (1–3)

##### Osemjadrový komplex vzorca



Komplex **1** bol pripravený reakciou benzoanu sodného (NaBnz), ligandu H<sub>2</sub>L1 a NiCl<sub>2</sub> v bázičkom prostredí (tripropylamín, v ďalšom texte uvedený pod skratkou Pr<sub>3</sub>N) v pomere 6:2:3:4 v acetóne (*ace*) za teploty varu roztoku a následnou rekrystalizáciou z acetónu a pomalou difúziou dietyléru (Et<sub>2</sub>O) do roztoku.

##### Štvorjadrové komplexy vzorca [M<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>], M = Ni (**2**), Co (**3**)

Komplexy boli pripravené zmiešaním metanolového roztoku ligandu H<sub>2</sub>L1 a metanolového roztoku Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (**2**) alebo Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (**3**) v bázičkom

prostredí ( $\text{Pr}_3\text{N}$ ) v pomere 1:1:2. Komplex **2** bol miešaný za teploty varu roztoku za prístupu vzduchu, zatiaľ čo komplex **3** pri laboratórnej teplote a v atmosfére  $\text{N}_2$ .

### 2.1.2 Viacjadrové komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ so Schiffovými bázami (4–6)

$[\text{Co}_4(t\text{-Am-L1})_4]$  (**4**),  $[\text{Co}_4(\text{Cl-L1})_4(\text{MeOH})_2]$  (**5**),  $[\text{Co}_4(\text{Cl-}t\text{-Am-L1})_4]$  (**6**). Zlúčeniny boli pripravované v dvoch krokoch. V prvom kroku sa nechal reagovať roztok 2-amino-4-*terc*-amylfenolu (**4**), 2-amino-4-chlorfenolu (**5**) alebo 5-chlorosalicylaldehydom (**6**) s metanolovým roztokom salicylaldehydu v pomere 1:1 pri laboratórnej teplote za vzniku Schiffovej bázy. Ligand sa bez následnej izolácie nechal reagovať s metanolovým roztokom  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  v pomere 1:1 pri laboratórnej teplote v atmosfére  $\text{N}_2$  za vzniku zlúčenín **4–6**.

### 2.1.3 Komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9)

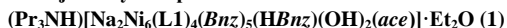
$[\text{Co}(\text{L3})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (**7**),  $[\text{Co}(\text{L3})_2][\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (**8**),  $[\text{Co}(\text{L3})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**9**). Reakciou metanolového roztoku ligandu L3 s vodným roztokom  $\text{CoCl}_2$  a vodným roztokom  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (**7**),  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (**8**) alebo  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**9**) v pomere 2:1:1 boli za laboratórnej teploty pripravené zlúčeniny **7–9**.

### 2.1.4 Dvojjadrové $\text{Ln}^{\text{III}}$ komplexy (10–15)

$[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 6\text{MeOH}$  (**10**),  $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 6\text{MeOH}$  (**11**),  $[\text{Dy}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 6\text{MeOH}$  (**12**),  $[\text{Gd}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{dmf})_2]$  (**13**),  $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{dmf})_2]$  (**14**),  $[\text{Dy}_2(\text{L2})_2(\text{L4})_2(\text{dmf})_2]$  (**15**). Tieto komplexy boli pripravené reakciou ligandu  $\text{H}_2\text{L}_2$ ,  $\text{HL}_4$  a  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**10** a **13**),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**11** a **14**) alebo  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**12** a **15**) v bázičkom prostredí ( $\text{Pr}_3\text{N}$ ) v pomere 1:1:1:3 v metanole (**10–12**) alebo v zmesi metanolu a *N,N*-dimetylformamidu (**13–15**) za laboratórnej teploty.

## 2.2 Vlastnosti pripravených zlúčenín

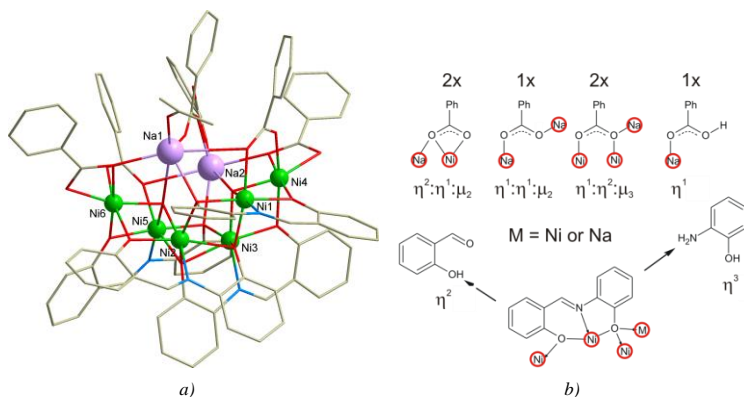
### 2.2.1 Osemjadrový komplex vzorca



Zlúčenina **1** kryštalizuje v monoklinickej priestorovej grupe a jej štruktúra zahŕňa tripropylamóniový kation ( $\text{Pr}_3\text{NH}^+$ ), komplexný osemjadrový anión



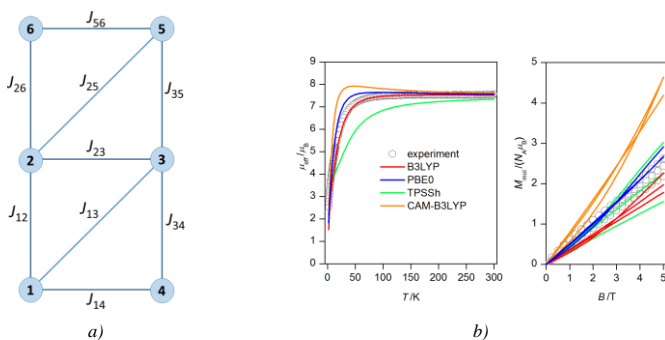
$[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L1})_4(\text{Bnz})_5(\text{HBnz})(\text{OH})_2(\text{ace})]^-$  a ko-kryštalizovanú molekulu  $\text{Et}_2\text{O}$ . Centrálne atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sú zabudované do dvoch neúplných dikubánových jadier s mostíkujúcimi atómami kyslíka fenoxo ( $\text{O}_\text{F}$ ) a hydroxy ( $\text{O}_\text{Hy}$ ) skupín. Koordinačnú sféru atómov  $\text{Ni}^{\text{II}}$  dopĺňajú atómy kyslíka karboxylátových ligandov ( $\text{O}_\text{Ka}$ ) (**Obr. 2**) a molekula *ace*. Všetky atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sú hexakoordinované, líšia sa však zložením chromofóru:  $\{\text{NiO}_6\}$  pre  $\text{Ni}4$  a  $\text{Ni}6$  a  $\{\text{NiO}_5\}$  pre ostatné atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Väzbové vzdialenosti (v Å) v rámci koordinačných polyédrov sa pohybujú v rozsahu 1,98–2,19. Atómy sodíka sú koordinované len atómami kyslíka s väzbovými dĺžkami (v Å) v rozsahu 2,26–3,04. Prepojenie centrálnych atómov  $\text{Ni}^{\text{II}}$  s atómami sodíka zabezpečujú atómy  $\text{O}_\text{F}$  a  $\text{O}_\text{Hy}$ .



**Obr. 2** (a) Komplexný anión zlúčeniny **1**. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: svetlozelená (Ni), fialová (Na), červená (O), modrá (N), sivá (C). (b) Znáznornenie mostíkujúcich schopností ligandu  $\text{H}_2\text{L1}$  a karboxylátových ligandov v **1**.

Výsledky teplotne a poľovo závislých magnetických meraní sú znázornené na **Obr. 3b**. Pokles hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$  pri chladení je charakteristický pre systémy s dominantnou antiferromagnetickou interakciou, prípadne štiepenia v nulovom poli, čo dokladajú aj výsledky poľovo závislých meraní. Pre úplný popis systému je nutné postulovať spinový Hamiltonián obsahujúci príliš vysoký počet parametrov ( $J_{12}$ ,  $J_{13}$ ,  $J_{14}$ ,  $J_{23}$ ,  $J_{25}$ ,  $J_{26}$ ,  $J_{34}$ ,  $J_{35}$ ,  $J_{56}$ ,  $g$ ). Z tohto dôvodu bola pre výpočet konštant  $J_{ab}$  použitá výpočtová metóda DFT s využitím štyroch rôznych funkcionálov (B3LYP, PBEO, TPSSh a CAM-B3LYP). Podľa výpočtov majú jednotlivé výmenné interakcie rovnaký charakter nezávislý na použitom funkcionále a sú feromagnetické pre páry  $J_{12}$ ,  $J_{14}$ ,  $J_{23}$ ,  $J_{35}$  a  $J_{56}$  a antiferromagnetické pre páry  $J_{13}$ ,  $J_{25}$ ,  $J_{26}$  a  $J_{34}$ . Výsledky fitovania

teplotných a pol'ových dát s použitím týchto hodnôt konštánt  $J_{ab}$  zistených pomocou jednotlivých funkcionálov sú znázornené na **Obr. 3b** a je zjavné, že použitie funkcionálov B3LYP a PBEO sa javí ako najlepšie pre popis experimentálnych dát. Medzi hodnotami konštánt  $J_{ab}$  vypočítanými s použitím funkcionálu PBEO a väzbovým uhlom Ni–O–Ni bola zistená korelácia, ktorá je v súlade s magnetoštruktúrnou koreláciou pre kubánové komplexy Ni<sup>II</sup> premostené atómami kyslíka [11].

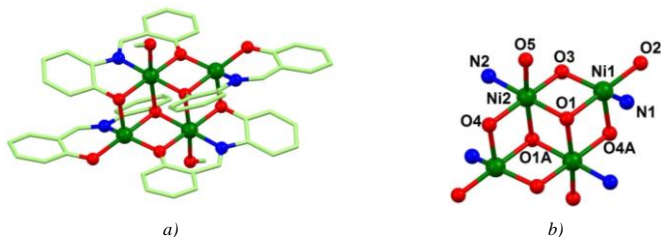


**Obr. 3** (a) Schéma výmenného spriahnutia v **1**. (b) Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeninu **1**: teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu v poli 0,1 T (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie pri 2, 5 a 10 K (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta s hodnotami konštánt  $J_{ab}$  vypočítaných pomocou jednotlivých funkcionálov (B3LYP, PBEO, TPSSh a CAM-B3LYP) a  $g = 2,16$ .

### 2.2.2 Štvorjadrové komplexy

Absolútnu štruktúru sa podarilo vyriešiť len pre komplex **2**. Izoštrukturalita zlúčeniny **3** bola potvrdená porovnaním práškových difrakčných záznamov pre **2** a **3**. Vzhľadom na uvedené bude v ďalšom texte bližšie diskutovaná len štruktúra komplexu **2**. Molekulová štruktúra pozostáva z dvoch paralelných takmer planárnych dvojjadrových  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  podjednotiek, ktoré sú navzájom posunuté a prepojené a vytvárajú tak neúplné dikubánové jadro v centrosymetrickom usporiadaní (**Obr. 4**). V komplexnej štvorjadrovej molekule sa ešte nachádzajú dve koordinované molekuly MeOH. V ekvatoriálnej rovine sú atómy Ni<sup>II</sup> tridentátne chelátovo koordinované ligandom  $\text{L}^{2-}$  a mostíkujúcim  $\text{O}_F$  atómom susedného  $\text{L}^{2-}$  ligandu. Jednu axiálnu pozíciu obsadzujú atómy  $\mu_2\text{-O}_F$  (Ni1 a Ni1\* atómy) alebo  $\mu_3\text{-O}_F$  atómy (Ni2 a Ni2\*

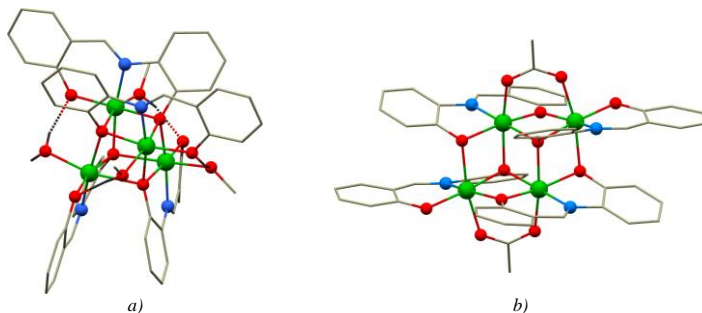
atómy) atómy zo symetricky závislej  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  podjednotky. Druhú axiálnu pozíciu hexakoordinovaných atómov Ni2 a Ni2\* dopĺňa atóm kyslíka koordinovanej molekuly MeOH. Zvyšné dva centrálné atómy (Ni1 a Ni1\*) sú pentakoordinované, pričom geometria koordinačného polyédra je bližšia k tetragonálnej pyramide ( $\tau = 0,39$ ). Väzbové vzdialenosti (v Å) v rámci koordinačných polyédrov sa pohybujú v rozsahu 1,98–2,13, vzdialenosti (v Å) medzi susednými centrálnymi atómami sú v intervale 3,09–3,19 a hodnoty väzbových uhlov Ni–O–Ni (v °) 94,5–100,3. Koordinované molekuly MeOH tvoria vodíkové väzby (donor) s atómami O<sub>F</sub> susednej komplexnej molekuly so vzdialenosťou a prepájajú tak komplexné molekuly do 1D polymérnych reťazcov.



**Obr. 4** (a) Molekulová štruktúra komplexu **2**. (b) Označený obrázok koordinačných polyédrov zlúčeniny **2**. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavozelená (Ni), červená (O), modrá (N), svetlozelená (C).

Štúdium zlúčenín **2** a **3** nadväzuje na štúdium kubánového komplexu  $[\text{Ni}_4(\text{L}1)_4(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$  (**2'**) a neúplného dikubánového komplexu  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L}1)_4(\text{ac}^-)_2]$  (**2''**,  $\text{ac}^- = \text{octan}$ ). Príprava, štruktúra a jednoduchá analýza magnetických vlastností zlúčenín **2'** a **2''** boli predmetom diplomovej práce autora. Detailnejšie štúdium ich vlastností však bolo vykonané neskôr, a preto sú stručne rozoberané v kontexte vlastností zlúčenín **2** a **3** v dizertačnej práci autora. Porovnávaním štruktúry komplexu **2** so štruktúrou komplexov **2'** alebo **2''** možno vypozerovať niekoľko spoločných znakov (**Obr. 4**, **Obr. 5**). Zloženie komplexov **2** a **2'** je veľmi podobné: obidva obsahujú štvorjadrové molekuly obsahujúce štyri atómy Ni<sup>II</sup>, štyri deprotonované ligandy  $\text{L}1^{2-}$  a molekuly rozpúšťadla (dve molekuly MeOH (**2**) alebo tri molekuly MeOH a jednu molekulu H<sub>2</sub>O (**2'**)). Zabudované molekuly rozpúšťadla v **2** a **2'** majú za následok tvorbu vodíkových väzieb medzi susednými komplexnými molekulami v kryštálovej štruktúre a tvorbu 1D supramolekulových

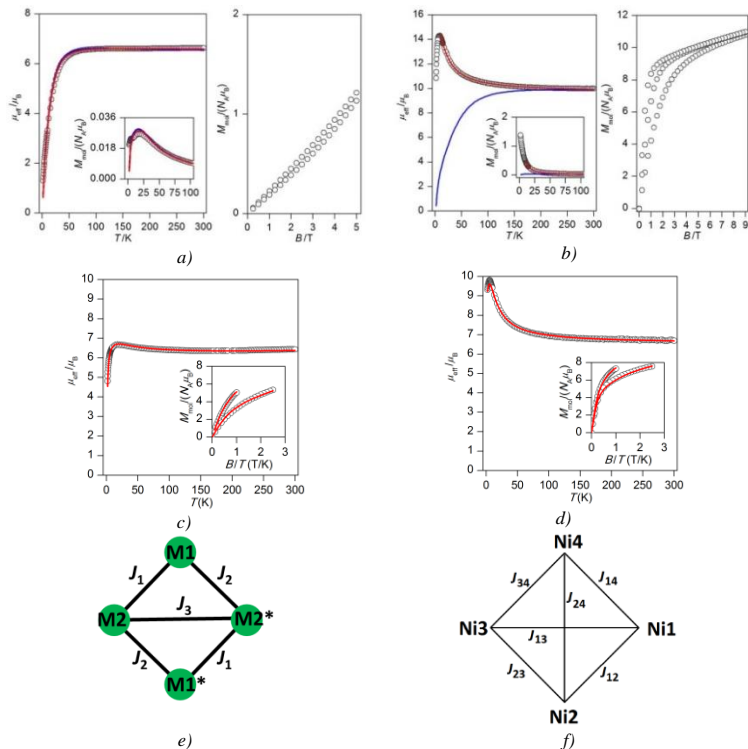
reťazcov. Motív jadra neúplného dikubánu v centrosymetrickom usporiadaní má komplex **2** spoločný s komplexom **2''**. Pri pohľade na koordinačné polyédre je však vidieť podstatný rozdiel. Zatiaľ čo zlúčeniny **2'** a **2''** majú všetky centrálné atómy hexakoordinované s chromofórnymi  $\{\text{NiNO}_5\}$ , centrálné atómy zlúčeniny **2** sa vyskytujú v penta- aj hexakoordinácií s chromofórnymi  $\{\text{NiNO}_4\}$  a  $\{\text{NiNO}_5\}$ .



**Obr. 5** (a) Molekulová štruktúra komplexu **2'**. (b) Komplexný anión zlúčeniny **2''**. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: svetlozelená (Ni), červená (O), svetlomodr (N), sivá (C).

Výsledky teplotne o poľovo závislých meraní pre **2** a **3** sa podstatne líšia (**Obr. 6a–b**). Zatiaľ čo teplotné dáta pre komplex **2** majú pri chladení klesajúci charakter ako výsledok dominantnej antiiferomagnetkej interakcie a/alebo štiepenia v nulovom poli, dáta pre komplex **3** vykazujú prítomnosť maxima ako výsledok feromagnetických interakcií, pričom nízkoteplotné správanie pre **3** môže byť ovplyvnené štiepením v nulovom poli a/alebo antiiferomagnetickou interakciou. Tieto predpoklady dokladajú aj výsledky z poľovo závislých dát. Výsledky magnetických meraní pre komplexy **2'** a **2''** (**Obr. 6c–d**) majú podobný charakter ako v prípade komplexu **3**. Na úplný popis týchto štvorjadrových systémov je nutné postulovať spinový Hamiltonián uvažujúci 8 ( $J_1, J_2, J_3, D_1, D_2, E_1, E_2, g$  pre **2, 3** a **2''**) a 14 ( $J_{12}, J_{13}, J_{14}, J_{23}, J_{24}, J_{34}, D_1, D_2, D_3, D_4, E_1, E_2, E_3, E_4, g$ ) parametrov so schémou výmenného spriahnutia znázornenou na **Obr. 6e** (**2, 3** a **2''**) a **Obr. 6f** (**2'**). S ohľadom na uvedené boli na analýzu systémov použité výpočtové metódy. Metódou DFT sa podarilo získať nasledujúce hodnoty konštant výmennej interakcie:  $J_1 = -10,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20,7 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +2,5 \text{ cm}^{-1}$ , základný spinový stav  $S = 0$  pre komplex **2**,  $J_1 = -13,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +25,9 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +0,25 \text{ cm}^{-1}$ , základný spinový stav  $S = 0$  pre komplex **3**,  $J_{12} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_{34}$

= +9,7 cm<sup>-1</sup>, základný stav  $S = 0$  pre komplex **2'** a  $J_1 = +2,0$  cm<sup>-1</sup>,  $J_2 = +7,8$  cm<sup>-1</sup> a  $J_3 = +1,8$  cm<sup>-1</sup>, základný stav  $S = 4$  pre komplex **2''**. Hodnoty konštant  $J_1$  a  $J_3$  pre **2''** sú navzájom veľmi podobné, a preto môžu byť v ďalšej analýze považované za rovnaké  $J_1 = J_3$  a hodnota  $J_2$  sa môže aproximovať na štvornásobok hodnoty  $J_1$ . Získané hodnoty konštant  $J_{ab}$  pre **2**, **3**, **2'** a **2''** boli korelované s väzbovým uhlom Ni–O–Ni  $\alpha$ , pričom korelácia bola zistená len pre zlúčeninu s kubáňovým jadrom (**2'**).



**Obr. 6** (a–b) Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeniny **2** (a) a **3** (b): teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu pri 0,1 T (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Červená čiara pre komplexy **2** a **3** zodpovedá fitu experimentálnych dát pomocou  $J$ -modelu. Modrá čiara pre komplexy **2** a **3** zodpovedá hodnotám parametrov určených z DFT a SA-CASSCF/NEVPT2 výpočtov. (c–d) Teplotne a poľovo (vložený obrázok) závislé merania pre zlúčeniny **2'** (c) a **2''** (d). (e–f) Schéma výmenného spriahnutia v zlúčeninách s neúplným dikubáňovým jadrom **2**, **2''**, **3** (e) a v kubáňovom komplexe **2'** (f).

Na analýzu parametrov charakterizujúcich magnetickú anizotropiu jednotlivých centrálnych atómov ( $D$ ,  $E$  a  $g_i$ ) bola použitá metóda SA-CASSCF/NEVPT2, pričom výsledky analýzy ponúka **Hodnoty parametrov** pre jednotlivé centrálné atómy v zlúčeninách **2'** a **2''** sú navzájom podobné a v ďalšej analýze môžu byť považované za rovnaké.

Tab. 1. Hodnoty parametrov pre atómy Ni1 a Ni2 v komplexe **2** a Co1 a Co2 v komplexe **3** sú podstatne odlišné, čo je v súlade s odlišnou geometriou koordinačných polyédrov týchto atómov. Hodnoty parametrov pre jednotlivé centrálné atómy v zlúčeninách **2'** a **2''** sú navzájom podobné a v ďalšej analýze môžu byť považované za rovnaké.

**Tab. 1** Hodnoty parametrov štiepenia v nulovom poli a  $g$ -faktorov vypočítaných na CASSCF/NEVPT2/def-TZVP(-f) úrovni pre centrálné atómy v komplexoch **2**, **3**, **2'** a **2''**.

	Atóm	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$E/D$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>2</b>	Ni1	+26,8	0,26	2,35	2,44	2,19
	Ni2	-9,47	0,29	2,21	2,17	2,26
<b>3</b>	Co1	+48,2	0,30	2,40	2,79	2,03
	Co2	-76,0	0,19	2,41	2,77	1,94
<b>2'</b>	Ni1	+12,4	0,19	2,19	2,27	2,30
	Ni2	+12,3	0,32	2,18	2,25	2,30
	Ni3	+13,5	0,19	2,18	2,26	2,30
	Ni4	+12,5	0,20	2,18	2,26	2,29
<b>2''</b>	Ni1	+9,58	0,21	2,21	2,26	2,29
	Ni2	-8,45	0,31	2,12	2,24	2,28

S hodnotami konštánt  $J$  získanými z DFT výpočtov ( $J_1 = -10,6$  cm<sup>-1</sup>,  $J_2 = +20,7$  cm<sup>-1</sup> a  $J_3 = +2,5$  cm<sup>-1</sup>) a spriemerovaním hodnôt  $g$ -faktorov na hodnotu  $g = 2,28$  sa bez ďalšieho fitovania podarilo dosiahnuť výbornú zhodu medzi experimentálnymi a vypočítanými hodnotami pre komplex **2** (**Obr. 6a**). Snaha o popis Co<sub>4</sub> systému podobným spôsobom však úspešná nebola (**Obr. 6b**, modrá farba). Uvedené poukazuje na skutočnosť, že koncept spinového Hamiltoniánu zlyháva pri úplnom popise správania takýchto systémov. Dôvodom je vysoký príspevok orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu. To dokladá aj hodnota  $g_z = 1,94$  zistená z *ab initio* výpočtov (**Hodnoty parametrov** pre jednotlivé centrálné atómy v zlúčeninách **2'** a **2''** sú navzájom podobné a v ďalšej analýze môžu byť považované za rovnaké).

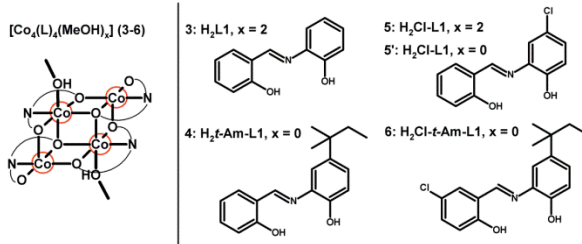
Tab. 1), ktorá je v rozpore z očakávanou hodnotou  $g_i > 2,0$  pre 3d<sup>7</sup> systém. Takýto systém preto aj naďalej zostáva veľkou výzvou v oblasti magnetochemie. S ohľadom na vyššie zmienené zjednodušenia pre komplex **2'** a **2''** bolo možné

analyzovať správanie zlúčenín so zahrnutím menšieho počtu parametrov:  $J_{12} = +8,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{34} = +9,3 \text{ cm}^{-1}$  (hodnoty konštant  $J_{ab}$  boli získané fitovaním smernice a úseku priamky lineárnej korelácie  $J_{ab}$  vs.  $\langle(\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni})\rangle$ ),  $g = 2,15$ ,  $D_{\text{loc}} = +14,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{lok}}/D_{\text{lok}} = 0,27$  pre  $2'$  a  $J_1 = J_3 = +2,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +10,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,31$ ,  $D_{\text{lok}} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{lok}}/D_{\text{lok}} = 0,28$  pre  $2''$ .

Nenulový základný spinový stav u komplexov  $2''$  a  $3$  a vysoká magnetická anizotropia centrálnych atómov robí z týchto komplexov potenciálnych kandidátov na jednomolekulové magnety. Teplotné merania v striedavom magnetickom poli odhalili frekvenčnú závislosť mimofázovej zložky  $\chi''$  v nulovom ( $3$ ) alebo slabom aplikovanom poli ( $2''$ ), čo znamená, že tieto látky sú jednomolekulové ( $3$ ) alebo poľom indukované jednomolekulové magnety ( $2''$ ). Analýzou týchto dát sa poradilo určiť hodnoty efektívnej energetickej bariéry  $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$ , pričom komplex  $3$  vykazuje podstatne vyššiu hodnotu (9,8–12,0) v porovnaní s komplexom  $2$  (2,5–4,8).

### 2.2.3 Komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ so Schiffovými bázami (4–6)

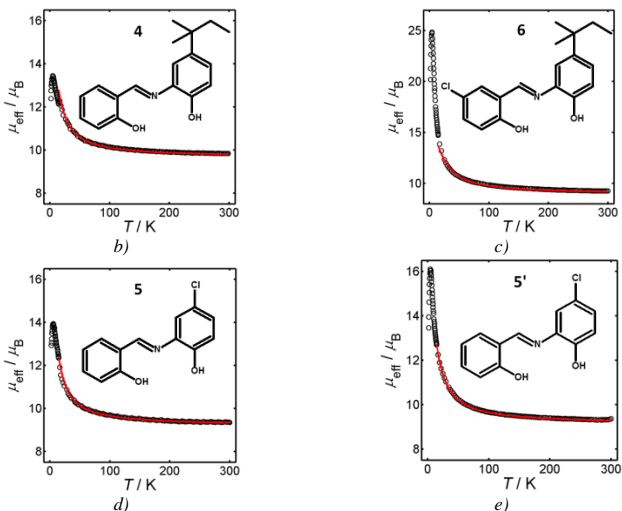
Kryštálová štruktúra zlúčenín  $4-6$  nebola vyriešená, predpoklad o štruktúre týchto zlúčenín bol vyslovený na základe výsledkov z nepriamych metód. Výsledky elementárnej analýzy poukazujú na zloženie vzorca  $[\text{Co}_4\text{L}_4(\text{MeOH})_x]$ ,  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2t\text{-Am-L1}$ ,  $x = 0$  ( $4$ ),  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{Cl-L1}$ ,  $x = 2$  ( $5$ ) a  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{Cl-}t\text{-Am-L1}$ ,  $x = 0$  ( $6$ ). Absorpcia žiarenia v IČ oblasti v rozsahu  $1600-1530 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) a  $3060-2870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{alif}}-\text{H})$ ) u zlúčenín  $4-6$  napovedá o prítomnosti použitých Schiffových báz ako ligandov v týchto komplexoch. Použitie termickej analýzy a infračervenej spektroskopie napomohlo zistiť prítomnosť molekúl MeOH u zlúčeniny  $5$ . Zahriatím zlúčeniny  $5$  na teplotu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  na dobu 8 hodín sa podarilo odstrániť molekuly MeOH, čím bola pripravená zlúčenina  $5'$ .



**Obr. 7** Schematické znázornenie predpokladanej štruktúry komplexov **3–6**.

Vzhľadom na spôsob koordinácie Schiffovej bázy  $H_2L1$  (tridentálny chelátujúci koordinačný mód) a výsledkov z CSD databázy sa predpokladá štvorjadrová štruktúra. Na základe podobnosti vlastností zlúčenín **4–6** so zlúčeninou **3** (zloženie, farba, rozpustnosť, magnetické vlastnosti) možno predpokladať, že zlúčeniny **4–6** vykazujú štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra tak ako zlúčenina **3**.

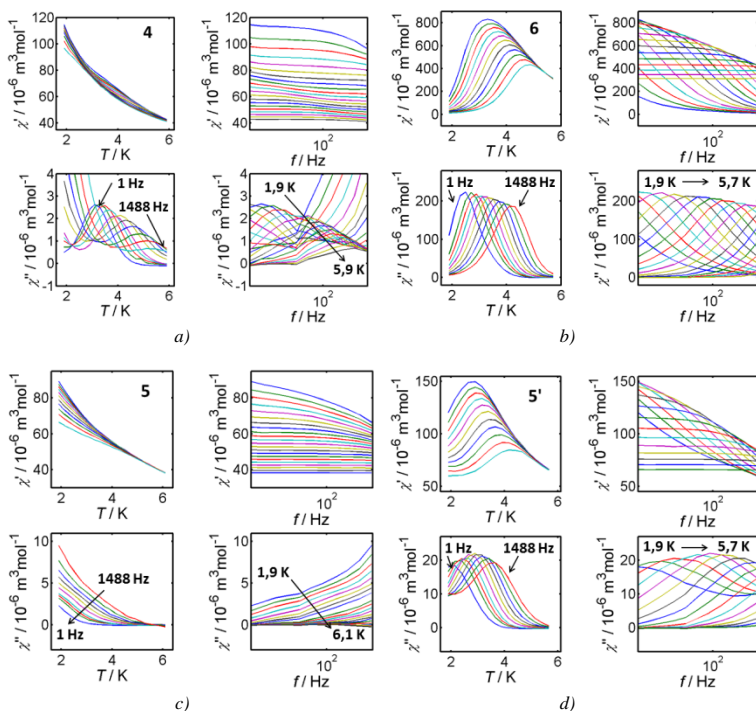
Teplotne závislé magnetické merania pre zlúčeniny **4–6** vykazujú prítomnosť maxima (**Obr. 8**), čo je charakteristické pre viacjadrové systémy s vnútromolekulovou feromagnetickou interakciou. Fitovaním teplotných dát v rozsahu 15–300 K sa podarilo potvrdiť predpoklad feromagnetickkej interakcie v komplexoch **4–6** ( $J/cm^{-1} = +2,1$  až  $+4,1$ ), pričom jej sila závisí od substitúcie použitej Schiffovej bázy.



**Obr. 8** Teplotne závislé dc merania v poli  $B = 0,1$  T pre zlúčeniny **4–6**. Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta.

Merania v striedavom magnetickom poli pre zlúčeniny **4–6** odhalili prítomnosť frekvenčne závislého signálu v nulovom poli u všetkých štyroch zlúčenín (**Obr. 9**), čo značí, že látky sú jednomolekulové magnety. Analýzou dát sa podarilo zistiť hodnoty  $U_{eff}/cm^{-1}$ , ktoré sa pohybujú v rozsahu 16,8–36,5, čo hovorí o vplyve substitúcie použitej Schiffovej bázy na dynamické vlastnosti zlúčenín.

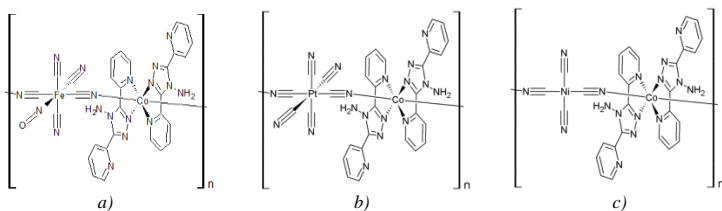




Obr. 9 Ac merania v nulovom poli pre zlúčeniny 4–6.

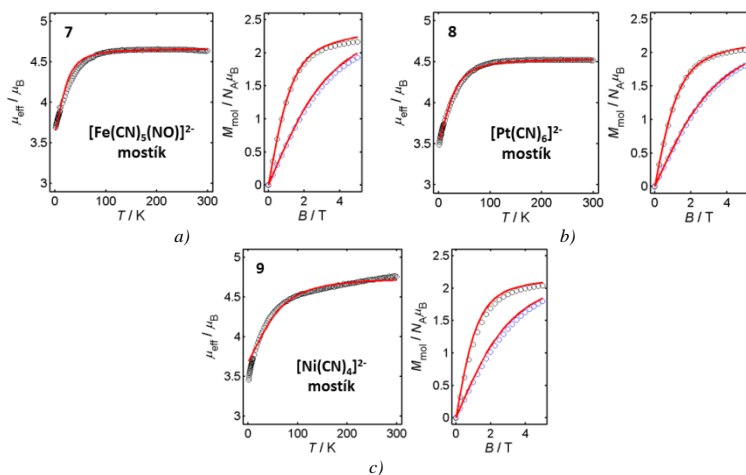
## 2.2.4 Komplexy Co<sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9)

Absolútna štruktúra zlúčenín 7–9 nebola zistená. Výsledky elementárnej analýzy napovedajú, že tieto zlúčeniny do svojej štruktúry zabudovávajú anión  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  (7),  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$  (8),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (9) a kation  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  v pomere 1:1. Na základe výsledkov literárnej rešerše sa predpokladá, že molekuly ligandu L3 sa na centrálny atóm koordinujú bidentátne chelátovo pomocou atómu dusíka v polohe 3 triazolového kruhu a atómom dusíka bližšieho pyridínového kruhu a zvyšne dve pozície tak pravdepodobne obsadzujú atómy dusíka kyanometalátových jednotiek, čím pravdepodobne dochádza k prepájaniu jednotiek  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  do polymérnej štruktúry.

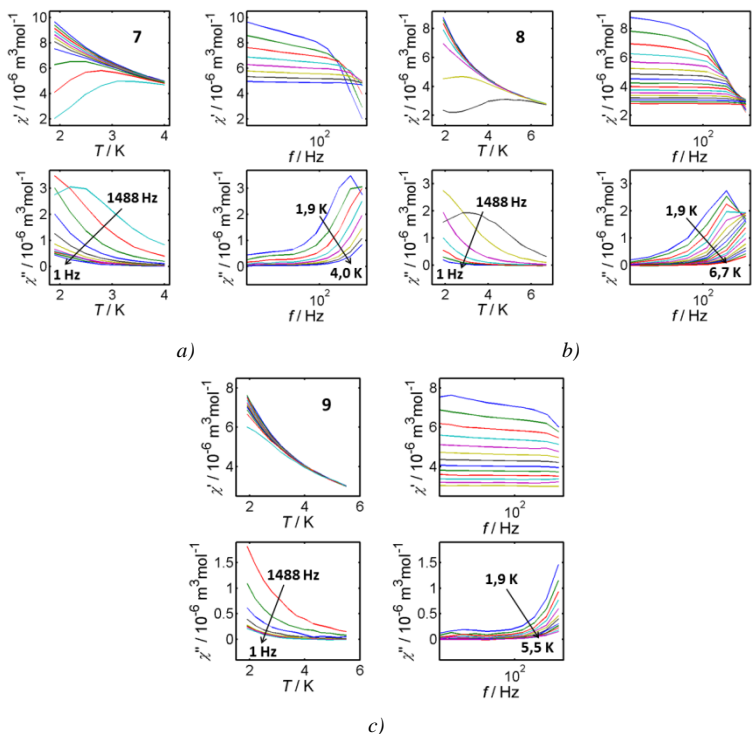


**Obr. 10** Schematické znázornenie predpokladanej štruktúry komplexov **7** (a), **8** (b) a **9** (c).

Výsledky magnetických meraní v jednosmernom magnetickom poli pre zlúčeniny **7–9** (**Obr. 11**) poukazujú na magnetickú anizotropiu systémov a/alebo prítomnosť antiferomagnetkej interakcie. Na analýzu dát bol použitý spinový Hamiltonián pre neinteragujúci jednojadrový systém, čím sa podarilo získať dobrú zhodu s experimentálnymi údajmi. Určené hodnoty parametra  $|D|/\text{cm}^{-1}$  (25–58), roncicity  $E/D$  (0,29–0,33) a  $g$ -faktora (2,34–2,45) poukazujú na vysokú magnetickú anizotropiu charakteristickú pre jednojadrové  $\text{Co}^{\text{II}}$  systémy. To, že sa použitý spinový Hamiltonián ukázal ako vhodný pre popis správania zlúčenín **7–9**, potvrdzuje predpoklad existencie dobre izolovaných jednojadrových  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  jednotiek oddelených diamagnetickými kyanometalátmi



**Obr. 11** (a-c) Dc merania pre zlúčeniny **7–9**. Teplotná závislosť  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$  pri  $B = 0,1$  T (vľavo) a poľová závislosť  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  pri  $T = 2$  a 5 K (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta.



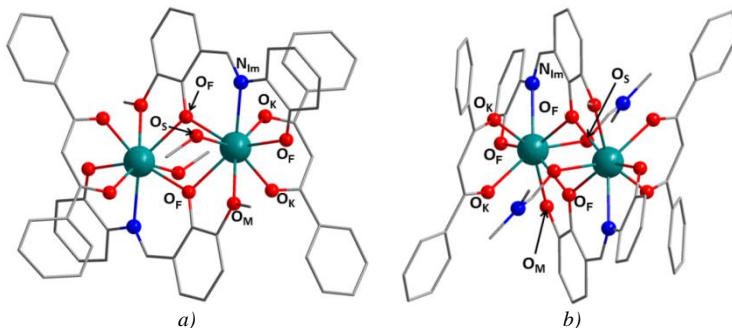
**Obr. 12** Ac merania v dc poli  $B = 0,2$  T pre zlúčeniny 7–9.

Vysoká magnetická anizotropia centrálnych atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$  v zlúčeninách 7–9 a absencia výmenných interakcií medzi  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  jednotkami viedli k štúdiu dynamických magnetických vlastností týchto zlúčenín. Ac merania (**Obr. 12**) odhalili frekvenčne závislý signál pre  $\chi''$  zložku v aplikovanom jednosmernom poli  $B = 0,2$  T, čo značí, že látky 7–9 sú poľom indukované jednomolekulové magnety. Zistené hodnoty  $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$  pre 7–9 sa pohybujú v rozsahu 5,8–18,6.

### 2.2.5 Dvojjadrové $\text{Ln}^{\text{III}}$ komplexy (10–15)

Monokryštalová röntgenová difrakčná analýza bola vykonaná u všetkých šiestich zlúčenín 10–15 a potvrdila izoštruktúrnosť v rámci série 10–12 a 13–15. Vzhľadom na veľkú vzájomnú podobnosť molekulových štruktúr u týchto dvoch sérií,

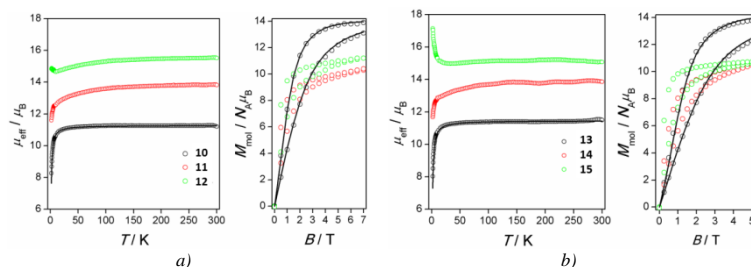
bude ich štruktúra v ďalšom texte diskutovaná spoločne. Zlúčeniny obsahujú centrosymetrické komplexné molekuly všeobecného vzorca  $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2(\text{L}_4)_2(\text{sol}v)_2]$  (*solv* = MeOH pre **10–12** alebo *dmf* pre **13–15**, **Obr. 13**). Schiffové bázy koordinujú centrálné atómy v antiparalelnom usporiadaní tvoriac dvojjadrovú  $\{\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2\}^{2+}$  jednotku. Ligand  $\text{L}_2^{2-}$  koordinuje centrálny atóm pomocou  $\{\text{NO}_2\}$  donorového súboru atómov a symetrický závislý ligand  $\text{L}_2^{2-}$  koordinuje tento atóm pomocou  $\{\text{O}_2\}$  donorového súboru atómov čím sa obsadzuje 5 miest v koordinačnej sfére. Zvyšné tri miesta zaplňajú dva atómy kyslíka chelátovo sa viažuceho ligandu  $\text{L}_4^-$  ligandu a koordinovanej molekuly rozpúšťadla. Väzbové vzdialenosti v koordinačných polyédroch (v Å) sa pohybujú v rozsahu 2,28–2,54. Centrálné atómy sú premostené dvoma atómami kyslíka fenoxi skupín a tvoria tak  $\{\text{Ln}_2\text{O}_2\}^{4+}$  jadro. Priemerná hodnota dĺžky týchto väzieb (v Å) sa pohybuje v rozsahu 2,35–2,39 so zodpovedajúcimi hodnotami väzbových uhlov (v °)  $\text{Ln}-\text{O}-\text{Ln}$  106,3–108,5. Kryštálová štruktúra komplexov **10–12** je podstatne odlišná od štruktúry komplexov **13–15**. Šesť nekoordinovaných molekúl MeOH v štruktúre komplexov **10–12** prepája cez reťazce vodíkových väzieb susedné komplexné molekuly do supramolekulových 1D reťazcov so vzdialenosťou (v Å) medzi centrálnymi atómami susedných komplexných molekúl v reťazi 10,89–10,93. Naproti tomu sa v kryštálovej štruktúre komplexov **13–15** nenachádzajú žiadne vyššie zmienené nekovalentné kontakty.



**Obr. 13** (a-b) Molekulová štruktúra komplexov **12** (a) a **15** (b). Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: zelená (Dy), červená (O), modrá (N), sivá (C).

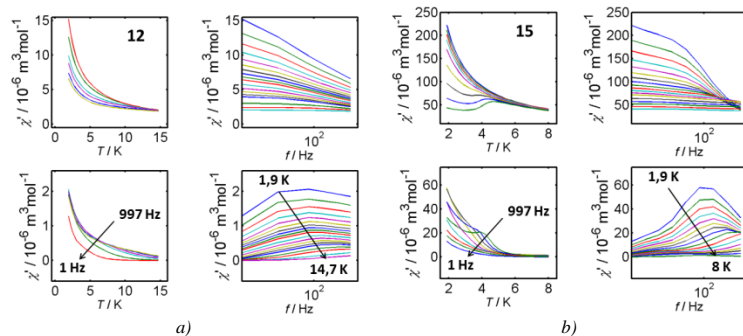
Výsledky magnetických meraní v jednosmernom magnetickom poli v jednosmernom magnetickom poli u  $\text{Gd}_2$  komplexov poukazujú na prítomnosť antiferomagnetkej interakcie a/alebo štiepenie v nulovom poli, čo potvrdila aj

analýza dát ( $J = -0,13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,01$  pre **10** a  $J = -0,17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = -0,25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,04$  pre **13**). Priebeh závislosti pre komplexy  $\text{Tb}_2$  a  $\text{Dy}_2$  možno vysvetliť depopuláciou excitovaných Starkových hladín, magnetickou anizotropiou a/alebo feromagnetickou (komplexy  $\text{Dy}_2$ ) prípadne antiferomagnetickou (komplexy  $\text{Tb}_2$ ) interakciou.



**Obr. 14** (a–b) Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeniny **10–12** (a) a **13–15** (b): teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu v dc poli  $B = 0,1 \text{ T}$  (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta.

Ac merania boli vykonané pre  $\text{Tb}_2$  a  $\text{Dy}_2$  zlúčeniny, avšak v prípade  $\text{Tb}_2$  zlúčenín sa nepodarilo získať žiaden signál ani po aplikácii slabého vonkajšieho jednosmerného magnetického poľa. Frekvenčne závislý signál  $\chi''$  v nulovom poli, indikujúci pomalú relaxáciu magnetizácie charakteristickú pre jednomolekulové magnety, sa podarilo získať len pre  $\text{Dy}_2$  zlúčeniny (**Obr. 15**). Analýza týchto dát odhalila navzájom podobné hodnoty  $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$  (18,8–21,9 pre **12** a 14,7–21,0 pre **15**).



**Obr. 15** (a–b) Experimentálne dáta z ac meraní v nulovom dc poli pre komplexy **12** (a) a **15** (b).

Experimentálne získané výsledky pre komplexy **12** a **15** boli podporené výpočtovými metódami, ktorých výsledky boli nasledovné:

- výška prvého excitovaného stavu ( $E/k$  v  $\text{cm}^{-1}$ ) je u oboch zlúčenín podobná, 160 pre **12** resp. 158 pre **15** a je vyššia ako určené hodnoty  $U_{\text{em}}/\text{cm}^{-1}$  (18,8–21,9 pre **12** a 14,7–21,0 pre **15**) čo poukazuje na komplexnejšiu relaxáciu magnetizácie týchto zlúčenín;
- axialita je v oboch komplexoch veľmi podobná ( $g_z = 19,6$  pre **12** resp. 19,5 pre **15**),  $g_x$  a  $g_y$  zložky sú vyššie v komplexe **12** ( $g_x = 0,020$ ,  $g_y = 0,030$  pre **12** a  $g_x = 0,005$ ,  $g_y = 0,006$  pre **15**), čo poukazuje na rýchlejšiu relaxáciu v komplexe **12**.
- veľkosť odchýlky ( $\alpha$ ) ľahkej osi  $g$ -tenzora pre základný a excitovaný stav je menšia pre komplex **15** ( $\alpha = 26,0^\circ$  pre **12** a  $\alpha = 11,4^\circ$  pre **15**), čo poukazuje na pomalšiu relaxáciu v tomto komplexe.

Rozdielna rýchlosť relaxácie magnetizácie v zlúčeninách **12** a **15** môže mať niekoľko dôvodov. Komplexy **12** a **15** majú zabudované rozdielne rozpúšťadlo (MeOH – **12**, *dmf* – **15**) do koordinačnej sféry, a tak vytvárajú odlišné ligandové pole. Ako druhý faktor možno zmieniť prítomnosť významných medzimolekulových kontaktov v komplexe **12**, ktoré môžu mať za následok potlačenie pomalej relaxácie magnetizácie.

### 3 ZÁVER

Predkladaná práca sa venuje problematike jednomolekulového magnetizmu, konkrétne ladeniu magnetických vlastností koordinačných zlúčenín 3d a 4f prvkov chemickou cestou. Podľa stanovených cieľov v kapitole **1 Úvod a ciele práce** sa možno k naplneniu stanovených cieľov vyjadriť nasledovne:

Bola vypracovaná literárna rešerš na tému viacjadrových komplexov Ni<sup>II</sup> a Co<sup>II</sup> vykazujúcich motív kubánového a neúplného dikubánového jadra. Výsledky literárnej rešerše poukazujú na nedostatok detailných štúdií magnetickej anizotropie takýchto systémov. Problematika polymérnych komplexov obsahujúcich izolované jednojadrové Co<sup>II</sup> jednotky poukazuje na potenciál takýchto zlúčenín správať sa ako jednomolekulové magnety, hoci doposiaľ nebolo publikovaných mnoho takýchto jednomolekulových magnetov. Spomedzi viacjadrových komplexov lantanoidov sa ako najjednoduchšie analyzovateľné systémy javia dvojjadrové centrosymetrické komplexy, pričom jednomolekulové magnety najčastejšie obsahujú atómy Dy<sup>III</sup>. Magnetické vlastnosti takýchto zlúčenín sú často študované aj teoretickými metódami a výsledky štúdií poukazujú na možnosť ladenia magnetických vlastností chemickou cestou.

V skupine viacjadrových komplexov 3d prvkov sa podarilo pripraviť a charakterizovať štruktúrne a magnetické vlastnosti štyroch komplexov obsahujúcich motív neúplného dikubánového jadra typu Ni<sub>6</sub>Na<sub>2</sub> (**1**), Ni<sub>4</sub> (**2** a **2'**), Co<sub>4</sub> (**3**) a kubánový komplex typu Ni<sub>4</sub> (**2'**). Zistené bolo nasledovné:

- rozdielna štruktúra zlúčenín **2**, **2'** a **2''** je výsledkom použitia rôzneho pomeru použitých rozpúšťadiel MeOH–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> za ináč rovnakých podmienok;
- vo všetkých piatich komplexoch sa vyskytuje feromagnetická a zároveň antiferomagnetická interakcia avšak ich magnetické vlastnosti sú rozdielne;
- predtým publikovanú *J*-koreláciu založenú na vzťahu *J* vs. <(Ni–O–Ni) sa podarilo potvrdiť v neúplnom dikubánovom komplexe **1** a kubánovom komplexe **2'**; takýto magnetoštruktúrny vzťah sa však v neúplných dikubánových komplexoch **2**, **2''** a **3** nepotvrdil;
- komplexy **2** a **3** vykazujú napriek izoštrukturalite výrazne odlišné magnetické vlastnosti; interpretácia magnetických vlastností Co<sub>4</sub> komplexu je však veľmi

problematická z dôvodu príspevku orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu;

- prítomnosť symetrického motívu kubánového a neúplného dikubánového jadra v pripravených  $\text{Ni}_4$  komplexoch (**2**, **2'** a **2''**) umožnila detailnú analýzu parametrov lokálnej magnetickej anizotropie; napriek vysokým hodnotám týchto parametrov ( $|D|/\text{cm}^{-1} = 8,5\text{--}29,1$ ,  $E/D = 0,19\text{--}0,32$ ) vedie skladanie nekolinearných lokálnych D-tenzorov k výraznému zníženiu molekulovej magnetickej anizotropie v komplexoch **2**, **2'** a **2''**;
- magneticke výmenné interakcie sa tak vo viacjadrových 3d systémoch ukazujú ako dôležitý faktor vplyvajúci na pomalú relaxáciu magnetizácie a dominujúca feromagnetická výmenná interakcia v komplexoch **2''** a **3** v kombinácii s magneticou anizotropiou vedie k pomalejšej relaxácii magnetizácie;  $\text{Co}_4$  systém sa z hľadiska výšky energetickej bariéry ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 9,8\text{--}12,0$ ) javí ako perspektívnejší v porovnaní s  $\text{Ni}_4$  komplexom ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 2,5\text{--}4,8$ ).
- pripravené boli aj štyri  $\text{Co}^{\text{II}}$  komplexy (**4**, **5**, **5'** a **6**) s rozdielne substituovanými Schiffovými bázami, u ktorých sa predpokladá štvorjadrová štruktúra; tieto zlúčeniny vykazujú pomalú relaxáciu magnetizácie v nulovom poli ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 16,3\text{--}36,5$ ), ktorá je založená na prítomnosti dominujúcej vnútramolekulovej feromagnetkej interakcií medzi centrálnymi atómami.

Ďalšou skupinou pripravovaných zlúčenín boli heterobimetalické komplexy (**7**, **8** a **9**) predpokladanej polymérnej štruktúry so striedaním jednojadrových  $\text{Co}^{\text{II}}$  jednotiek a diamagnetických kyanometalátov. Výsledky by sa dali zhrnúť nasledovne:

- všetky tri komplexy sa správajú ako poľom indukované jednoiónové jednomolekulové magnety s veľkou magneticou anizotropiou bez významných magnetických výmenných interakcií;
- aj napriek vysokej magnetickej anizotropii ( $|D|/\text{cm}^{-1} = 25\text{--}58$ ,  $E/D = 0,29\text{--}0,33$ ) v komplexoch **7–9** je výška efektívnej energetickej bariéry relatívne malá ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 5,8\text{--}18,6$ );
- použitie rozdielnych kyanometalátových mostíkov viedlo k ladeniu magnetických vlastností a výšky efektívnej energetickej bariéry v komplexoch **7–9**;



- neznalosť štruktúry komplexov **7–9** znemožňuje dôkladnú charakterizáciu ich magnetických vlastností.

Štruktúrna charakterizácia a štúdium magnetických vlastností boli vykonané aj na dvoch pripravených izoštruktúrnych sériách centrosymetrických Ln<sub>2</sub> komplexov (Ln = Gd, Tb, Dy) **10–12** a **13–15**. Zistené poznatky možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- rozdielny pomer reakčných rozpúšťadiel (MeOH–*dmf*) ovplyvňuje štruktúru pripravených komplexov a to v molekulovej (koordinovaná molekula MeOH v **10–12** alebo molekula *dmf* v **12–15**) aj v kryštálovej štruktúre komplexov (kokryštalizované molekuly MeOH tvoria vodíkové väzby v **10–12**, žiadne kokryštalizované molekuly rozpúšťadla sa v komplexoch **12–15** nenachádzajú);
- komplexy Gd<sub>2</sub> a Tb<sub>2</sub> vykazujú prítomnosť antiferomagnetickkej výmeny zatiaľ čo dáta pre komplexy Dy<sub>2</sub> poukazujú na prítomnosť feromagnetickkej výmeny;
- veľká spin-orbitálna interakcia viedla u Kramersových atómov (komplexy Dy<sub>2</sub> – **12** a **15**) k pozorovaniu pomalej relaxácie magnetizácie v nulovom poli;
- centrosymetrický motív umožnil detailnú analýzu vlastností komplexov Dy<sub>2</sub> a odhalil rýchlejšiu relaxáciu magnetizácie v komplexe **12**, pravdepodobne ako výsledok koordinácie odlišného rozpúšťadla, prípadne tvorby medzimolekulových kontaktov.

## 4 POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som chcel vyjadriť srdečné poďakovanie mojej rodine, priateľom a priateľke za podporu počas môjho štúdia. Poďakovanie patrí prof. RNDr. Zdeňkovi Trávníčkovi, Ph.D. za jeho vedenie práce, rady a pripomienky a vytvorenie pracovných podmienok. Veľká vďaka patrí konzultantovi Ing. Ivanovi Nemcovi, Ph.D. za jeho priateľský prístup, nespočetné množstvo nápadov, rád, vedenie v oblasti syntéz a veľkú podporu mojej osoby počas realizácie tejto práce. Poďakovať chcem aj doc. Ing. Radovanovi Herchelovi, Ph.D. za jeho nespočetné konzultácie týkajúce sa teórie magnetochémie, výpočtov a vyhodnocovania magnetických dát a jeho neúnavný prístup pri podpore mojej osoby.

V neposlednom rade chcem poďakovať kolegom z Katedry anorganické chémie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a členom Oddělení biologicky aktivních komplexů a molekulových magnetů Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů (RCPTM) za vytvorenie výborného pracovného prostredia. Konkrétne by som chcel poďakovať osobám z tohto pracoviska (pokiaľ to nie je uvedené inak) za pomoc pri realizácii tejto práce (abecedne):

- Mgr. Peter Antal, Ph.D., Mgr. Jakub Hutýra, doc. Mgr. Pavel Štarha, Ph.D. – za vykonanie termickej analýzy;
- Mgr. Alena Klanicová, Ph.D. – za zmeranie infračervených spektier;
- Pavla Richterová – za zmeranie elementárnej analýzy;
- Mgr. Tomáš Šilha, Ph.D. – za prípravu vzoriek na magnetické merania;
- Doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D. – za interpretáciu magnetických meraní a *ab initio* výpočty;
- Dr. Raphael Marx, Ing. Petr Neugebauer, Ph.D. (Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart) – zoznámenie s technikou vysokofrekvenčnej elektrónovej paramagnetickej rezonancie;
- Ing. Ivan Nemeč, Ph.D. – za vykonanie práškovej a monokryštálovej difrakčnej analýzy a určenie kryštálových štruktúr komplexov;
- Prof. Dr. Joris van Slageren (Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart) – umožnenie pracovať na zahraničnom pracovisku;
- Prof. RNDr. Zdeňkovi Trávníčkovi, Ph.D. – za vykonanie monokryštálovej difrakčnej analýzy a určenie kryštálových štruktúr komplexov.

Za finanční podporu chcem poďakovať nasledujúcim projektom:

- LO1305 (NPU I);
- CZ.1.05/2.1.00/03.0058 (EU EFPRR OP VaVpI);
- 7AMB15DE002 (projekt DAAD/MŠMT);
- Projekty Studentské grantové súťaže na UP: PrF\_2017\_018, PrF\_2016\_007, PrF\_2015\_019, PrF\_2014\_009, PrF\_2013\_015.

## 5 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

---

- 1 (a) R. A. Layfield, *Organometallics* 33 (2014) 1084. (b) S. Goswami, A. K. Mondal, S. Konar, *Inorg. Chem. Front.* 2 (2015) 687; (c) C. Papatriantafyllopoulou, E. E. Moushi, G. Christou, A. Tasiopoulos, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1597.
- 2 (a) D. Stepanenko, M. Trif, D. Loss, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 3740; (b) M. Affronte, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1731; (c) L. Bogani, *Molecular nanomagnets and related phenomena*, 164 (2015) 331.
- 3 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nat.* 365 (1993) 141.
- 4 G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* 122 (2006) 1.
- 5 (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 24 (2001) 2666; (b) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A. L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6645; (c) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, P. Rosa, A. L. Barra, P. Braunstein, *Chempluschem* 80 (2015) 1312; (d) L. K. Thompson, L. N. Dawe, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 13; (e) S. Chorazy, A. Hoczek, M. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, R. Podgajny, *CrystEngComm* 18 (2016) 1495.
- 6 (a) P. Zhang, Y. N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1728; (b) S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6655.
- 7 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 177.
- 8 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 379
- 9 K. Liu, X. Zhang, X. Meng, W. Shi, P. Cheng, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2423.
- 10 T. Tunc, M. Sari, M. Sadikoglu, O. Büyükgüngör, *J. Chem. Crystallogr.* 39 (2009) 672.
- 11 (a) M. A. Halcrow, J. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4167; (b) A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8141.

## 11 ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ A KONFERENČNÝCH PRÍSPEVKOV

### Publikácie k téme dizertačnej práce:

- Herchel, R., Nemeč, I., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology, *Dalton Trans.* 45 (2016) 18622.
- **Machata, M.**, Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., An octanuclear Schiff-base complex with a Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub> core: structure, magnetism and DFT calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 25821.
- Nemeč, I., Herchel, R., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an M<sub>4</sub>O<sub>6</sub> defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue, *New J. Chem.* 41 (2017) 11258.

### Publikácie nad rámec dizertačnej práce:

- Herchel, R., Nemeč, I., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Experimental and Theoretical Investigations of Magnetic Exchange Pathways in Structurally Diverse Iron(III) Schiff-Base Complexes, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 8625.

### Konferenčné príspevky súvisiace s témou dizertačnej práce:

- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Tetranuclear cubane-like and defective dicubane-like Ni(II) complexes, *4th Annual Conference RCPTM*, Svratka, Česká republika, 13. – 14.10.2014.
- Poster: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Dinuclear lanthanide(III) Schiff base complexes as candidates for single-molecule magnets, *XIX<sup>th</sup> International School on Coordination Chemistry*, Karpacz, Poľsko, 1. – 5.12.2014.
- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Štvorjadrové komplexy Ni(II) s motívom kubánového a neúplného dikubánového jadra, *67. Zjazd chemikov*, Horný Smokovec, Slovenská republika, 7. – 11.9.2015.

### Ďalšie konferenčné príspevky:

- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Marx, R., van Slageren, J., Trávníček, Z., Magnetizmus jednojadrových Mn(III) komplexov Schiffových báz, 67. Zjazd chemikov, Praha, Česká republika, 4. – 7.9.2016.

#### **Zahranická stáž:**

- 8/2015, 1/2016, 7–8/2016, Štuttgart, Nemecko, skupina prof. Jorisa van Slagerena, Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart.

#### **Vedľajšie aktivity doktorského štúdia:**

Príprava vzoriek a meranie na prístroji PPMS Dynacool a MPMS XL-7 SQUID magnetometri.

#### **Zapojenie do projektov:**

- NPU I, LO1305 *Rozvoj centra pokročilých technológií a materiáľů*. Výskumný program 3: *Biologicky aktivní sloučeniny a molekulární magnety na bázi komplexů přechodných kovů v interakci s nanokrystalickými magnetickými nosiči*, 1.10.2014 – 30.9.2019, **člen riešiteľského kolektívu, pozícia Junior researcher.**
- EU FP7 OP VaVpI, CZ.1.05/2.1.00/03.0058 *Regionální centrum pokročilých technologií a materiáľů*. Výskumný program 3: *Biologicky aktivní sloučeniny a molekulární magnety na bázi komplexů přechodných kovů v interakci s nanokrystalickými magnetickými nosiči*, 1.10.2010 – 30.9.2014, **člen riešiteľského kolektívu, pozícia Junior researcher.**
- DAAD/MŠMT 7AMB15DE002 *Magnetická anizotropie – klíč k tajemství jedno-molekulových magnetů*, 1.2.2015 – 31.12.2016, **člen riešiteľského kolektívu.**
- Projekty Studentské grantové soutěže na UP, **člen riešiteľského kolektívu:**
  - PrF\_2017\_018, *Komplexy přechodných kovů pro materiálový a medicínský výzkum*, 1.3.2017 – 28.2.2018.
  - PrF\_2016\_007, *Koordináční sloučeniny se zajímavou biologickou aktivitou nebo magnetickými vlastnostmi*, 1.3.2016 – 28.2.2017.
  - PrF\_2015\_019, *Protinádorové, protizánětlivé a magneticky zajímavé komplexy přechodných kovů*, 1.3.2015 – 29.2.2016.

- PrF\_2014\_009, *Medicínálně využitelné komplexní sloučeniny a magneticky zajímavé komplexy*, 1.3.2014 – 28.2.2015.
- PrF\_2013\_015, *Studium koordinačních sloučenin s medicínálně využitelnými a magneticky zajímavými vlastnostmi*, 1.3.2013 – 28.2.2014.

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů



## **DIZERTAČNÁ PRÁCA**

Študijný program: P1417 Chemie

Študijný odbor: Anorganická chemie

# **LADENIE MAGNETICKEJ ANIZOTROPIE VO VIACJADROVÝCH A POLYMÉRNÝCH KOMPLEXOCH VYBRANÝCH PRECHODNÝCH A VNÚTORNE PRECHODNÝCH KOVOV**

*Tuning of magnetic anisotropy in polynuclear and polymeric complexes of transition  
and inner transition metals*

**Mgr. Marek Machata**

Školiteľ: Prof. RNDr. Zdeňek Trávníček, Ph.D.

Konzultant: Ing. Ivan Nemeč. Ph.D.

Olomouc 2017



Prehlasujem, že som dizertačnú prácu s názvom *Ladenie magnetickej anizotropie vo viacjadrových a polymérnych komplexoch vybraných prechodných a vnútorne prechodných kovov* napísal samostatne pod vedením prof. RNDr. Zdeňka Trávníčka, Ph.D. a konzultanta Ing. Ivana Nemca, Ph.D. s použitím literatúry uvedenej v zozname použitej literatúry.

Mgr. Marek Machata

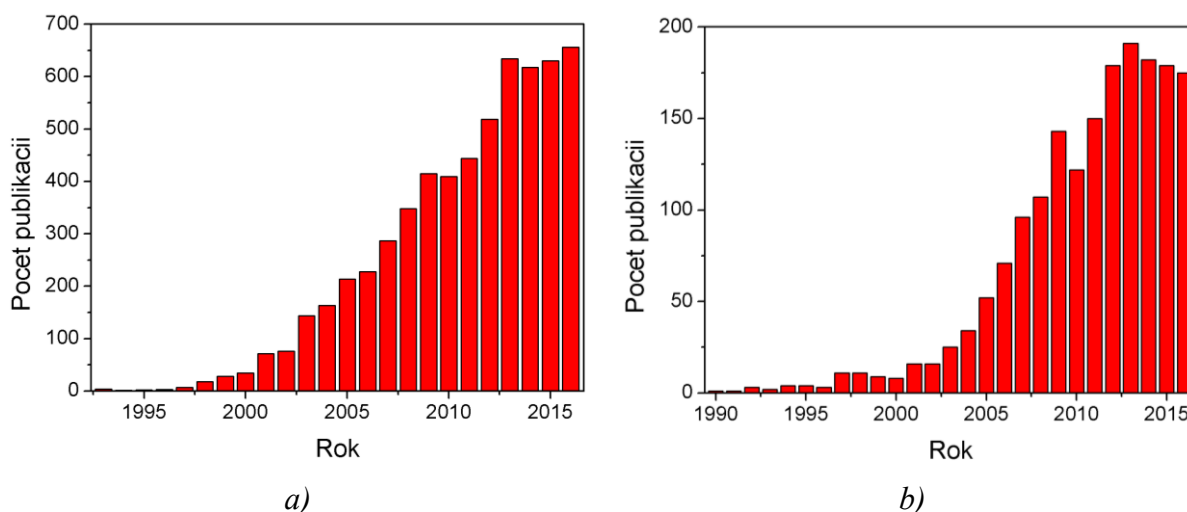
## Obsah

<b>1 ÚVOD A CIELE PRÁCE.....</b>	<b>3</b>
<b>2 TEORETICKÝ ÚVOD A SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY.....</b>	<b>7</b>
2.1 Jednomolekulový magnetizmus .....	7
2.2 Molekulový magnetizmus a komplexy 3d prvkov .....	9
2.2.1 Súčasný stav problematiky: Komplexy Ni <sup>II</sup> s motívom kubánového alebo neúplného dikubánového jadra.....	13
2.2.2 Súčasný stav problematiky: Komplexy Co <sup>II</sup> s motívom kubánového alebo neúplného dikubánového jadra.....	15
2.2.3 Súčasný stav problematiky: Polymérne komplexy Co <sup>II</sup> vykazujúce jav jednomolekulového magnetizmu .....	20
2.3 Molekulový magnetizmus a komplexy 4f prvkov .....	23
2.3.1 Súčasný stav problematiky: Dvojjadrové komplexy Ln <sup>III</sup> so Schiffovými bázami .....	26
<b>3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....</b>	<b>30</b>
3.1 Použité metódy charakterizácie .....	30
3.2 Použité chemikálie a ligandy .....	31
3.3 Príprava komplexov .....	32
3.3.1 Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra (1–3)	32
3.3.2 Viacjadrové komplexy Co <sup>II</sup> so Schiffovými bázami (4–6) .....	33
3.3.3 Komplexy Co <sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9).....	34
3.3.4 Dvojjadrové Ln <sup>III</sup> komplexy (10–15) .....	35
3.4 Neúspešné syntézy.....	36
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUSIA .....</b>	<b>38</b>
4.1 Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra .....	38
4.1.1 Osemjadrový komplex vzorca (Pr <sub>3</sub> NH)[Na <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> (L1) <sub>4</sub> (Bnz) <sub>5</sub> (HBnz)(OH) <sub>2</sub> (ace)]·Et <sub>2</sub> O (1).....	38
4.1.2 Štvorjadrové komplexy vzorca [M <sub>4</sub> (L1) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ] (2–3).....	42
4.2 Komplexy Co <sup>II</sup> so Schiffovými bázami (4–6) .....	54

4.3	Komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9).....	61
4.4	Dvojjadrové $\text{Ln}^{\text{III}}$ komplexy (10–15) .....	67
<b>5</b>	<b>ZÁVER</b> .....	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>POĎAKOVANIE</b> .....	<b>84</b>
<b>8</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV</b> .....	<b>86</b>
<b>9</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....	<b>91</b>
<b>10</b>	<b>SPOLUPODIEL AUTORA NA PRÁCI</b> .....	<b>99</b>
<b>11</b>	<b>ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ A KONFERENČNÝCH PRÍSPEVKOV</b> ....	<b>100</b>
<b>12</b>	<b>PRÍLOHY</b> .....	<b>103</b>

# 1 ÚVOD A CIELE PRÁCE

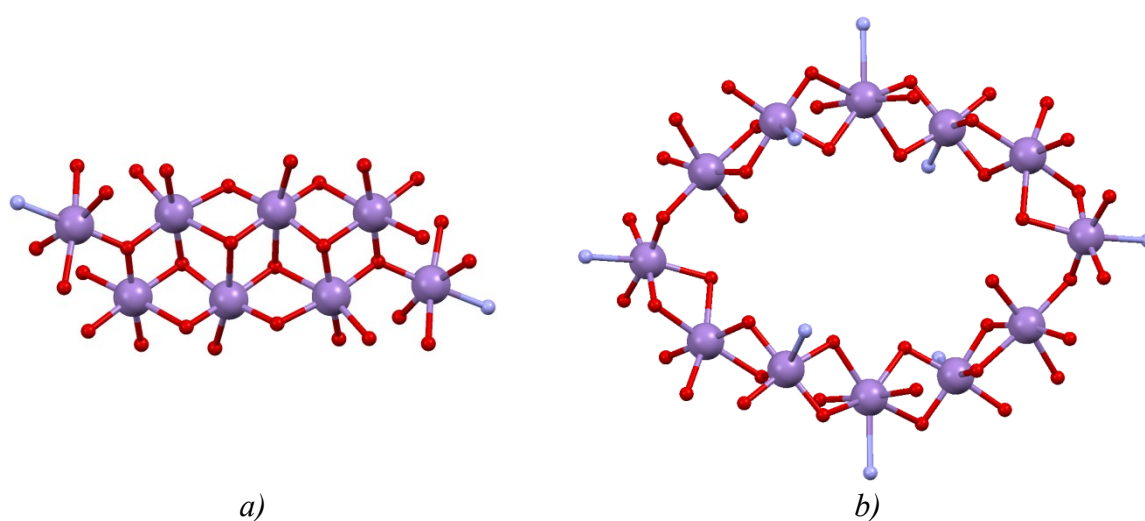
Molekulové magnety sú triedou magnetických materiálov založených na organických a/alebo anorganických molekulách a/alebo iónoch [1]. Tak ako aj tradičné magnety (napr. Fe, Co, Ni, Gd, Dy), fungujúce na úrovni mikrometrov, molekulové magnety sa vyznačujú magnetickými vlastnosťami ako napríklad feromagnetizmus, antiferomagnetizmus, ferrimagnetizmus a ďalšie [2]. Na rozdiel od klasických magnetických materiálov, využívaných v rôznych oblastiach každodenného života od mikroelektroniky až po elektromagnety, disponujú novými vlastnosťami ako je mechanická ohybnosť, nízka hustota, optická aktivita či rozpustnosť v bežných organických rozpúšťadlách, čo rozširuje spektrum ich využitia [3]. Ako samostatné triedy molekulových magnetických materiálov sa vyčleňujú jednomolekulové magnety (z anglického názvu *single-molecule magnets*) a jednoreťazkové magnety (z anglického názvu *single-chain magnets*) [4, 5]. Takéto látky sú schopné fungovať na úrovni samostatných magnetických jednotiek v nanometrovej škále, čo ich predurčuje na aplikácie v oblasti kvantových výpočtov [6], molekulovej spintroniky [7] či pamäťových médií s vysokou hustotou zápisu [8]. Aktuálnosť a rastúcu zaujímavosť tejto problematiky dokladajú aj grafy na **Obr. 1** popisujúce časovú závislosť počtu publikácií pojednávajúcich o jednomolekulových a jednoreťazkových magnetoch od ich počiatku (výsledky z databázy Web of Science).



**Obr. 1** Grafické zobrazenie závislosti ročného počtu publikácií týkajúcich sa jednomolekulového magnetizmu (a) a jednoreťazkového magnetizmu (b). Údaje boli získane z internetovej databázy Web of Science s použitím kľúčových slov *single-molecule magnetism* resp. *single-chain magnetism*.

Od objavu prvého jednomolekulového magnetu v roku 1993, ktorým bol dvanásťjadrový komplex  $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$  [9], boli pripravované jednomolekulové magnety na báze viacjadrových

komplexov 3d prvkov [4<sup>b-d</sup>]. Tento spôsob prípravy jednomolekulových magnetov vychádzal z predpokladu silnejších výmenných interakcií medzi atómami 3d prvkov, a tak možnosti dosiahnuť vyššiu hodnotu spinu v častici (molekula, ión). Takto možno navýšiť energetickú bariéru brániacu relaxácií magnetizácie z magnetizovaného stavu a pozorovaniu jednomolekulového magnetizmu. Ako centrálné atómy sa najčastejšie používali Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup> [10]. Pripravené boli molekulové magnety so štruktúrnym motívom kubánového (z anglického názvu *cubane core*) [11] a neúplného dikubánového jadra (z anglického názvu *defective dicubane core*) [12], motívom mriežky (z anglického názvu *grid*) [13], kola (z anglického názvu *wheel*) [14] a ďalších zaujímavých topologických útvarov [15] (**Obr. 2**).



**Obr. 2** Štruktúrny motív spojených neúplných dikubánových jadier a kola (fialová – Mn, červená – O, svetlomodrá – N). Štruktúry boli prevzaté z literatúry [16].

Vnútorne prechodné prvky sa vyznačujú vysokou axiálnou magnetickou anizotropiou, ktorá je potrebná pre zachovanie magnetizovaného stavu častíc. Práve preto sa komplexy lantanoidov často študujú v kontexte jednomolekulového magnetizmu [17], predovšetkým koordinačné zlúčeniny Dy<sup>III</sup> [18]. Ďalšie jednomolekulové magnety 4f prvkov zahŕňajú prevažne atómy Tb<sup>III</sup> [19], Ho<sup>III</sup> [20] a Er<sup>III</sup> [21]. Zaujímavé magnetické vlastnosti komplexov 3d prvkov a komplexov 4f prvkov viedli k príprave heterobimetalických 3d-4f komplexov [22].

Od roku 2011 sa vo veľkej miere začali študovať jednomolekulové magnety obsahujúce len jeden paramagnetický centrálny atóm, takzvané jednoiónové magnety (z anglického názvu *single-ion magnets*) [23]. Pri takýchto zlúčeninách sa pozornosť sústreďuje na výber vhodného ligandu, ktorý ovplyvňuje koordinačné číslo a geometriu koordinačného polyédra

centrálneho atómu, a tak jeho magnetickú anizotropiu [24]. Výberom vhodných ligandov možno pripraviť aj polymérne komplexy, u ktorých sú paramagnetické centrálné atómy dostatočne vzdialene na to aby mohli interagovať a zlúčeniny sa tak môžu správať ako samostatné jednoiónové magnety. Jednoiónové magnety sú najjednoduchšie systémy, ktoré možno študovať v kontexte jednomolekulového magnetizmu v snahe pochopiť toto správanie [24].

V oblasti jednomolekulového magnetizmu sa venuje pozornosť hľadaniu cesty ako navýšiť a ladiť výšku energetickej bariéry v pripravených jednomolekulových magnetoch chemickou cestou a hľadaniu vzťahu medzi štruktúrnymi informáciami a magnetickými vlastnosťami [25]. Táto práca sa teda venuje problematike jednomolekulového magnetizmu v kontexte ladenia magnetickej anizotropie chemickou cestou. V kapitole **2 Teoretický úvod a súčasný stav problematiky** sa v stručnosti vysvetľuje teoretický základ jednomolekulového magnetizmu na báze 3d a 4f prvkov a oboznamuje s touto problematikou pre viacjadrové komplexy Ni<sup>II</sup> a Co<sup>II</sup>, komplexy Co<sup>II</sup> s polymérnou štruktúrou a dvojjadrové komplexy Ln<sup>III</sup>. Literárna rešerš bola vypracovaná za pomoci dostupných vedeckých databáz (napr. Cambridgeská štruktúrna databáza, SciFinder, Scopus, Web of Science).

Kapitola **3 Experimentálna časť** zahŕňa stručný popis syntéz pripravených zlúčenín a použitých meracích techník a súpis výsledkov použitých metód charakterizácie. Kapitola **4 Výsledky a diskusia** uvádza dôležité informácie a závery týkajúce sa štruktúry pripravených zlúčenín, ich magnetických vlastností a hľadania vzťahu medzi týmito vlastnosťami.

Dizertačná práca si vytýčila nasledujúce ciele:

1. spracovanie literárnej rešerše na zadanú tému pre vybrané typy zlúčenín s použitím internetových zdrojov a dostupnej literatúry;
2. syntézu, štruktúrnu charakterizáciu a štúdium magnetických vlastností koordinačných zlúčenín prvkov s veľkou magneticou anizotropiou ako potenciálnych jednomolekulových magnetov s nasledujúcimi štruktúrnymi typmi:
  - a) viacjadrové zlúčeniny 3d prvkov (Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>) vykazujúce štruktúrny motív kubánového alebo neúplného dikubánového jadra s použitím rôznych tridentálnych Schiffových báz odvodených od salicylaldehydu a rôznych rozpúšťadiel;
  - b) 1D polymérnych zlúčenín Co<sup>II</sup> obsahujúcich rôzne diamagnetické kyanometalátové mostíky za použitia bidentátneho *N*-donorového heterocyklického ligandu odvodeného od 4-amino-4*H*-1,2,4-triazolu;

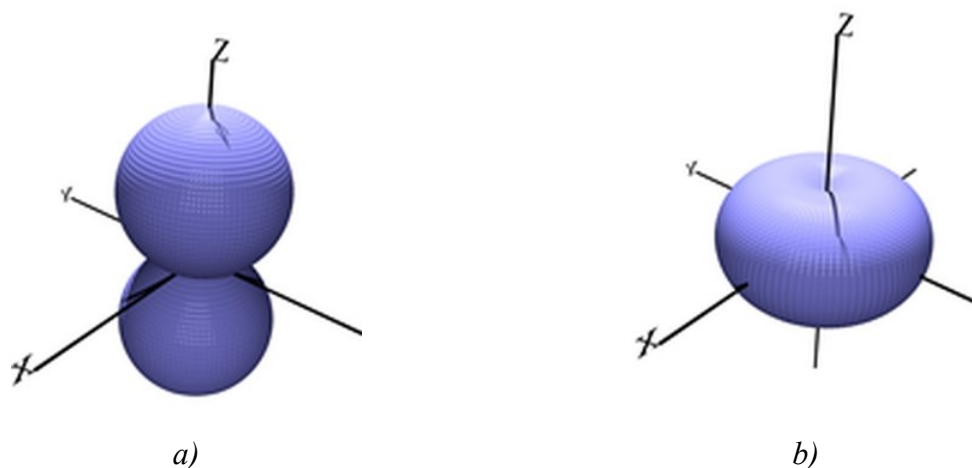
- c) viacjadrových  $\text{Ln}^{\text{III}}$  koordinačných zlúčenín s polydentárnymi Schiffovými bázami a rôznymi rozpúšťadlami;
3. obmenou reakčných podmienok (rozdielne rozpúšťadlo, diamagnetický mostík, substitúcia Schiffovej bázy) ladit' magnetické vlastnosti pripravených zlúčenín a hľadať vzťah medzi ich štruktúrou a magnetickými vlastnosťami.

## 2 TEORETICKÝ ÚVOD A SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

### 2.1 Jednomolekulový magnetizmus

Kapitola 2.1 a úvodná časť kapitol 2.2 a 2.3 boli napísané s použitím literatúry [24<sup>a</sup>,26]. Na ďalšie poznatky uvedené v týchto kapitolách, ktoré nie sú obsiahnuté v literatúre [24<sup>a</sup>,26], sú literárne odkazy uvedené priamo v texte.

Jednomolekulový magnet je látka vykazujúca pomalú relaxáciu magnetizácie, ktorá je výlučne molekulového pôvodu. Pre pozorovanie takéhoto správania musí látka spĺňať nasledujúce podmienky: základná magnetoaktívna častica (molekula, ión alebo iný fragment kryštálovej štruktúry) musí vykazovať nenulový **spinový  $S$**  (3d prvky) alebo **celkový moment hybnosti  $J$**  (4f prvky), **anizotropiu magnetizácie** (nehomogénny rozvoj magnetizácie v priestore, **Obr. 3**) s dominantným vývojom pozdĺž jednej osy (uniaxiálna, Isingová, typu ľahká os) a len **slabé medzimolekulové kontakty** medzi základnými magnetonositeľmi (molekúly, ióny alebo iné fragmenty kryštálovej štruktúry).



**Obr. 3** Znáozornenie magnetickej anizotropie typu ľahká os (a) a ľahká rovina (b). Obrázky boli prevzaté z literatúry [27].

Jednomolekulovými magnetmi sú koordinačné zlúčeniny rôznych prechodných (napr. Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>) a vnútorne prechodných prvkov (napr. Dy<sup>III</sup>, Ho<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup>) [4,17]. Okrem vhodnej **voľby centrálného atómu** je potrebný aj starostlivý **výber ligandov**, ktoré ovplyvňujú koordinačné číslo, tvar a deformáciu koordinačného polyédra a **ladia tak magnetickú anizotropiu a výmenné interakcie** v pripravenom komplexe. Výberom vhodného ligandu možno taktiež zväčšiť vzdialenosť medzi centrálnymi atómami susedných magnetoaktívnych jednotiek (molekúl, iónov alebo iných fragmentov kryštálovej štruktúry) a



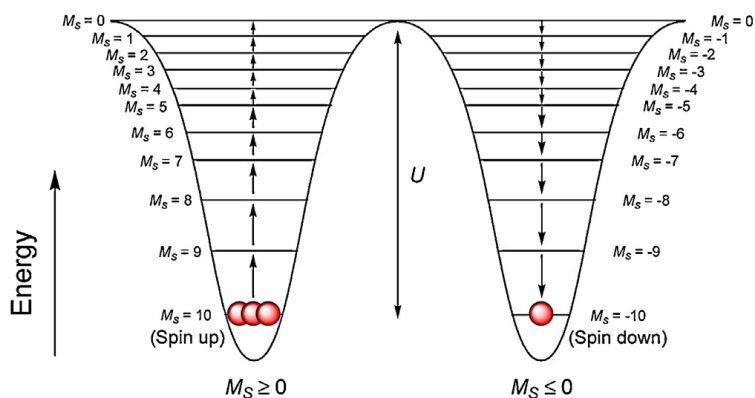
minimalizovať tak neväzbové kontakty. Špeciálnou triedou jednomolekulových magnetov sú koordinačné zlúčeniny obsahujúce jeden centrálny atóm kovu, ktoré sa označujú aj ako jednoiónové magnety.

Základnou charakteristikou jednomolekulových magnetov je **relaxačný čas** a **energetická bariéra** brániaca relaxácií z magnetizovaného stavu. Energetická bariéra  $U$  pre spinové systémy (komplexy 3d prvkov) je definovaná pomocou spinu rovnicami

$$U = |D|S^2 \quad (1)$$

$$U = |D|(S^2 - 1/4) \quad (2)$$

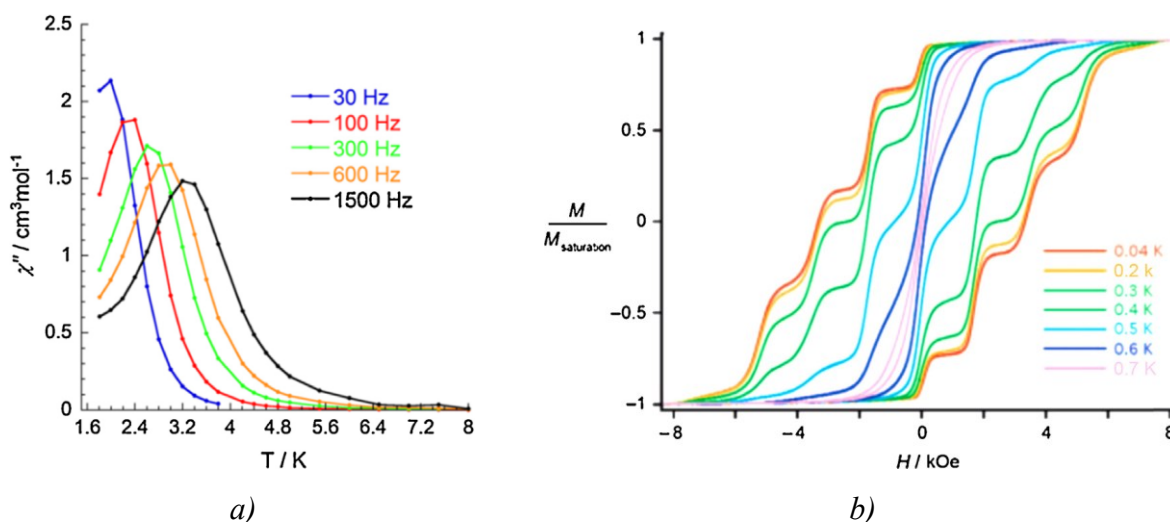
pričom rovnica 1 popisuje systémy s celočíselnou hodnotou spinu a rovnica 2 neceločíselne spiny. Relaxácia môže prebiehať viacerými spôsobmi – teplotne, teplotne asistovaná a kvantovým tunelovaním. Ak látka vykazuje príliš rýchlu relaxáciu cez energetickú bariéru alebo je energetická bariéra príliš nízka jav jednomolekulového magnetizmu nie je možné detegovať dostupnými technikami.



**Obr. 4** Znáznorenie energetickej bariéry pre 3d systém so základným spinovým stavom  $S = 10$ . Obrázok je prevzatý z literatúry [22<sup>a</sup>].

Pomalá relaxácia magnetizácie sa zisťuje pomocou meraní v striedavom magnetickom poli (**ac merania** z anglického názvu *alternating current*). Dochádza tak k oscilácií vektora magnetickej susceptibility a jeho rozkladu na **fázovú** ( $\chi'$ ) a **mimofázovú** ( $\chi''$ ) zložku. U látok vykazujúcich magnetické usporiadanie je hodnota  $\chi''$  pod kritickou teplotou nenulová a jej teplotný priebeh pri dostatočne pomalej relaxácií vykazuje prítomnosť maxima. V prípade jednomolekulových magnetov je však výška a poloha tohto maxima závislá na použitej frekvencii aplikovaného striedavého poľa tak, že s rastúcou hodnotou frekvencie klesá

a posúva sa smerom k vyšším teplotám (**Obr. 5a**). U systémov s rýchlejšou relaxáciou a/alebo nižšou energetickou bariérou je pozoruje len frekvenčná závislosť jednotlivých teplotných kriviek bez pozorovaných maxím. Veľmi častým javom je, že látka pri ac meraniach poskytne nulový signál pre  $\chi''$ , avšak po aplikácii nízkeho jednosmerného magnetického poľa (rádovo  $10^{-1}$  T) sa frekvenčne závislý  $\chi''$  signál pozoruje [28]. Takýmto látkam sa hovorí poľom indukované jednomolekulové magnety. Pre jednomolekulové magnety sa okrem vyššie zmienených meraní vykonávajú taktiež hysterézne merania pri nízkej teplote s rýchlou zmenou magnetického poľa. Existencia javu jednomolekulového magnetizmu sa v meraní prejaví schodovým charakterom **hysteréznych slučiek** (**Obr. 5b**), čo priamo odráža kvantové tunelovanie magnetizácie v systéme.



**Obr. 5** (a) Znáznorenie teplotnej závislosti mimofázovej zložky magnetickej susceptibility  $\chi''$  pre vybrané frekvencie striedavého poľa. (b) Hysterézne krivky boli merané pri teplotách 0,04–0,7 K. Obrázky sú prevzaté z literatúry [22<sup>a</sup>].

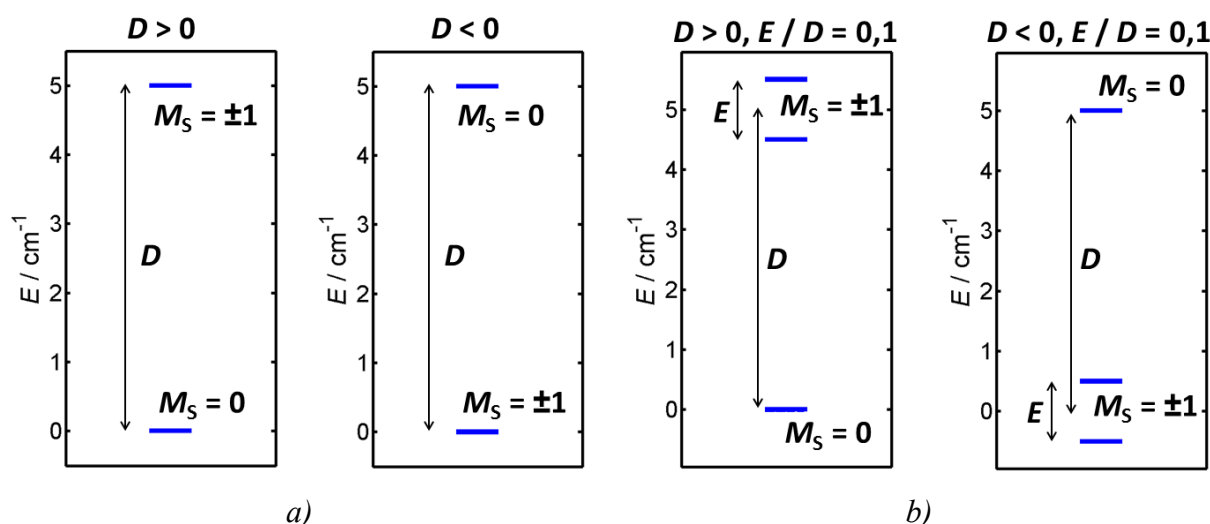
## 2.2 Molekulový magnetizmus a komplexy 3d prvkov

V koordinačných zlúčeninách 3d prvkov je **štiepenie** energetických hladín spin-orbitálnou interakciou výrazne nižšie (rádovo  $1\text{--}10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) ako **účinkom ligandového poľa** (rádovo  $10^3\text{--}10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), a preto vo veľkej väčšine prípadov možno jednotlivé stavy spoľahlivo opísať pomocou **spinu  $S$**  a **jeho projekcie  $m_s$** . Takto možno uvažovať len energetické stavy so spinom  $S$  s degeneráciou  $2S+1$ , teda spinové multiplety. **Jednojadrový systém (jediný spinový multiplet)** so spinom väčším ako  $1/2$  potom možno popísať spinovým Hamiltoniánom v tvare

$$\hat{H}_a = [D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)] + \mu_B g_a B_a \hat{S}_a \quad (3)$$

kde prvý člen charakterizuje štiepenie multipletu v nulovom poli účinkom spin-spinovej a spin-orbitálnej interakcie a druhý štiepenie v magnetickom poli.

Veličiny  $D$  a  $E$  sú **parametre axiálneho** resp. **rombického štiepenia v nulovom poli** a vyjadrujú mieru rozštiepenia spinového multipletu. Jeho veľkosť súvisí s energetickým rozdielom medzi hladinami s rozdielnou hodnotou  $|m_S|$  a znamienko určuje ich vzájomnú polohu v energetickom diagrame tak, že pri zápornej hodnote  $D$  sú magneticky produktívnejšie hladiny v diagrame energeticky nižšie (**Obr. 6a**). Parameter  $E$  charakterizuje ďalšie štiepenie energetických stavov s rozdielnymi hodnotami  $|m_S|$  a v prípade systémov s neceločíselným spinom aj stavy s rovnakou hodnotou  $|m_S|$  (**Obr. 6b**). V literatúre sa tento parameter uvádza väčšinou vo forme pomeru  $E/D$ , pričom toto číslo môže dosiahnuť najvyššiu hodnotu rovnú  $1/3$ . V opačnom prípade dochádza k zmene súradnicových osí  $D$ -tenzora. Pre uniaxiálny typ magnetickej anizotropie a teda pozorovanie javu jednomolekulového magnetizmu je žiaduce, aby bola hodnota parametra  $D$  záporná a zároveň hodnota pomeru  $E/D$  malá, alebo pri veľkej hodnote  $E/D$  musí byť hodnota  $D$  kladná. Pre výšku energetickej bariéry je dôležité aby bola absolútna hodnota parametra  $D$  veľká (viď rovnice 1 a 2).



**Obr. 6** Energetický diagram v nulovom poli pre jednojadrový systém so spinom  $S = 1$ ,  $g = 2$  a  $D = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$   $E/D = 0$  (a) a  $D = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0,1$  (b).

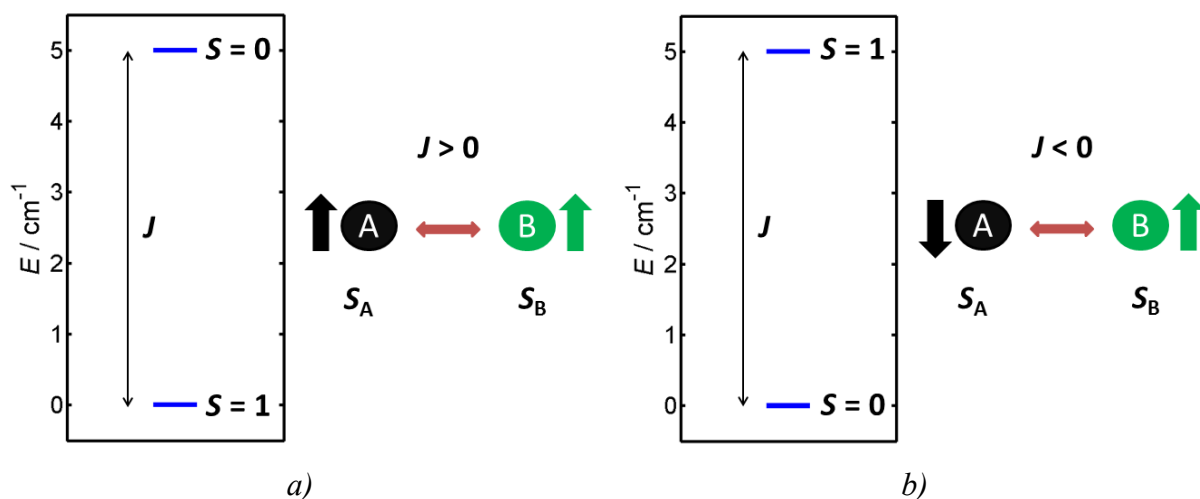
Parameter  $g_a$  vystupujúci v poslednom člene rovnice 1 je **g-faktor** v  $a$ -tom smere karteziánskej sústavy. Rozdielne hodnoty  $g$ -faktora v jednotlivých osiach súradnicovej sústavy taktiež prispievajú k magnetickej anizotropii systému. Zmienené parametre magnetickej anizotropie je možné najlepšie študovať a ladiť v jednojadrových systémoch.

Komplexy  $\text{Co}^{\text{II}}$  a ďalších 3d prvkov v nižších koordinačných číslach, kde je príspevok orbitálneho momentu hybnosti významný, sa ukazujú ako vhodné systémy pre pozorovanie javu jednomolekulového magnetizmu.

Vo **viacjadrových systémoch** môže dochádzať k výmenným interakciám medzi jednotlivými centrálnymi atómami 3d prvkov a energia systému je popisovaná **viacerými spinovými multipletmi**. Pre takýto systém je nutné postulovať spinový Hamiltonián, ktorý pre každý centrálny atóm zahŕňa členy uvedené v rovnici 3 a ďalší člen popisujúci výmenné interakcie v systéme. Za predpokladu izotropnej výmennej interakcie možno pre dvojjadrový systém so spinmi  $S_A$  a  $S_B$  písať rovnicu

$$\hat{H} = -J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) \quad (4)$$

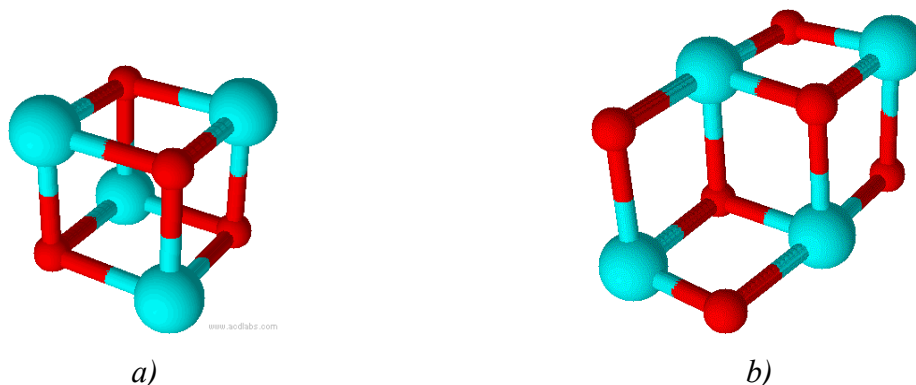
pričom  $J$  je **konštanta výmennej interakcie** charakterizujúca mieru rozštiepenia spinových multipletov. V prípade **kladnej** hodnoty konštanty  $J$  má základný energetický stav najvyššiu hodnotu spinu, príslušná výmena nesie prívlastok **feromagnetická** a interagujúce spiny sa orientujú navzájom paralelne (**Obr. 7a**). Ak má nižšiu energiu multiplet s najnižšou hodnotou spinu je výmenná interakcia **antiferomagnetická** s antiparalelným usporiadaním spinov interagujúcich centrálnych atómov a  $J < 0$  (**Obr. 7b**). Vo viac ako dvojjadrových komplexoch je situácia zložitejšia, pretože výmena medzi jednotlivými párami môže mať rozdielny charakter a silu.



**Obr. 7** Energetický diagram v nulovom poli pre dvojjadrový systém so spinmi  $S_A = S_B = 1/2$ ,  $g = 2$ ,  $D = 0$ ,  $E/D = 0$ ,  $J = +5 \text{ cm}^{-1}$  (a) a  $J = -5 \text{ cm}^{-1}$  (b).

Postupným spájaním spinov centrálnych atómov vo viacjadrových systémoch feromagnetickou výmenou možno navýšiť celkový spin v magnetoaktívnej častici a zvýšiť tak

energetickú bariéru preklopenia spinu (viď rovnice 1 a 2). Táto metóda prípravy jednomolekulových magnetov má však dve nevýhody. Vo viacjadrových systémoch vo všeobecnosti dochádza k poklesu molekulovej anizotropie v dôsledku rôznej orientácie  $D$ -tenzorov centrálnych atómov, a tak k ich čiastočnej vzájomnej kompenzácií. Touto metódou taktiež nie je možné vopred predpovedať k akým výmenným interakciám bude v pripravenom komplexe dochádzať. Snahou je teda pripraviť komplexy takých štruktúrnych typov, kde sa dajú čiastočne predpovedať vybrané štruktúrne parametre (napr. väzbový alebo dihedrálny uhol medzi premostenými centrálnymi atómami alebo vzdialenosť medzi nimi) vplyvajúce na veľkosť a charakter výmennej interakcie [29]. Jedným z takýchto štruktúrnych motívov je **kubánové jadro**, v ktorom sú striedavo usporiadané 4 atómy kovu a 4 mostíkujúce atómy vo vrchoch deformovanej kocky (**Obr. 8a**). Pripravené boli zlúčeniny obsahujúce jadrá kubánu [11], prípadne s chýbajúcimi atómami v niekoľkých vrcholoch ako napríklad v štruktúrnom motíve **neúplného dikubánového jadra** (**Obr. 8b**) [12]. Ortogonálne usporiadanie magnetických orbitálov centrálnych atómov v týchto štruktúrnych motívoch favorizuje feromagnetickú výmenu, a tak vyššiu hodnotu celkovú spinu v častici [30]. Navyše, atómy, ktoré disponujú neaxiálnou magnetickou anizotropiou (závislej od tvaru a geometrie koordinačného polyédra), môžu usporiadaním v kubánovom jadre produkovať molekulovú uniaxiálnu magnetickú anizotropiu [31]. Spomenuté faktory vysvetľujú, prečo boli v tejto triede zlúčenín objavené viaceré jednomolekulové magnety [32].

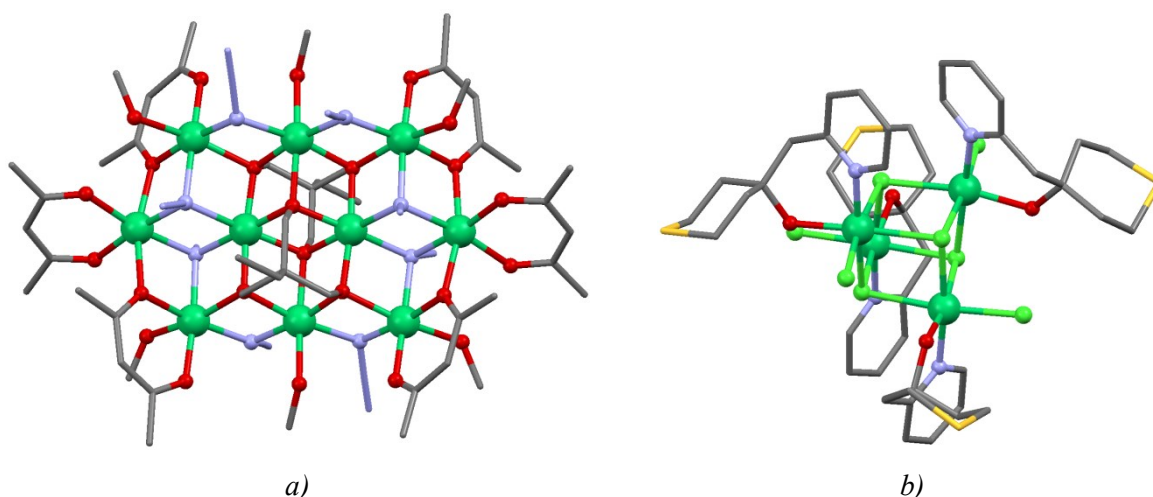


**Obr. 8** Štruktúrny motív kubánového (a) a neúplného dikubánového jadra (b). Farebný kód: zelená (kov), červená (O).

Na prípravu jednomolekulových magnetov sa z prvého prechodného radu používa najmä mangán v oxidačnom stupni III a prvky VIII.B skupiny v oxidačnom stupni II [10]. Táto práca sa venuje koordinačným zlúčeninám obsahujúcich atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$  a  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

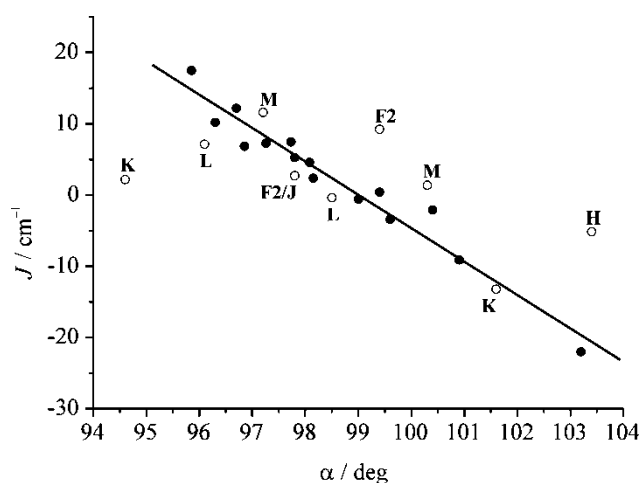
## 2.2.1 Súčasný stav problematiky: Komplexy Ni<sup>II</sup> s motívom kubánového alebo neúplného dikubánového jadra

V skupine viacjadrových komplexov Ni<sup>II</sup> bývajú práve zlúčeniny obsahujúce motív jedného alebo viacerých kubánových alebo neúplných dikubánových jadier najväčšou skupinou vykazujúcou jav jednomolekulového magnetizmu [10,11,12<sup>a,c</sup>,33]. Je to z toho dôvodu, že v takýchto zlúčeninách často prevláda feromagnetická výmena nad antiferomagnetickou čo vedie k nenulovému základnému spinovému stavu [11,12<sup>a,c</sup>,33<sup>b,d</sup>]. Ako príklad takejto zlúčeniny možno uviesť desaťjadrový komplex [Ni<sub>10</sub>(*tmp*)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(*acac*)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O, kde sa použili *O*-donorové ligandy H<sub>3</sub>*tmp* (1,1,1-tris(hydroxymetyl)etán), *Hacac* (pentán-2,4-dión) a N<sub>3</sub><sup>-</sup> anióny. Centrálne atómy sú usporiadané vo vrcholoch štyroch navzájom prepojených jadier neúplných dikubánov (**Obr. 9a**) [33<sup>b</sup>]. Magnetické merania poukazujú na prítomnosť feromagnetickkej výmennej interakcie medzi centrálnymi atómami s hodnotou základného spinového stavu  $S = 10$ . Pomalá relaxácia magnetizácie bola zistená z hysteréznych meraní pri milikelvinových teplotách. Vo väčšine prípadov týchto zlúčenín sa však z dôvodu zložitosti systému (parametre  $g$ ,  $D$ ,  $E$ , konštanty  $J_{ab}$  pre každý interagujúci pár centrálnych atómov), a tým zdĺhavosti a nejednoznačnosti magnetickej analýzy, ustupuje z detailnej analýzy magnetických vlastností. Z toho dôvodu sa venuje pozornosť príprave a štúdiu viacjadrových komplexov s menším počtom centrálnych atómov vykazujúcich zmienené štruktúrne motívy [11<sup>b,c</sup>,30,34,35].



**Obr. 9** (a) Molekulová štruktúra desaťjadrového komplexu [Ni<sub>10</sub>(*tmp*)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(*acac*)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>6</sub>] publikovaného v literatúre [33<sup>b</sup>]. (b) Molekulová štruktúra štvorjadrového komplexu vzorca [Ni<sub>4</sub>( $\mu_2$ -Cl)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(H*pmp*)<sub>4</sub>] publikovaného v literatúre [34<sup>f</sup>]. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: zelená (Ni), žltá (S), svetlozelená (Cl), červená (O), modrý (N), sivý (C).

Do prvej triedy patria štvorjadrové zlúčeniny obsahujúce štruktúrny motív kubánového jadra [11<sup>b,c</sup>,30,34]. Doposiaľ bolo publikovaných viacero takýchto zlúčenín vykazujúcich pomalú relaxáciu magnetizácie molekulového pôvodu [11<sup>b,c</sup>,30<sup>c</sup>,34<sup>a-d</sup>]. Najvyššou efektívnou energetickou bariérou ( $U_{\text{eff}} = 20,1 \text{ cm}^{-1}$ ) disponuje štvorjadrový komplex  $[\text{Ni}_4(\mu_2\text{-Cl})_4\text{Cl}_4(\text{Hpmp})_4]$  ( $\text{Hpmp} = 4\text{-}(\text{pyridín-2-ylmetyl})\text{tetrahydro-2H-tiopyrán-4-ol}$ ) (**Obr. 9b**) [11<sup>c</sup>]. Magnetoštruktúrna  $J$ -korelácia bola doposiaľ najlepšie preštudovaná pre kubánové komplexy s jadrom  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_4]^{4+}$  (R zastupuje zvyšok ligandu) [30]. Najčastejšie korelovaným štruktúrnym parametrom je väzbový uhol Ni–O–Ni medzi premostenými centrálnymi atómami, na základe ktorého sa dá predpovedať charakter a typ výmennej interakcie. Vzájomný vzťah popisuje lineárna funkcia (**Obr. 10**) [30<sup>c</sup>], pričom výmena je feromagnetická a najsilnejšia v prípade väzbového uhla blízkeho  $90^\circ$  ako výsledok ortogonalít magnetických orbitálov. S rastúcou hodnotou uhla klesá sila tejto interakcie so zlomovým bodom  $\approx 99^\circ$  a po presiahnutí tejto hodnoty je výmena antiferomagnetická.

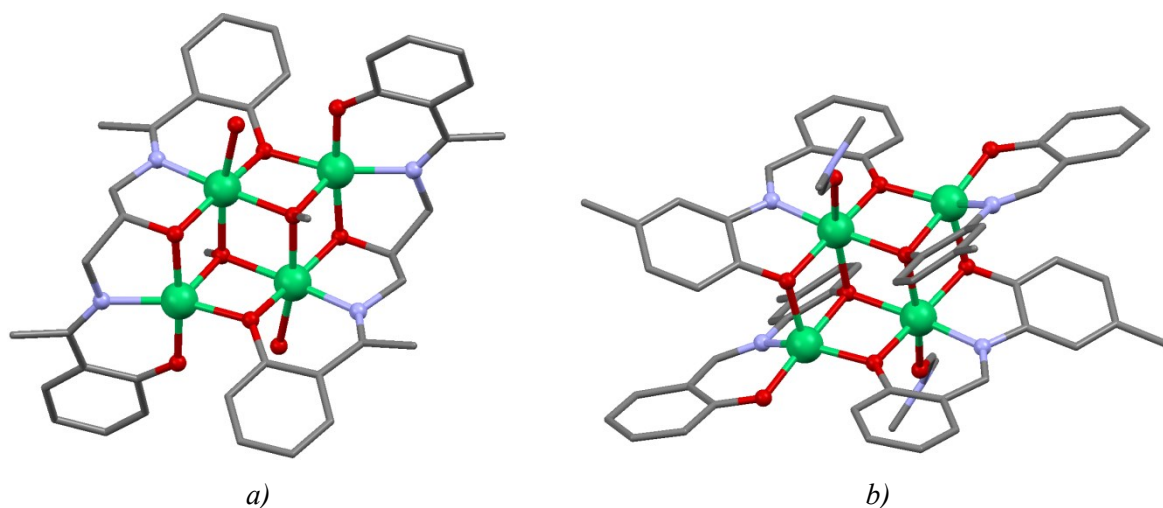


**Obr. 10** Magnetoštruktúrna korelácia medzi konštantou výmennej interakcie  $J$  a väzbovým uhlom  $\alpha$  Ni–O–Ni v kubánových komplexoch  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Plná čiara predstavuje lineárnu funkciu s predpisom  $J = -4,69\alpha + 464,4$ . Obrázok je prevzatý z literatúry [30<sup>c</sup>].

Druhá skupina štvorjadrových  $\text{Ni}^{\text{II}}$  zlúčenín vykazuje motív neúplného dikubánového jadra s dvoma chýbajúcimi vrcholmi. V CSD databáze (verzia 5.38) je doposiaľ evidovaných 47 takýchto zlúčenín a u žiadnej z nich nebol pozorovaný jav jednomolekulového magnetizmu. 45 z týchto komplexov vykazuje centrum inverzie, čo znamená, že symetrický nezávislá jednotka obsahuje len dva centrálné atómy. To podstatne zjednodušuje analýzu magnetických vlastností týchto systémov. Magnetoštruktúrne  $J$ -korelácie aplikované na

štvorjadrových komplexoch s  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_4]^{4+}$  jadrom sa ukazujú ako použiteľné aj u neúplných dikubánových komplexov s  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_6]^{2+}$  jadrom. Podľa dostupných zdrojov nebol žiaden podrobný rozbor magnetickej anizotropie u zlúčenín tohto typu doposiaľ vykonaný.

Vzhľadom na skutočnosť, že atóm  $\text{Ni}^{\text{II}}$  môže v pentakoordinácií (v závislosti od typu geometrie) vykazovať vyššiu magneticú anizotropiu ako pri hexakoordinácií [24<sup>a</sup>], môže mať pentakoordinácia centrálnych atómov v neúplnom dikubánovom jadre za následok zaujímavejšie správanie z pohľadu magnetizmu. CSD databáza doposiaľ eviduje len 3 štvorjadrové zlúčeniny s  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_6]^{2+}$  jadrom s dvoma atómami  $\text{Ni}^{\text{II}}$  v pentakoordinácií a dvoma v hexakoordinácií [30<sup>e</sup>,35]. Použité aromatické Schiffové bázy obsahujúce donorové atómy kyslíka plnia mostíkovú funkciu v  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_6]^{2+}$  jadre ale obsadzujú aj terminálne pozície. Koordináčnú sféru centrálnych atómov dopĺňajú atómy kyslíka použitého rozpúšťadla (**Obr. 11**). Ani jedna z týchto zlúčenín doposiaľ nebola podrobená detailnej magnetickej analýze.



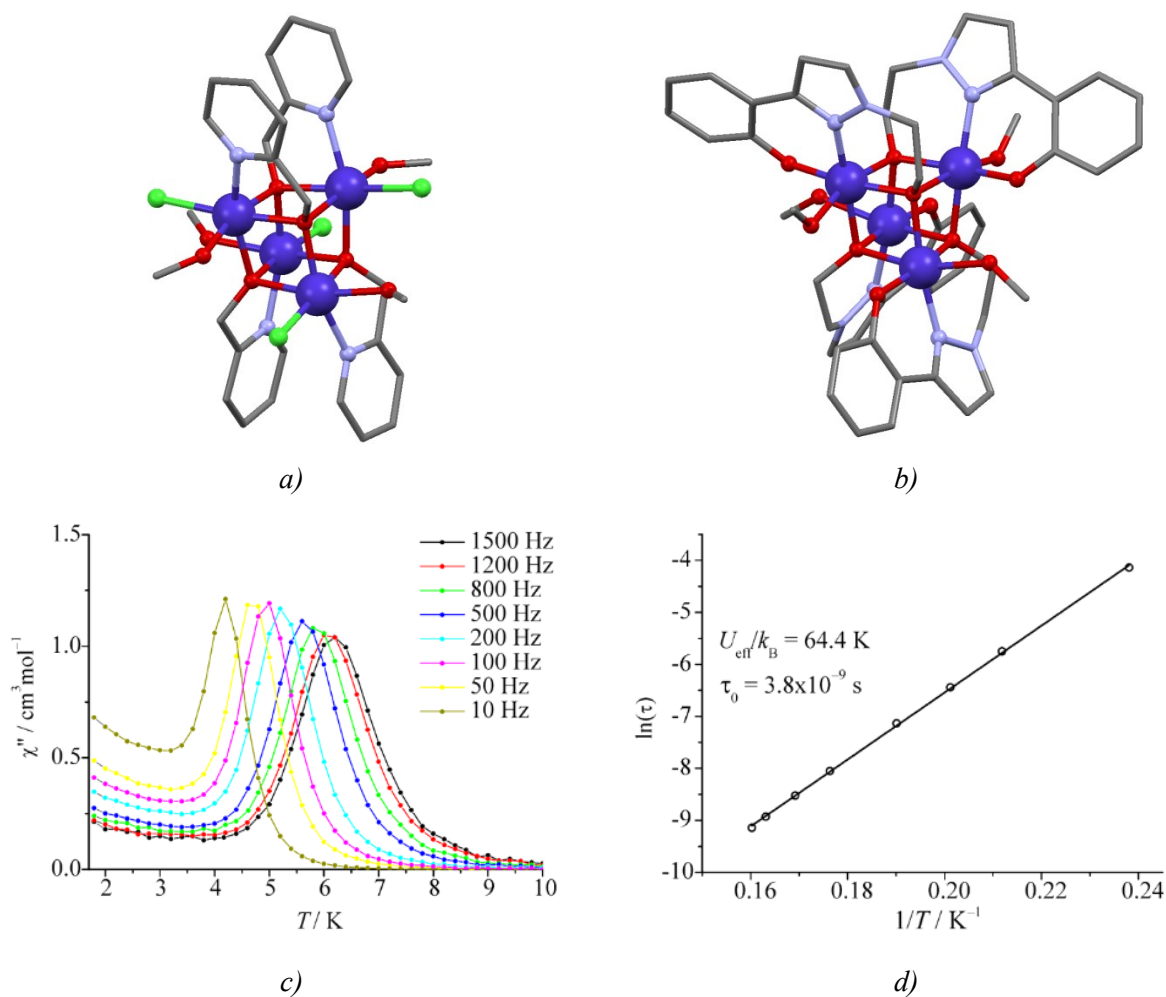
**Obr. 11** Molekulová štruktúra vybraných publikovaných  $\text{Ni}_4$  komplexov s  $[\text{Ni}_4(\text{OR})_6]^{2+}$  neúplným dikubánovým jadrom s penta- a hexakoordinovanými centrálnymi atómami [30<sup>e</sup>,35<sup>a</sup>]. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: zelená (Ni), červená (O), modrý (N), sivý (C)

## 2.2.2 Súčasný stav problematiky: Komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ s motívom kubánového alebo neúplného dikubánového jadra

Výška energetickej bariéry relaxácie magnetizácie je u väčšiny viacjadrových komplexov 3d prvkov založená na vysokom základnom spinovom stave v dôsledku dominantnej feromagnetkej výmennej interakcie v komplexe. U viacjadrových komplexov  $\text{Co}^{\text{II}}$  však k výške energetickej bariéry prispieva aj výrazná magneticá anizotropia atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$  ako



výsledok veľkého spin-orbitálneho spriahnutia. CSD databáza doposiaľ eviduje viac ako 50 štvorjadrových komplexov s  $[\text{Co}_4(\text{OR})_4]^{4+}$  kubánovým jadrom, pričom podľa dostupných informácií 4 z nich vykazujú pomalú relaxáciu magnetizácie molekulového pôvodu [36]. Ako magneticky najzaujímavejšie sa javia komplexy  $[\text{Co}_4(\text{pm})_4\text{Cl}_4(\text{MeO})_4]$  ( $\text{Hpm}$  = pyridín-2-ylmetanol  $\text{MeO}^-$  = metanolát, **Obr. 12a**) a  $[\text{Co}_4(\text{hepf})_4(\text{MeOH})_4]$  ( $\text{H}_2\text{hepf}$  = 2-(1-(2-hydroxyetyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)fenol,  $\text{MeOH}$  = metanol, **Obr. 12b**).



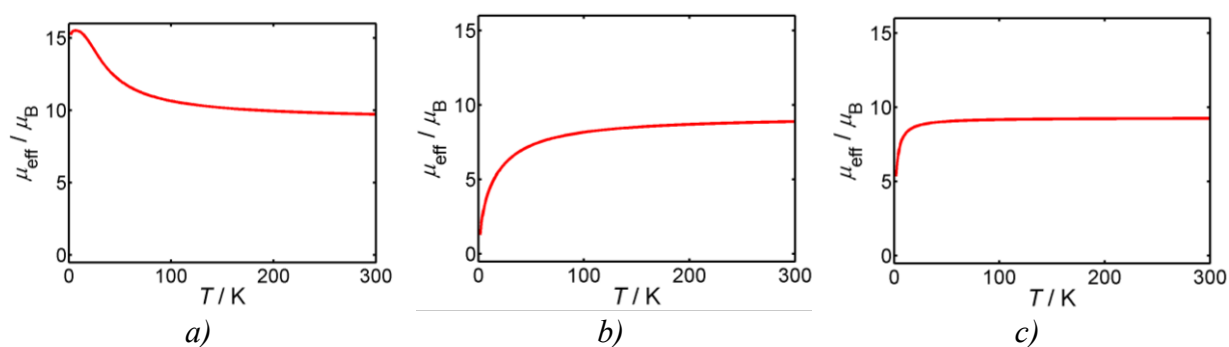
**Obr. 12** (a–b) Molekulová štruktúra kubánových  $\text{Co}_4$  komplexov vzorcov  $[\text{Co}_4(\text{pm})_4\text{Cl}_4(\text{MeO})_4]$  (a) a  $[\text{Co}_4(\text{hepf})_4(\text{MeOH})_4]$  (b) [36<sup>a,d</sup>]. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavomodrá (Co), červená (O), modrá (N), sivá (C). Výsledky ac meraní (c) a analýza ac dát (d) pre desolvatovaný komplex  $[\text{Co}_4(\text{hepf})_4(\text{MeOH})_4]$ . Dáta sú prevzaté z literatúry [36<sup>d</sup>].

Komplex  $[\text{Co}_4(\text{pm})_4\text{Cl}_4(\text{MeO})_4]$  je vôbec prvým jednomolekulovým magnetom na báze  $\text{Co}^{\text{II}}$  atómov [36<sup>a</sup>]. Štyri hexakoordinované centrálné atómy sú bidentátne chelátovo koordinované ligandom  $\text{pm}^-$  pričom atómy kyslíka alkoxy skupín plnia mostíkovú funkciu v  $[\text{Co}_4(\text{OR})_4]^{4+}$  kubánovom jadre. Anióny  $\text{Cl}^-$  a  $\text{MeO}^-$  vystupujú ako terminálne monodentátne ligandy.

Komplex vykazuje základný spinový stav  $S = 6$  ako výsledok výlučne feromagnetickéj výmennej interakcie medzi centrálnymi atómami a axiálnou magnetickou anizotropiou ( $D < 0$ ). Pomalá relaxácia magnetizácie bola zistená z hysterézných meraní pri milikelvinových teplotách. Druhá zlúčenina  $[\text{Co}_4(\text{hepf})_4(\text{MeOH})_4]$  obsahuje tridentátne chelátovo sa viažuci ligand  $\text{hepf}^{2-}$  s  $\{\text{NO}_2\}$  donorovým súborom atómov s atómami kyslíka alkoxy skupín vo vrcholoch kubánového jadra [36<sup>d</sup>]. Koordinačnú sféru hexakoordinovaných centrálnych atómov dopĺňajú atómy kyslíka koordinovaných molekúl MeOH. Zlúčenina vykazuje solvatomagnetický jav s prepnutím spinového stavu z nemagnetického do magnetického a pomalú relaxáciu magnetizácie desolvatovanej formy. Pre túto zlúčeninu bola zistená doposiaľ najvyššia hodnota efektívnej energetickej bariéry spomedzi štvorjadrových kubánových komplexov  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $U_{\text{eff}} = 45,7 \text{ cm}^{-1}$  (**Obr. 12c–d**).

Teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu  $\mu_{\text{eff}}$  u štvorjadrových zlúčenín s  $[\text{Co}_4(\text{OR})_4]^{4+}$  kubánovým jadrom a hexakoordináciou centrálnych atómov môže mať rôzny priebeh (**Obr. 13**) [37]:

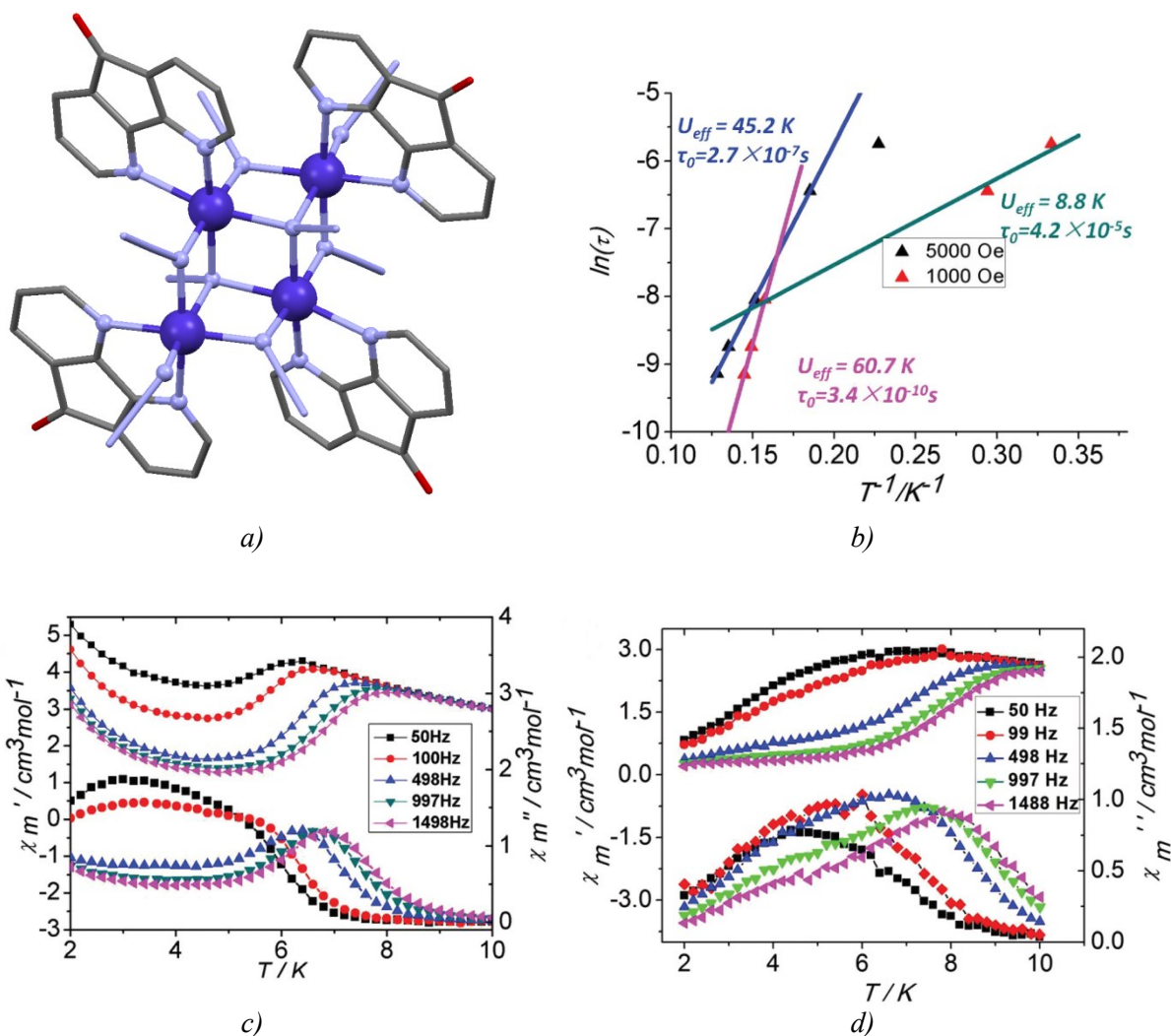
- I) pri chladení sa pozoruje nárast hodnôt  $\mu_{\text{eff}}$  s maximom okolo 10 K a potom prudký pokles (**Obr. 13a**) [11<sup>c</sup>,36<sup>b</sup>,38];
- II) pokles je pozvoľný už pri laboratórnej teplote a s ďalším chladením nasledovaný strmším poklesom smerujúcim k nulovej hodnote  $\mu_{\text{eff}}$  (**Obr. 13b**) [36<sup>d</sup>,39];
- III) s poklesom teploty sa hodnoty  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  menia len minimálne a pri nízkej teplote dochádza k náhlemu poklesu (**Obr. 13c**) [40].



**Obr. 13** Teplotný priebeh efektívneho magnetického momentu pre modelový kubánový komplex  $\text{Co}^{\text{II}}$  s ekvivalentnou výmenou medzi všetkými interagujúcimi párami s hodnotami parametrov: (a)  $J = +5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = +1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0$ ,  $g = 2,4$ ; (b)  $J = -5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = +1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0$ ,  $g = 2,4$ ; (c)  $J = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = +1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0$ ,  $g = 2,4$ .

Nízkoteplotné správanie všetkých troch typov však odráža vysokú magnetickú anizotropiu atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$ . To znamená, že veľkosť štiepenia v rámci spinových multipletov je porovnateľná s veľkosťou štiepenia medzi jednotlivými multipletmi a dochádza k miešaniu multipletov. V takom prípade nie je splnený limit silnej výmennej interakcie a spin sa už viac nejaví ako správne kvantové číslo na popis vlastnosti systému. Tento problém znemožňuje určiť výmenne interakcie a zároveň parametre magnetickej anizotropie. Vzhľadom na uvedené sa experimentálne dáta väčšinou analyzujú v neúplnom teplotnom rozsahu [38<sup>c</sup>,39<sup>b,e</sup>] alebo len kvalitatívne [38<sup>a</sup>,39<sup>a,d</sup>,40] a štúdium  $J$ -korelácií je obťažné. Použitie výpočtových metód na báze DFT sa taktiež ukazuje ako nevhodné [11<sup>c</sup>]. Tento problém sa však na reálnych systémoch zvyčajne redukuje deformáciou oktaédra a následným znížením symetrie čím sa zníži príspevok orbitálneho momentu hybnosti, a spin sa tak opäť javí ako vhodný na popis systému. Takto sa v niektorých prípadoch podarilo zanalyzovať teplotné dáta v plnom rozsahu [11<sup>c</sup>,36<sup>b,d</sup>,38<sup>b</sup>] avšak použitie výpočtových metód býva len vzácné [11<sup>c</sup>,38<sup>a</sup>].

Štvorjadrové komplexy  $\text{Co}^{\text{II}}$  s neúplným dikubánovým jadrom sú menej študované ako kubánové komplexy. Z doposiaľ menej ako 30 takýchto zlúčenín evidovaných v CSD databáze bola zistená pomalá relaxácia magnetizácie u jednej z nich [41]. Komplex zloženia  $[\text{Co}_4(\text{N}_3)_8(\text{af})_4]$  ( $\text{af}$  = 4,5-diazafluorén-9-ón) obsahuje štyri hexakoordinované centrálné atómy a šesť  $\mu_2$ - alebo  $\mu_3$ -mostíkujúcich  $\text{N}_3^-$  aniónov v štruktúrnem motíve neúplného dikubánového jadra  $[\text{Co}_4(\text{OR})_6]^{2+}$  (**Obr. 14a**). Zvyšné dva  $\text{N}_3^-$  anióny slúžia ako terminálne monodentátne ligandy a spolu s bidentátne chelátovo sa viažucimi ligandmi  $\text{af}$  dopĺňajú koordinačnú sféru atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Teplotné merania boli analyzované v celom meranom rozsahu a odhalili prítomnosť silnej feromagnetickkej výmennej interakcie ( $J_1 = +15,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +6,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Na základe meraní v striedavom magnetickom poli sa podarilo zistiť poľom indukovanú pomalú relaxáciu magnetizácie v dvoch teplotných režimoch ( $U_{\text{eff},1} = 40,0 \text{ cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff},2} = 6,2 \text{ cm}^{-1}$ ) a so zvýšením aplikovaného poľa sa pozorovalo vymiznutie druhého relaxačného režimu (**Obr. 14b–d**) a posun  $U_{\text{eff},1}$  k nižšej hodnote ( $32,1 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Obr. 14** (a) Molekulová štruktúra neúplného dikubánového komplexu  $[\text{Co}_4(\text{N}_3)_8(\text{af})_4]$  (a) [41]. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavomodrá (Co), červená (O), modrá (N), sivá (C). (b–d) Ac merania pri aplikovaní jednosmerného magnetického poľa veľkosti 0,1 T (c) a 0,5 T (d) uvedené aj s výsledkami analýzy (b). Obrázky sú prevzaté z literatúry [41].

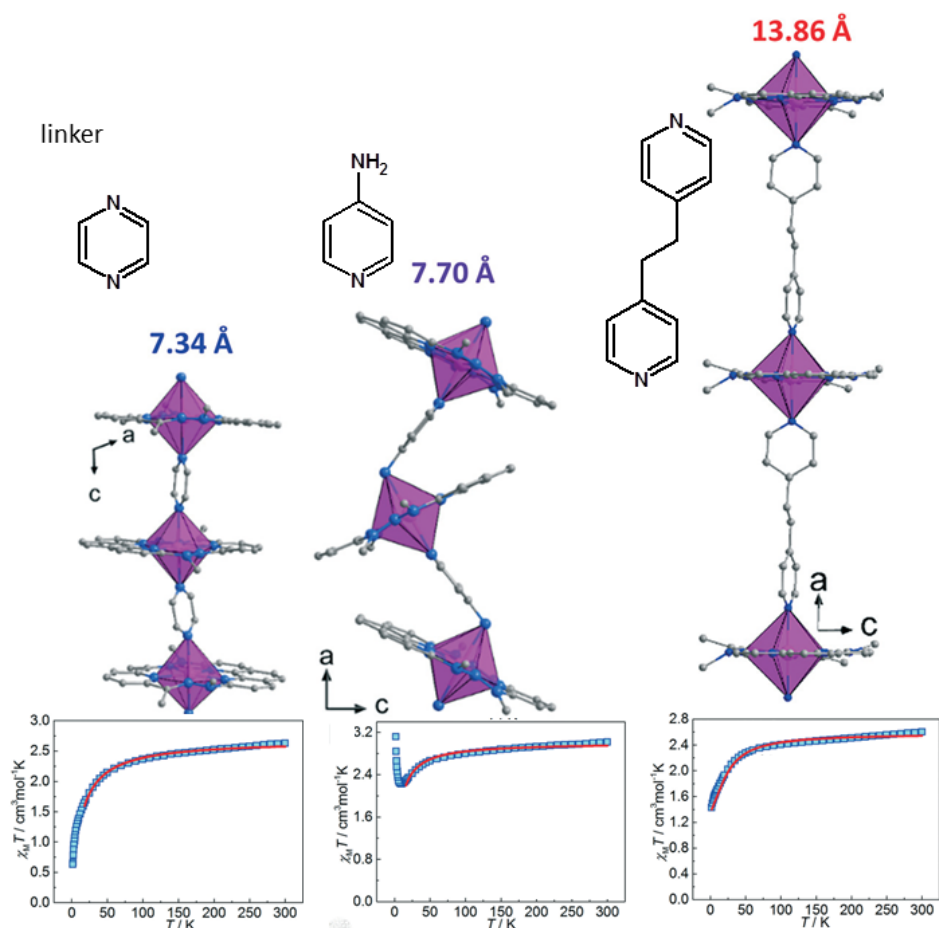
V  $\text{Co}^{\text{II}}_4$  komplexoch s neúplným dikubánovým jadrom sa často vyskytuje aj dominantná antiferomagnetická interakcia [42]. Ukazuje sa však, že prítomnosť mostíkových atómov dusíka alebo chlóru vedie častejšie k feromagnetickému výmene [41,43]. Podľa dostupných informácií autora bola doposiaľ publikovaná len jedna práca zaoberajúca sa detailným štúdiom výmenných interakcií a parametrov magnetickej anizotropie kombináciou experimentálnych a výpočtových metód v  $\text{Co}^{\text{II}}_4$  systémoch s neúplným dikubánovým jadrom [43<sup>e</sup>]. Podľa tejto štúdie bola pomocou CASSCF a NEVPT výpočtových metód zistená vysoká magnetická anizotropia penta- aj hexakoordinovaných centrálnych atómov a vypočítané hodnoty parametra  $D$  a  $E$  ( $|D| = 57\text{--}79 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E/D = 0,19\text{--}0,29$ ) boli približne o jeden rád vyššie ako sila výmennej interakcie ( $J < 3 \text{ cm}^{-1}$ ). Popis výmenných interakcií DFT

výpočtami ukazoval len na semikvantitatívny charakter metódy. Publikácia neposkytla žiaden jednoznačný pohľad na magnetoštruktúrne  $J$ -korelácie.

### 2.2.3 Súčasný stav problematiky: Polymérne komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ vykazujúce jav jednomolekulového magnetizmu

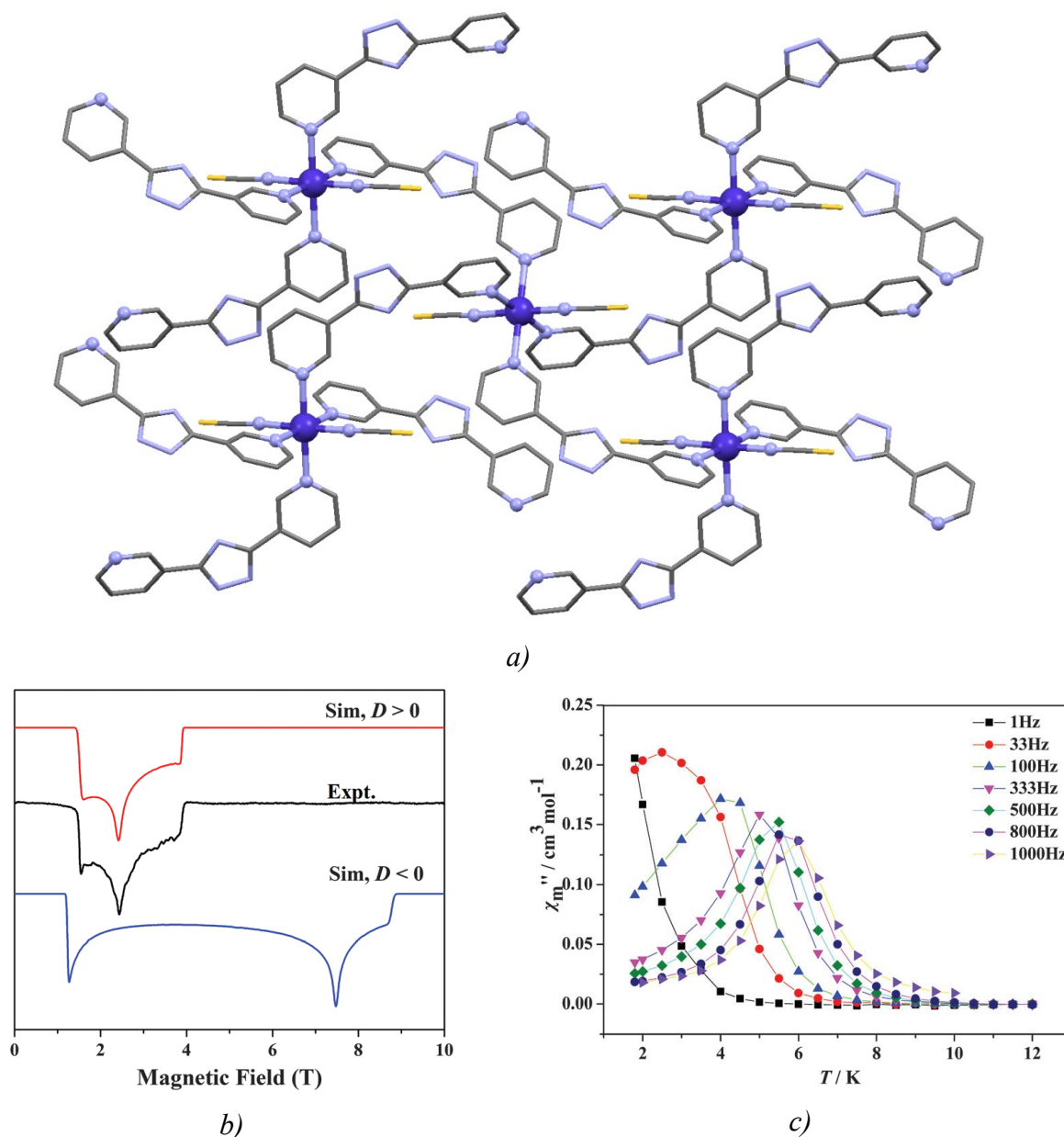
Ako bolo zmienené už v kapitole 2.2 *Jednomolekulový magnetizmus a komplexy 3d prvkov*, jednomolekulovými magnetmi môžu byť aj komplexy obsahujúce jeden paramagnetický ión produkujúci magnetickú anizotropiu v danom koordinačnom okolí. Dôležité však je, aby boli takéto jednojadrové komplexné jednotky v kryštálovej štruktúre vzájomne oddelené z dôvodu minimalizovania výmenných interakcií medzi nimi. Jedným zo spôsobov, ako predĺžiť vzdialenosť medzi susednými paramagnetickými centrami v štruktúre je použitie vhodného diamagnetického mostíka na prepojenie komplexných jednotiek do polymérnych zlúčenín [44]. Vzhľadom na vysokú magnetickú anizotropiu atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$  sa ponúkajú polymérne koordinačné zlúčeniny obsahujúce jednojadrové  $\text{Co}^{\text{II}}$  jednotky ako vhodný kandidáti na pozorovanie javu jednomolekulového magnetizmu [45–48].

Príprava koordinačných polymérov  $\text{Co}^{\text{II}}$  často zahŕňa použitie aspoň dvoch rôznych  $N$ -donorových/ $N,O$ -donorových ligandov, pričom jeden pôsobí ako mostíkový ligand a druhý poskytuje donorové atómy na doplnenie koordinačnej sféry centrálného atómu [45,46]. Vplyv výberu vhodného mostíkového ligandu na pozorovanie pomalej relaxácie magnetizácie molekulového pôvodu dokumentuje aj štúdia na sérii troch 1D koordinačných polyméroch obsahujúcich jednotku  $[\text{Co}(\text{tmtappe})(\text{linker})]^{2+}$  ( $\text{tmtappe}$  = 1,3,10,12-tetrametyl-1,2,11,12-tetra-aza[3](2,6)pyridíno[3](2,9)-1,10-fenantrolínofan-2,10-dién), kde linkerom je pyrazín, 4-aminopyridín alebo 1,2-di(4-pyridyl)etán [45<sup>b</sup>]. Zatiaľ čo pri použití pyrazínu alebo 4-aminopyridínu sa zistila prítomnosť výmenných interakcií medzi centrálnymi atómami, použitie väčšieho mostíkujúceho ligandu (1,2-di(4-pyridyl)etán) viedla k príprave poľom indukovaného jednomolekulového magnetu (**Obr. 15**). Z dostupných literárnych zdrojov sa podarilo zistiť, že vzdialenosť medzi susednými centrálnymi atómami v koordinačných polyméroch  $\text{Co}^{\text{II}}$  vykazujúcich pomalú relaxáciu magnetizácie molekulového pôvodu sa pohybuje v rozsahu 7–13 Å [45–48], avšak ani v jednom prípade nebola táto relaxácia pozorovaná v nulovom poli.



**Obr. 15** Vplyv mostíkujúceho ligandu na vzdialenosť medzi centrálnymi atómami  $\text{Co}^{\text{II}}$  a magnetické vlastnosti zlúčenín prezentovaných v literatúre [45<sup>b</sup>]. Obrázok bol prevzatý z literatúry [45<sup>b</sup>].

V tejto triede koordinačných zlúčenín bola viac krát zistená poľom indukovaná pomalá relaxácia magnetizácie aj v systémoch s magnetickou anizotropiou typu ľahká rovina [45,47]. Tento fenomén bol viackrát pozorovaný pri axiálnej kompresii oktaédra ( $D > 0$ ) a nižšej ekvatoriálnej distorzii ( $E/D$  nadobúda malé hodnoty) koordinačného polyédra [45<sup>a-d,f</sup>,47]. Ako príklad môže poslúžiť nedávna štúdia na 2D koordinačnom polyméry obsahujúcom jednotku  $[\text{Co}(\text{ppt})(\text{SCN})_2]$  ( $\text{ppt} = 1H\text{-}3\text{-}(3\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}(3'\text{-pyridyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol}$ ) (**Obr. 16**) [45<sup>d</sup>]. Väzbové vzdialenosti v ekvatoriálnej rovine sú navzájom podobné (2,18–2,23 Å) a dlhšie ako axiálne väzby (2,06–2,08 Å). Tomu zodpovedá aj kladná hodnota parametra  $D$  a nízka rombicita  $E/D$ , čo bolo študované viacerými metódami. Takýto jav je však v rozpore s očakávaným typom magnetickej anizotropie typu ľahká os, ktorý sa uvažuje pri teplotne aktivovanej relaxácii magnetizácie a vysvetľuje sa prítomnosťou Ramanovho procesu ako dominantného procesu relaxácie magnetizácie [45<sup>a,c,d</sup>,47].



**Obr. 16** (a) Fragment 2D štruktúry zlúčeniny so vzorcovou jednotkou  $[\text{Co}(ppt)(\text{SCN})_2]$  ( $ppt = 1H\text{-}3\text{-}(3\text{-pyridyl})\text{-}5\text{-}(3'\text{-pyridyl})\text{-}1,2,4\text{-triazol}$ ) prezentovanej v literatúre [45<sup>d</sup>]. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavomodrá (Co), modrá (N), sivá (C), žltá (S). (b) Experimentálne HF-EPR spektrum tejto zlúčeniny (čierna čiara) a vypočítané spektrum pre  $D > 0$  (červená čiara)  $D < 0$  (modrá čiara). (c) Znáznomenie teplotnej závislosti mimofázovej zložky magnetickej susceptibilitý  $\chi''$  pre vybrané frekvencie striedavého poľa pre túto zlúčeninu. Obrázky boli prevzaté z literatúry [45<sup>d</sup>].

Dostatočná separácia centrálnych atómov v koordinačných polyméroch  $\text{Co}^{\text{II}}$  vedie k podstatnému zjednodušeniu interpretácie magnetických vlastností, pretože sa neuvažuje výmenná interakcia medzi centrálnymi atómami. Najväčší počet poľom indukovaných jednomolekulových magnetov na báze takýchto zlúčenín obsahuje centrálny atóm  $\text{Co}^{\text{II}}$

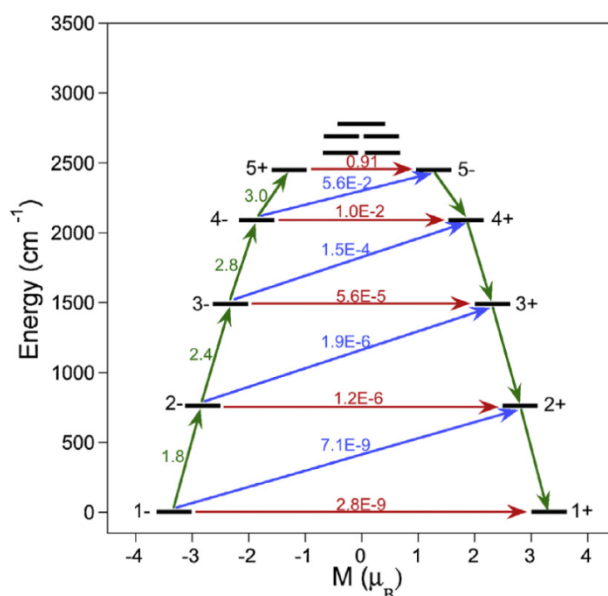
v hexakoordinácií [45<sup>a,c-f</sup>,46–48]. Vzhľadom na významný príspevok orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu sa na interpretáciu magnetických vlastností používa model spin-orbitálneho spriahnutia [45<sup>c,f</sup>,46<sup>a,b</sup>,47,48<sup>a</sup>]. Ukazuje sa však, že koncept spinového Hamiltoniánu je taktiež použiteľný [45<sup>a-d,f</sup>,46<sup>d</sup>,47,48<sup>b</sup>]. Vysokú magnetickú anizotropiu hexakoordinovaných atómov Co<sup>II</sup> dokumentujú aj zistené hodnoty parametra  $|D|$ , ktoré sa v závislosti od miery a typu deformácie pohybujú v rádovo v  $10^1$ – $10^2$  cm<sup>-1</sup>, často s nízkou rombicitou (pomerom  $E/D$ ) [45<sup>a-d,f</sup>,47].

### 2.3 Molekulový magnetizmus a komplexy 4f prvkov

V koordinačných zlúčeninách 4f prvkov je rozštiepenie energetických hladín účinkom spin-orbitálnej interakcie (rádovo  $10^3$  cm<sup>-1</sup>) ďaleko väčšie ako účinok ligandového poľa (rádovo  $10^2$  cm<sup>-1</sup>). Vzhľadom na vysoké spin-orbitálne spriahnutie, kvantové čísla  $S$  a  $m_S$  už nepostačujú na popis systému a koncept spinového Hamiltoniánu nie je možné použiť. Na popis systému sa preto používa celkový moment hybnosti  $J$  a jeho projekcia  $m_J$  [49].

Na štúdium jednoduchších 4f systémov s nepárnou hodnotou  $J$  sa používajú výpočtové metódy CASSCF/RASSI [50]. Tie umožňujú spočítať energetické hladiny jednotlivých  $m_J$  stavov ako dubletov a pravdepodobnosť prechodu medzi jednotlivými hladinami (**Obr. 17**). Energia prvého excitovaného stavu tak priamo udáva hodnotu energetickej bariéry teplotnej relaxácie (zelené šípky) systému. Veľmi často sa však stáva, že efektívna energetická bariéra  $U_{\text{eff}}$  zistená z ac meraní je nižšia ako vypočítaná hodnota energie prvého excitovaného stavu (zelené šípky) z dôvodu existencie ďalších relaxačných procesov (modré a červené šípky) [24<sup>a</sup>].



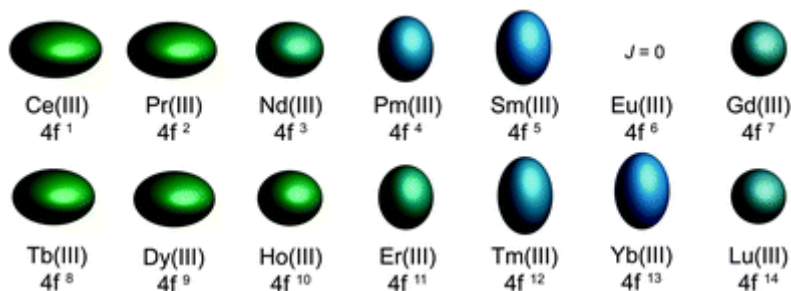


**Obr. 17** Znáznornenie energetického diagramu magnetizácie (v  $\mu_B$ ) pre vybraný komplex  $Dy^{III}$  z literatúry [24<sup>a</sup>]. Čierne čiarky znázorňujú jednotlivé energetické stavy s projekciou  $m_J$ , zelené šípky reprezentujú teplotný relaxačný proces, modré zodpovedajú Orbachovmu relaxačnému procesu a červené kvantovému tunelovaniu a teplotne asistovanému kvantovému tunelovaniu. Obrázok je prevzatý z literatúry [24<sup>a</sup>].

Uvedenými metódami je možné spočítať aj hodnoty  $g$ -faktorov jednotlivých stavov. Rozdielne hodnoty  $g$ -faktorov v jednotlivých smeroch vypovedajú o magnetickej anizotropii systému a hodnoty  $g_z$  zložky sa od  $g_{xy}$  zložky môžu líšiť aj o štyri rády, čo vysvetľuje vysokú magneticкую anizotropiu 4f systémov. Vzájomný pomer týchto zložiek  $g_z/g_{xy}$  hovorí o axialite systému a možno na základe neho predpokladať teplotne aktivovanú relaxáciu [50<sup>b</sup>]. Koordinačné číslo, tvar a deformácia koordinačného polyédra a rozloženie elektrónovej hustoty na centrálnom atóme sa spolu so symetriou ligandového poľa a rozložením jeho elektrostatického potenciálu ukazujú ako najdôležitejšie atribúty ladiace magneticкую anizotropiu komplexov lantanoidov [50<sup>b</sup>,51].

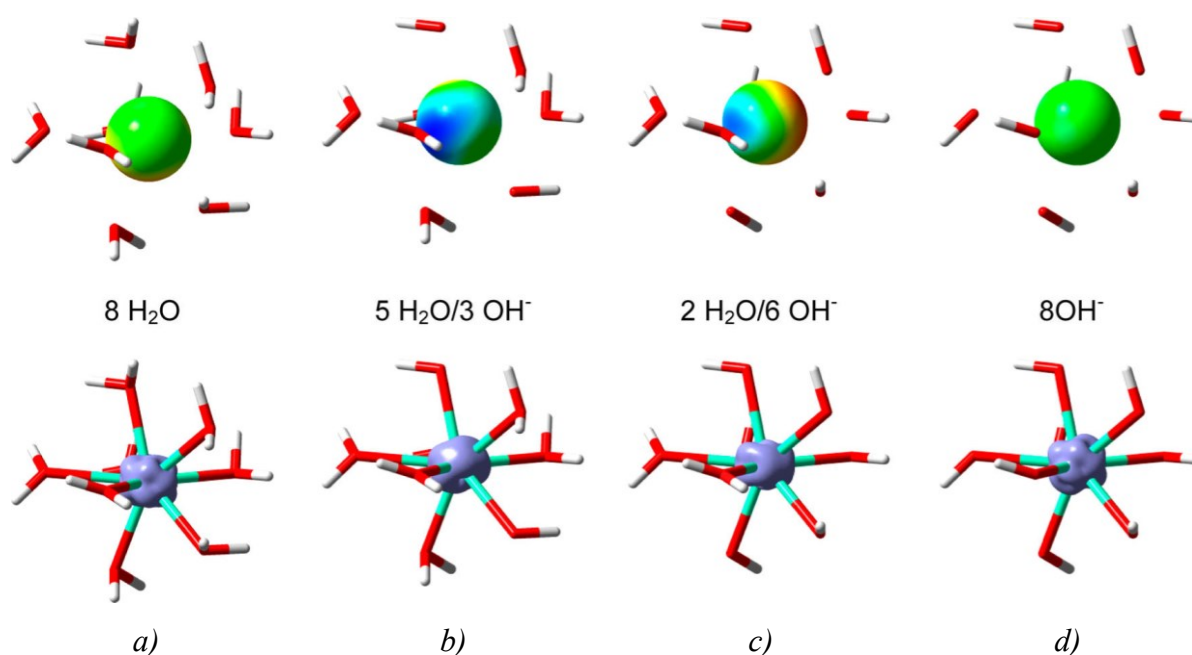
Na základe obsadenia 4f orbitálov centrálného atómu lantanoidu možno získať obraz rozloženia elektrónovej hustoty centrálného atómu. Takto možno určiť aký tvar má elektrónová hustota na centrálnom atóme. V krajných prípadoch nadobúda tvar splošteného alebo natiahnutého elipsoidu (**Obr. 18**). Z toho vyplýva voľba ligandu, ktorého elektrónová hustota by mala dopĺňať elektrónovú hustotu na centrálnom atóme, a tak brániť pretočeniu magnetického momentu [51<sup>a</sup>]. Takto možno vysvetliť napríklad vyššie hodnoty energetickej bariéry pre jednojadrové sendvičové komplexy  $Tb^{III}$ , v ktorých je elektrónová hustota

centrálneho atómu sústredená v priestore medzi ligandmi a z hornej a dolnej strany je doplnená elektrónovou hustotou ligandov [52].



**Obr. 18** Znáozornenie tvaru elektrónovej hustoty atómov lantanoidov v oxidačnom stupni III. Obrázok je prevzatý z literatúry [51<sup>a</sup>].

Náboj ligandov a ich vzájomné usporiadanie v koordinačnej sfére centrálneho atómu 4f prvku je taktiež dôležitý faktor modulujúci magnetickú anizotropiu zlúčeniny [50<sup>b,c</sup>, 53]. Ukazuje sa, že homoleptická koordinačná sféra produkujúca izotropný elektrostatický potenciál na centrálnom atóme (**Obr. 19a**, **Obr. 19d**) vedie k absencii preferovanej orientácie elektrónovej hustoty centrálneho atómu a znižovaniu axiality systému. To je nežiaduci efekt pre pozorovanie správania jednomolekulového magnetizmu. Naopak, heteroleptická koordinačná sféra s ligandmi rôzne veľkých nábojov produkuje anizotropný elektrostatický potenciál (**Obr. 19b**, **Obr. 19c**) čím dochádza k nárastu axiality systému. Elektrónová hustota sa potom orientuje do oblastí s nižším elektrostatickým potenciálom, teda miest kde sú dlhšie väzby donorový atóm – centrálny atóm. Magnetický moment sa orientuje kolmo na miesta najväčšej elektrónovej hustoty centrálneho atómu, teda do najkratších väzieb. Takto možno predpovedať orientáciu magnetického momentu nielen v jednojadrových systémoch ale aj pre každý jeden atóm vo viacjadrových 4f systémoch [53].



**Obr. 19** Znáozornenie elektrostatického potenciálu na povrchu centrálného atómu v časticiach:  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  (a),  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3]$  (b),  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_6]^{3+}$  (c),  $[\text{Dy}(\text{OH})_8]^{5-}$  (d). Obrázky sú prevzaté z literatúry [50<sup>b</sup>].

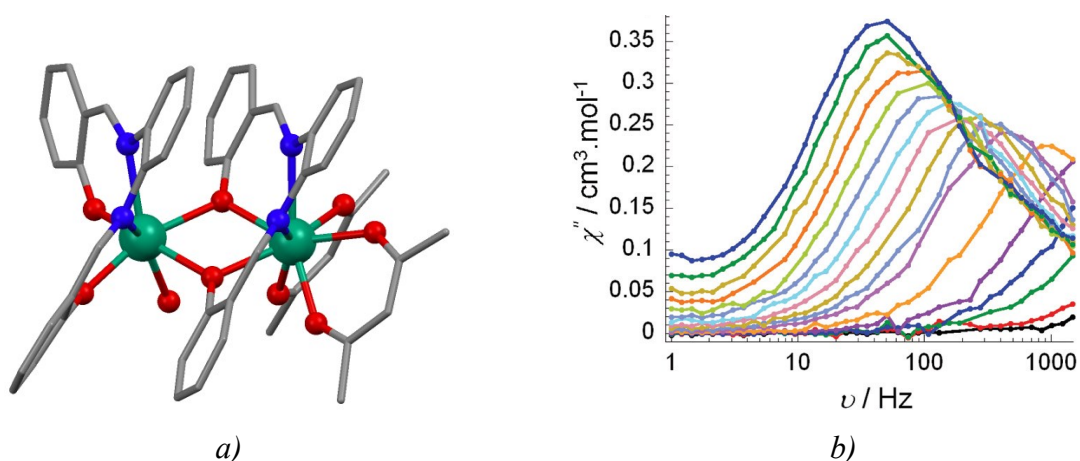
Napriek vysokým hodnotám energie prvých excitovaných stavov je zistená energetická bariéra  $U_{\text{eff}}$  často podstatne nižšia. Toto zistenie je dôsledok kvantového tunelovania magnetizácie. Jav je však vo viacjadrových komplexoch potláčaný vďaka výmenným interakciám medzi centrálnymi atómami [17<sup>b</sup>, 54].

Vzhľadom na zložitosť magnetických vlastností viacjadrových systémov sa ako vhodná možnosť ponúka štúdium dvojjadrových komplexov [18<sup>a</sup>], prípadne iných viacjadrových komplexov s vysokou molekulovou symetriou [55]. Vhodnou voľbou polydentálnych ligandov možno premostiť centrálny atóm a sprostredkovať výmenné interakcie medzi nimi ako aj ovplyvniť orientáciu anizotropných osí jednotlivých centrálnych atómov [18<sup>a</sup>]. Ako ligandy možno použiť makrocikly,  $\beta$ -ketoenoláty či aromatické Schiffové bázy. Táto práca sa venuje dvojjadrovým komplexom  $\text{Ln}^{\text{III}}$  so Schiffovými bázami, a preto bude v ďalšom texte venovaná pozornosť tejto skupine zlúčenín.

### 2.3.1 Súčasný stav problematiky: Dvojjadrové komplexy $\text{Ln}^{\text{III}}$ so Schiffovými bázami

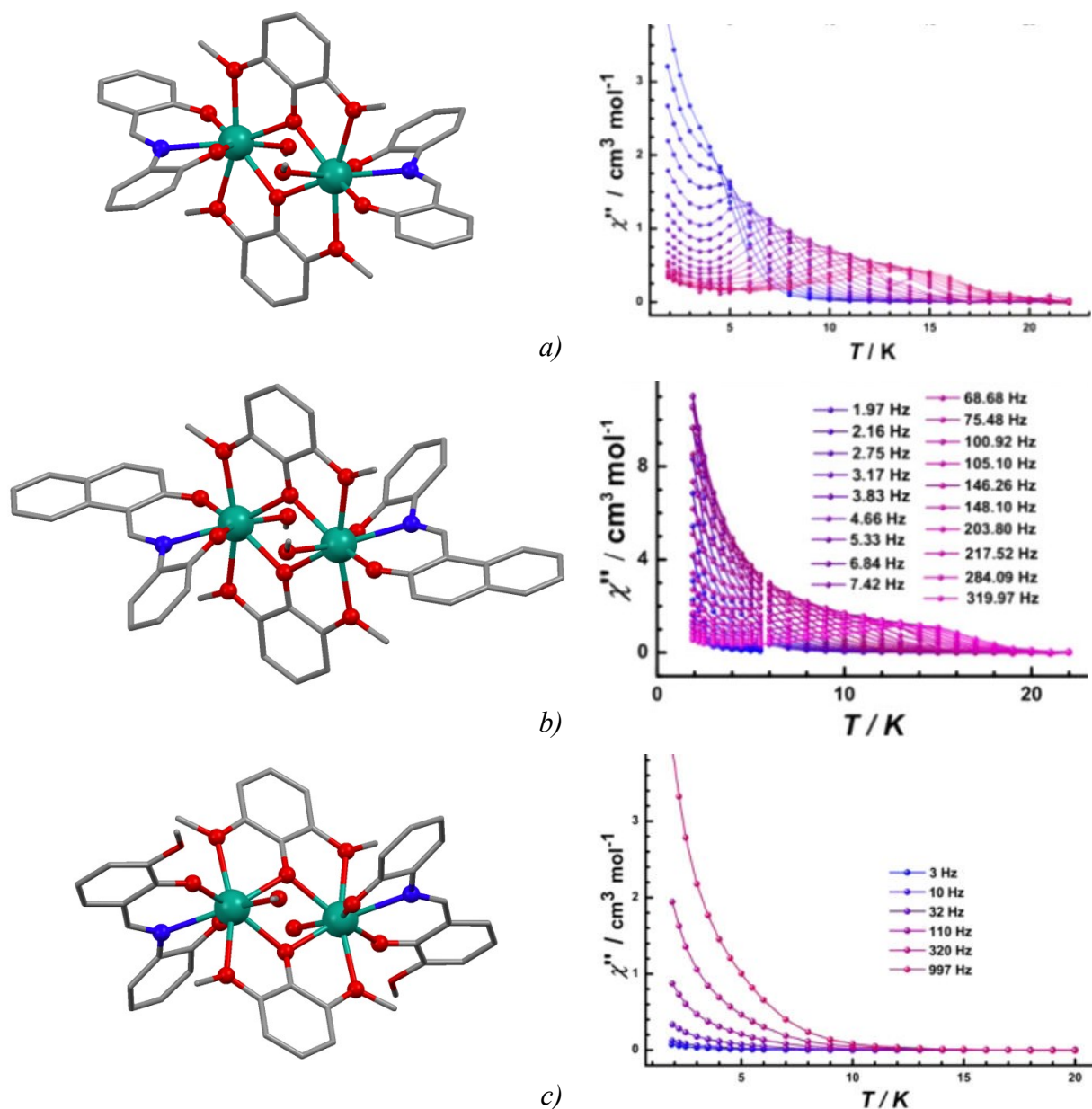
Doposiaľ bolo pripravených viacero jednomolekulových magnetov na báze  $\text{Ln}_2$  komplexov, pričom centrálnymi atómami sú najčastejšie atómy  $\text{Dy}^{\text{III}}$  [18<sup>a</sup>]. Túto skutočnosť

možno vysvetliť vysokou axiálnou magnetickou anizotropiou atómov  $\text{Dy}^{\text{III}}$  v heteroleptickej koordinačnej sfére, čo dokladujú aj významne odlišné hodnoty zložiek  $g$ -tenzora,  $g_z = 16\text{--}20$ ,  $g_x, g_y < 1$  [24<sup>a</sup>,50<sup>b</sup>]. Na príklade dvoch izoštruktúrnych zlúčenín vzorca  $[\text{Ln}_2(\text{salben})_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**Obr. 20a**,  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}$ ,  $\text{H}_2\text{salben} = 2,2'$ -{benzén-1,2-diylbis[nitrilo(*E*)metylylidén]}difenol) možno vidieť ako nižšia axiálna anizotropia atómov  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ( $g_z = 6$ ,  $g_x, g_y < 2$ ) vedie k nižšej hodnote efektívnej energetickej bariéry ( $15,9 \text{ cm}^{-1}$  pre komplex  $\text{Yb}_2$  a  $52,0 \text{ cm}^{-1}$  pre  $\text{Dy}_2$  analóg) [56]. Komplex  $\text{Yb}_2$  je tak poľom indukovaným jednomolekulovým magnetom ( $B = 0,2 \text{ T}$ , **Obr. 20b**) a  $\text{Dy}_2$  analóg vykazuje pomalú relaxáciu magnetizácie v nulovom poli. Navyše, pre komplex  $\text{Dy}_2$  bola zistená prítomnosť dvoch teplotne aktivovaných relaxačných procesov ( $U_{\text{eff},1} = 52,0 \text{ cm}^{-1}$  a  $U_{\text{eff},2} = 23,4 \text{ cm}^{-1}$ ) pravdepodobne ako výsledok rozdielného koordinačného okolia centrálnych atómov.



**Obr. 20** (a) Molekulová štruktúra komplexu  $[\text{Yb}_2(\text{salben})_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavozelená (Yb), červená (O), modrá (N), sivá (C). (b) Frekvenčná závislosť mimofázovej zložky magnetickej susceptibilitity. Zmerané v jednosmernom poli veľkosti  $0,2 \text{ T}$ . Obrázky sú prevzaté z literatúry [56<sup>b</sup>].

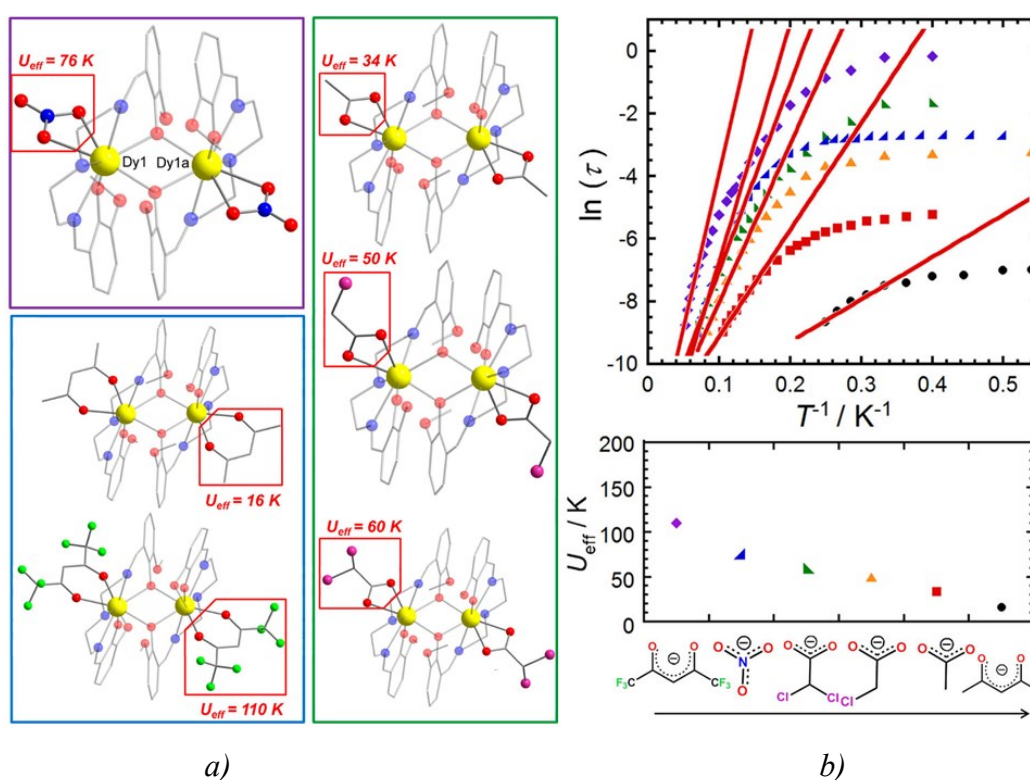
Rozdielna substitúcia Schiffovej bázy alebo izoméria je jednou z možností ladenia magnetickej anizotropie pripravených zlúčenín, a teda aj možnosti ovplyvniť pomalú relaxáciu magnetizácie [57,58]. Mukherjee a kolektív publikovali prácu [58], v ktorej sa študovali dvojjadrové centrosymetrické komplexy všeobecného vzorca  $[\text{Dy}_2(\text{L}')_2(\text{dmph})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ( $\text{H}_2\text{L}' = 2\text{-}[(E)\text{-}(2\text{-hydroxybenzylidén})\text{amino}]\text{fenol} - \text{H}_2\text{salaph}$ ,  $2\text{-}[(E)\text{-}(2\text{-hydroxynaftalidén})\text{amino}]\text{fenol} - \text{H}_2\text{nalaph}$ ,  $2\text{-}[(E)\text{-}(2\text{-hydroxy-3-metoxymethylidén})\text{amino}]\text{fenol} - \text{H}_2\text{msalaph}$ ,  $\text{Hdmph} = 2,6\text{-dimetoxymetol}$ , **Obr. 21**).



**Obr. 21** (a–c) Molekulová štruktúra (vľavo) a teplotná závislosť mimofázovej zložky magnetickej susceptability meranej v nulovom jednosmernom magnetickom poli (vpravo) pre komplex  $[\text{Dy}_2(\text{salaph})_2(\text{dmph})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (a),  $[\text{Dy}_2(\text{nalaph})_2(\text{dmph})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (b) a  $[\text{Dy}_2(\text{msalaph})_2(\text{dmph})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (c). Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavozelená (Dy), červená (O), modrá (N), sivá (C). Obrázky sú prevzaté z literatúry [58].

Substitúciou Schiffovej bázy sa však neladila len magnetická anizotropia komplexov ( $g_z \approx 39$ ,  $g_x, g_y \approx 0$ ) ale aj výmenne interakcie medzi centrálnymi atómami ( $J = +0,09$  až  $+0,33 \text{ cm}^{-1}$ ) a viedla k rozdielnym hodnotám efektívnej energetickej bariéry pre komplexy ( $U_{\text{eff}} = 0,65$  až  $44,8 \text{ cm}^{-1}$ ). Vzhľadom na centrosymetrickosť zlúčenín je v symetricky nezávislej jednotke len jeden centrálny atóm, čo zjednodušilo analýzu.

Ďalšou možnosťou ladenia magnetických vlastností je rozdielna substitúcia na doplnkovom ligande alebo jeho výmena [59,60]. Ako príklad možno uviesť prácu [60], v ktorej Habib a kolektív študovali vplyv elektrónovej hustoty na doplnkových ligandoch  $L''^-$  ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $hfacac^-$  = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonát,  $acac^-$ ) v sérii dvojjadrových centrosymetrických komplexov Schiffových báz všeobecného vzorca  $[\text{Dy}_2(\text{msaldpt})_2(L'')_2]$  ( $\text{H}_2\text{masaldpt}$  =  $N^1, N^3$ -bis(3-metoxysalicylidén)dietyléntriámín). S rastúcou elektrónovou hustotou na ligande  $L''^-$  v rade  $hfacac^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  a  $acac^-$  klesá axialita systému ( $g_z = 19,7 \rightarrow 18,9$ ,  $g_x = 0,003 \rightarrow 0,5$ ,  $g_y = 0,0006 \rightarrow 0,09$ ) a tým aj výška efektívnej energetickej bariéry ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 71,4 \rightarrow 10,4$ ).



**Obr. 22** (a–b) Molekulová štruktúra (a) a prehľad magnetických vlastností (b) komplexov všeobecného vzorca  $[\text{Dy}_2(\text{msaldpt})_2(L'')_2]$  publikovaných v literatúre [60]. Obrázok bol prevzatý z rovnakého zdroja.

Hoci je vplyv ligandového poľa v komplexoch lantanoidov ďaleko menší ako spin-orbitálna interakcia, uvedené práce dokumentujú, že magnetickú anizotropiu a dynamické magnetické vlastnosti dimérnych komplexov lantanoidov je možné ladiť chemickou cestou.

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Časť tejto práce je súčasťou publikácií, ktoré sú uvedené v nasledujúcich prílohách k práci:

**Príloha 1:** Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., An octanuclear Schiff-base complex with a  $\text{Ni}_6$  core: structure, magnetism and DFT calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 25821.

**Príloha 2:** Nemeč, I., Herchel, R., Machata, M., Trávníček, Z., Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an  $\text{M}_4\text{O}_6$  defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue, *New J. Chem.* 41 (2017) 11258.

**Príloha 3:** Herchel, R., Nemeč, I., Machata, M., Trávníček, Z., Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first  $\text{Ni}_4$  single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology, *Dalton Trans.* 45 (2016) 18622.

#### 3.1 Použité metódy charakterizácie

- Obsah uhlíka, vodíka a dusíka bol zistený pomocou analyzátora FLASH 2000 CHNS-O od firmy ThermoFischer Scientific.
- Infračervené spektra v oblasti  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  boli získané na FT-IR spektrometri ThermoNicolet NEXUS 670 s použitím ATR techniky.
- Simultánna termická a diferenčná termická analýza bola vykonaná na termickom analyzátoroch 6200 Exstar (Seiko Instruments Inc.) a STA449 F1 (Netzsch) pod dynamickou atmosférou vzduchu (prietok  $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) od laboratórnej teploty do  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Teplotné a poľovo závislé magnetické dáta v jednosmernom magnetickom poli (dc dáta z anglického názvu *direct current*) boli získané na MPMS XL-7 magnetometri a prístroji na meranie fyzikálnych vlastností PPMS Dynacool. Na štúdium dynamických vlastností v striedavom magnetickom poli bol použitý MPMS XL-7 magnetometer. Experimentálne údaje boli korigované na diamagnetický príspevok atómov [26<sup>d</sup>].
- Prášková difrakčná analýza bola vykonaná na prístroji MiniFlex600 (Rigaku) s  $\text{Cu-K}_\alpha$  žiaričom ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ).
- Monokryštalová difrakčná analýza bola vykonaná na prístroji Oxford Diffraction Xcalibur<sup>TM2</sup> so Sapphire CCD detektorom a  $\text{Mo-K}_\alpha$  žiaričom ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) pri  $150\text{ K}$ .

Na zber a redukciu experimentálnych dát bol použitý programový balík CrysAlis (verzia 1.171.33.52, Oxford Diffraction). Na riešenie štruktúr bol použitý program SHELXS–2014 a ich vypresnenie bolo vykonané s pomocou programu SHELXL–2014 [61].

- Tvary koordinačných polyédrov komplexov Ln<sup>III</sup> boli určené za pomoci programu SHAPE verzia 2.1 [62].
- *Ab initio* výpočty zahŕňajúce výpočet konštanty *J* a *D*-, *E*- a *g*-tenzora boli vykonané s použitím programového balíka ORCA 3.0.3. Metóda DFT využívajúca funkcionály B3LYP, PBE0, TPSSh a CAM-B3LYP bola použitá na výpočet hodnoty konštant izotropnej výmennej interakcie *J*. Výpočty *D*-, *E*- a *g*-tenzora boli vykonané s použitím SA-CASSCF/NEVPT2 (z anglického názvu *State average complete active space self-consistent field/N-electron valence second order perturbation theory*) vlnových funkcií. Na výpočet interakcií a popis relaxácie v komplexoch Dy<sup>III</sup> bol použitý programový balík MOLCAS 8.0 s modulom SINGLE\_ANISO a POLY\_ANISO.
- Analýza dc dát využívajúca spinový Hamiltonián bola vykonaná s použitím programu POLYMAGNET a programu MATLAB s aplikáciou EasySpin.

Podrobnejší popis použitých metód je uvedený v priložených publikáciách (**Prílohy 1–3**).

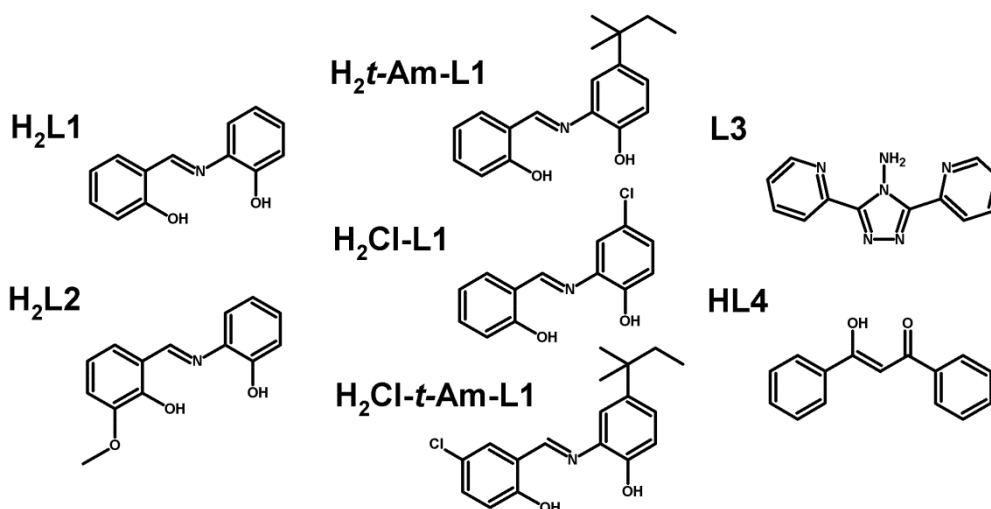
### 3.2 Použité chemikálie a ligandy

Všetky chemikálie boli kúpené z komerčných zdrojov ako Sigma-Aldrich [chlorid nikelnatý, hexahydrát (97 %), tetrakyanonikelnatan draselný (99 %), nitroprusid sodný, dihydrát (99%), hexakyanoplatičitan draselný (97 %), dusičnan gadolinitý, hexahydrát (99,9 %), dusičnan terbitý, pentahydrát (99,9 %), dusičnan dysprozitý, hexahydrát (99,9 %), 2-hydroxybenzaldehyd (99 %), 3-metoxy-2-hydroxybenzaldehyd (99 %), 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyd (99 %), 2-aminofenol (99 %), 2-amino-4-*terc*-amylfenol (97 %), 2-amino-4-chlorofenol (97 %), 4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4*H*-1,2,4-triazol (97 %), 1,3-difenylpropán-1,3-dión (98 %)], Across Organics [octan nikelnatý, tetrahydrát (99,5 %), chlorid kobaltnatý, hexahydrát (99 %), octan kobaltnatý, tetrahydrát (99 %), benzoan sodný (99 %), tripropylamín (98 %)], Lachner, s r. o. [metanol (>99 %), dietyléter (99,7 %)] a Penta [dichlórmetán (99,5 %), acetón (99 %)]. Obdržané chemikálie boli používané bez ďalšieho čistenia.

Ligandy používané v tejto práci sú znázornené na **Obr. 23**. Ligand H<sub>2</sub>L1 (2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]fenol) bol pripravený podľa literatúry [63]. Deriváty ligandu H<sub>2</sub>L1



(H<sub>2</sub>L2 = 2-[(*E*)-(2-hydroxy-3-metoxybenzylidén)amino]fenol, H<sub>2</sub>*t*-Am-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-*tert*-amylfenol, H<sub>2</sub>Cl-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-chlorofenol, H<sub>2</sub>Cl-*t*-Am-L1 = 2-[(*E*)-(2-hydroxy-5-chlorobenzylidén)amino]-4-*tert*-amylfenol) boli využívané bez predchádzajúcej izolácie a ligandy L3 (4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4*H*-1,2,4-triazol) a HL4 (1,3-difenylpropán-1,3-dión) boli získané z komerčných zdrojov.



**Obr. 23** Schematické znázornenie štruktúry ligandov použitých v tejto práci.

### 3.3 Príprava komplexov

#### 3.3.1 Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra (1–3)

##### Osemjadrový komplex vzorca (Pr<sub>3</sub>NH)[Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(L1)<sub>4</sub>(Bnz)<sub>5</sub>(HBnz)(OH)<sub>2</sub>(ace)]·Et<sub>2</sub>O (**1**)

Pevný benzoan sodný (0,22 g, 1,5 mmol, NaBnz) bol pridaný k zelenej zmesi ligandu H<sub>2</sub>L1 (0,11 g, 0,5 mmol) a NiCl<sub>2</sub> (0,18 g, 0,8 mmol, použitý ako hexahydrát) v 20 ml acetónu (*ace*). Výsledná zmes bola miešaná pri teplote varu. Po 15 min bol po kvapkách pridaný roztok tripropylamínu (Pr<sub>3</sub>N, 0,14 g, 1 mmol) v 5 ml acetónu. Potom bola zmes sfiltrovaná a z filtrátu sa nechalo dosucha odpariť rozpúšťadlo. Po 3 týždňoch bola z filtrátu získaná zelená pevná látka, ktorá sa nechala rozpustiť v 20 ml acetónu a ponechala kryštalizovať vplyvom pomalej difúzie Et<sub>2</sub>O do roztoku. Po dvoch dňoch boli filtráciou izolované zelené kryštály komplexu **1**. Výťažok: 24 %. Elementárna analýza: vypočítané pre C<sub>106</sub>H<sub>97</sub>N<sub>5</sub>O<sub>23</sub>Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub> (2207,0 g·mol<sup>-1</sup>): C, 56,8; H, 4,5; N, 3,1. Zistené: C, 56,4; H, 4,3; N, 3,1. IČ spektroskopia v strednej oblasti (ν cm<sup>-1</sup>): ν(O–H) = 3411 (w), ν(N–H) = 3179 (w), ν(C<sub>ar</sub>–H) = 3058 (w),

3020 (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2970$  (w), 2934 (w), 2876 (w),  $\nu(\text{C=O}) = 1614$  (vs),  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=C}) = 1597$  (vs), 1537 (vs),  $\nu(\text{C-O}) = 1223$  (s).

### Štvorjadrové komplexy vzorca $[\text{M}_4(\text{L1})_4(\text{MeOH})_2]$ , M = Ni (2), Co (3)

**$[\text{Ni}_4(\text{L1})_4(\text{MeOH})_2]$  (2).** Metanolový roztok (30 ml) ligandu  $\text{H}_2\text{L1}$  (0,05 g, 0,23 mmol) sa pridal k roztoku  $\text{Ni}(\text{ac})_2$  (0,06 g, 0,23 mmol,  $\text{ac}^- = \text{octan}$ , použitý ako tetrahydrát) v metanole (10 ml), čo malo za následok vylučovanie hnedooranžovej zrazeniny. Po 15 min miešania pri teplote varu bol k tejto zmesi po kvapkách pridaný metanolový roztok  $\text{Pr}_3\text{N}$  (0,07 g, 0,48 mmol, v 3 ml metanolu). Reakčná zmes sa nechala miešať pri teplote varu ešte 15 min a potom sa vylúčený hnedooranžový prášok oddelil filtráciou. Matičný lúh sa nechal izotermický kryštalizovať pomalým odparovaním rozpúšťadla pri laboratórnej teplote. Po niekoľkých dňoch boli vzniknuté tmavozelené kryštály oddelené filtráciou a premyté malým množstvom  $\text{Et}_2\text{O}$ . Výťažok: 61 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ni}_4$  (1143,7  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 56,7; H, 3,9; N, 4,9. Zistené: C, 56,8; H, 3,9; N, 4,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) = 3055$  (m),  $\nu(\text{C-H}) = 2909$  (m), 2835 (m),  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=C}) = 1587$  (s), 1538 (m),  $\nu(\text{C-O}) = 1220$  (m).

**$[\text{Co}_4(\text{L1})_4(\text{MeOH})_2]$  (3).** K roztoku ligandu  $\text{H}_2\text{L1}$  (0,05 g, 0,25 mmol) v 30 ml metanolu umiestneného pod inertnou atmosférou (prúd  $\text{N}_2$ ) bolo po kvapkách pridaných 10 ml metanolového roztoku  $\text{Co}(\text{ac})_2$  (0,06 g, 0,25 mmol, použitý ako tetrahydrát) za súčasného vylučovania hnedého prášku. Po 15 min miešania pri laboratórnej teplote pod atmosférou  $\text{N}_2$  sa po kvapkách pridal metanolový roztok  $\text{Pr}_3\text{N}$  (0,07 g, 0,50 mmol v 3 ml metanolu) a zmes sa nechala ešte 15 min miešať za rovnakých podmienok. Vylúčený hnedý prášok sa izoloval filtráciou a použil na ďalšie analýzy. Výťažok: 69 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9\text{Co}_4$  (1112,7  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 57,2; H, 3,6; N, 5,0. Zistené: C, 57,3; H, 3,3; N, 4,9. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) = 3060$  (m),  $\nu(\text{C-H}) = 2917$  (m),  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=C}) = 1600$  (s), 1581 (s), 1542 (m),  $\nu(\text{C-O}) = 1214$  (m).

### 3.3.2 Viacjadrové komplexy $\text{Co}^{\text{II}}$ so Schiffovými bázami (4–6)

**$[\text{Co}_4(\text{t-Am-L1})_4]$  (4).** K roztoku 2-amino-4-*terc*-amylfenolu (0,04 g, 0,25 mmol) v 10 ml metanolu bol pridaný roztok salicylaldehydu (0,03 g, 0,25 mmol) v 10 ml metanolu za vzniku oranžového roztoku. Zmes bola miešaná pri laboratórnej teplote po dobu 15 min. Následne sa pod prúdom dusíka po kvapkách pridával roztok  $\text{Co}(\text{ac})_2$  (0,06 g, 0,25 mmol, použitý ako tetrahydrát) v 10 ml metanolu po dobu 10 min za súčasného vylučovania hnedooranžovej zrazeniny. Vylúčená zrazenina bola odfiltrovaná a využívaná na ďalšie analýzy. Výťažok 68

% . Elementárna analýza: vypočítané pre  $C_{72}H_{76}N_4O_8Co_4$  ( $1361,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 63,5; H, 5,6; N, 4,1. Zistené: C, 63,2; H, 5,9; N, 3,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(C_{ar}-H) = 3056 \text{ (m)}, 3018 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C-H) = 2961 \text{ (m)}, 2926 \text{ (m)}, 2874 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=C) = 1600\text{(s)}, 1543\text{(m)}, 1527\text{(s)}$ ,  $\nu(C-O) = 1207 \text{ (s)}$ .

**[Co<sub>4</sub>(Cl-L1)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (5)**, **[Co<sub>4</sub>(Cl-*t*-Am-L1)<sub>4</sub>] (6)**. Tieto zlúčeniny boli pripravované rovnakým spôsobom ako zlúčenina 4 s tým rozdielom, že sa namiesto 2-amino-4-*tert*-amylfenolu použilo ekvimolárne množstvo 2-amino-4-chlorfenolu (0,04 g, 0,25 mmol; zlúčenina 5) a salicylaldehyd bol nahradený 5-chlorosalicylaldehydom (0,04 g, 0,25 mmol; zlúčenina 6). Zlúčenina 5: Výťažok 63 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $C_{54}H_{40}N_4O_{10}Co_4$  ( $1282,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 50,6; H, 3,1; N, 4,4. Zistené: C, 50,9; H, 3,1; N, 4,0. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(O-H) = 3157 \text{ (s)}$ ,  $\nu(C_{ar}-H) = 3054, 3014 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C-H) = 2969 \text{ (m)}, 2922 \text{ (m)}, 2874 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=C) = 1603\text{(s)}, 1577\text{(s)}, 1542\text{(s)}, 1527\text{(s)}$ ,  $\nu(C-O) = 1202 \text{ (s)}$ ,  $\nu(C-Cl) = 646 \text{ (s)}$ . TG merania: váhový úbytok 5,5 % v teplotnom rozsahu 28–150 °C s endotermickým píkcom centrovaným na 92 °C (5,0 % vypočítané pre dve molekuly metanolu). Zlúčenina 6: Výťažok 60 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $C_{72}H_{72}N_4O_8Cl_4Co_4$  ( $1498,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 57,7; H, 4,8; N, 3,7. Zistené: C, 57,4; H, 5,0; N, 3,5. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(C_{ar}-H) = 3061 \text{ (m)}, 3025 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C-H) = 2961 \text{ (m)}, 2921 \text{ (m)}, 2874 \text{ (m)}$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=C) = 1596 \text{ (m)}, 1529 \text{ (s)}$ ,  $\nu(C-O) = 1265 \text{ (s)}$ ,  $\nu(C-Cl) = 655 \text{ (s)}$ .

### 3.3.3 Komplexy Co<sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9)

**[Co(L3)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)] (7)**. Roztok ligandu L3 (0,14 g, 0,6 mmol) v 5 ml metanolu sa zmiešal s roztokom CoCl<sub>2</sub> (0,07 g, 0,30 mmol, použitý ako hexahydrát) v 5 ml vody za vzniku červenohnedého roztoku. K tejto zmesi sa pomaly pridal roztok Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)] (0,09 g, 0,3 mmol, použitý ako dihydrát) v 5 ml vody za vzniku béžovo sfarbenej zrazeniny. Vylúčená zrazenina sa odfiltrovala, premyla malým množstvom metanolu a dietyléteru, niekoľko dní nechala sušiť vo vákuovom exikátore a použila na analýzy. Reakcia bola uskutočnená pri laboratórnej teplote. Výťažok 54 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $C_{29}H_{20}N_{18}OCoFe$  ( $751,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 46,4; H, 2,7; N, 31,7. Zistené: C, 45,6; H, 2,4; N, 32,2. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(N-H) = 3391 \text{ (w)}$ ,  $\nu(C_{ar}-H) = 3034 \text{ (w)}$ ,  $\nu(C\equiv N) = 2167 \text{ (s)}, 2140 \text{ (s)}$ ,  $\nu(N\equiv O) = 1893 \text{ (s)}$ ,  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=C) = 1608 \text{ (s)}, 1590 \text{ (s)}, 1573 \text{ (m)}, 1535 \text{ (m)}, 1518 \text{ (m)}$ .

**[Co(L3)<sub>2</sub>][Pt(CN)<sub>6</sub>] (8), [Co(L3)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>] (9).** Zlúčeniny **8** a **9** boli pripravované rovnakým spôsobom ako zlúčenina **7** avšak s použitím iného kyanometalátu – K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>6</sub>] (0,06 g, 0,15 mmol, látkové množstvo ostatných reaktantov boli polovičné vzhľadom na množstvá uvedené v príprave zlúčeniny **7**; zlúčenina **8**) a K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] (0,07 g, 0,3 mmol; zlúčenina **9**). Zlúčenina **8**: Výťažok 79 %. Elementárna analýza: vypočítané pre C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>18</sub>CoPt (886,6 g·mol<sup>-1</sup>): C, 40,6; H, 2,3; N, 28,4. Zistené: C, 41,0; H, 2,0; N, 28,0. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti (ν cm<sup>-1</sup>): ν(N–H) = 3402 (w), ν(C<sub>ar</sub>–H) = 3023 (w), ν(C≡N) = 2212 (s), 2179 (s), ν(C=N), ν(C=C) = 1608 (s), 1589 (s), 1572 (m), 1536 (m), 1518 (m). Zlúčenina **9**: Výťažok 60 %. Elementárna analýza: vypočítané pre C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>16</sub>CoNi (698,2 g·mol<sup>-1</sup>): C, 48,2; H, 2,9; N, 32,1. Zistené: C, 47,4; H, 2,6; N, 31,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti (ν cm<sup>-1</sup>): ν(N–H) = 3392 (w), ν(C<sub>ar</sub>–H) = 3018 (w), ν(C≡N) = 2146 (s), 2122 (s), ν(C=N), ν(C=C) = 1606 (s), 1589 (s), 1570 (m), 1535 (m), 1516 (m).

### 3.3.4 Dvojjadrové Ln<sup>III</sup> komplexy (10–15)

**[Gd<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·6MeOH (10).** 3-metoxysalicylaldehyd (0,08 g, 0,5 mmol) a 2-aminofenol (0,06 g, 0,5 mmol) boli rozpustené v 15 ml metanolu za vzniku oranžového roztoku. Po 15 min miešania pri laboratórnej teplote sa pridal roztok ligandu HL4 (0,11 g, 0,5 mmol) v metanole (15 ml) a Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,23 g, 0,5 mmol) v metanole (10 ml) za vzniku svetločerveného roztoku. Zmes sa nechala miešať pri laboratórnej teplote po dobu 15 min. Po uplynutí tejto doby sa k roztoku po kvapkách pridal Pr<sub>3</sub>N (0,22 g, 1,5 mmol), čím prešla farba zmesi na žltú. Vzniknutý roztok sa prefiltraval a ponechal izotermicky kryštalizovať pomalým odparovaním rozpúšťadla pri laboratórnej teplote. Vylúčené oranžové kryštály boli izolované filtráciou a premyté dietyléterom. Výťažok: 36 %. Elementárna analýza: vypočítané pre C<sub>58</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>Gd<sub>2</sub> (1261,5 g·mol<sup>-1</sup>): C, 55,2; H, 3,7; N, 2,2. Zistené: C, 55,1; H, 3,5; N, 2,0. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti (ν cm<sup>-1</sup>): ν(O–H) = 3594 (w), ν(C–H)<sub>ar</sub> = 3056 (w), ν(C–H) = 2938 (w), 2905 (w), ν(C=C), ν(C=N) = 1596 (s), 1549 (s), 1514 (s), ν(C–O) = 1221 (s).

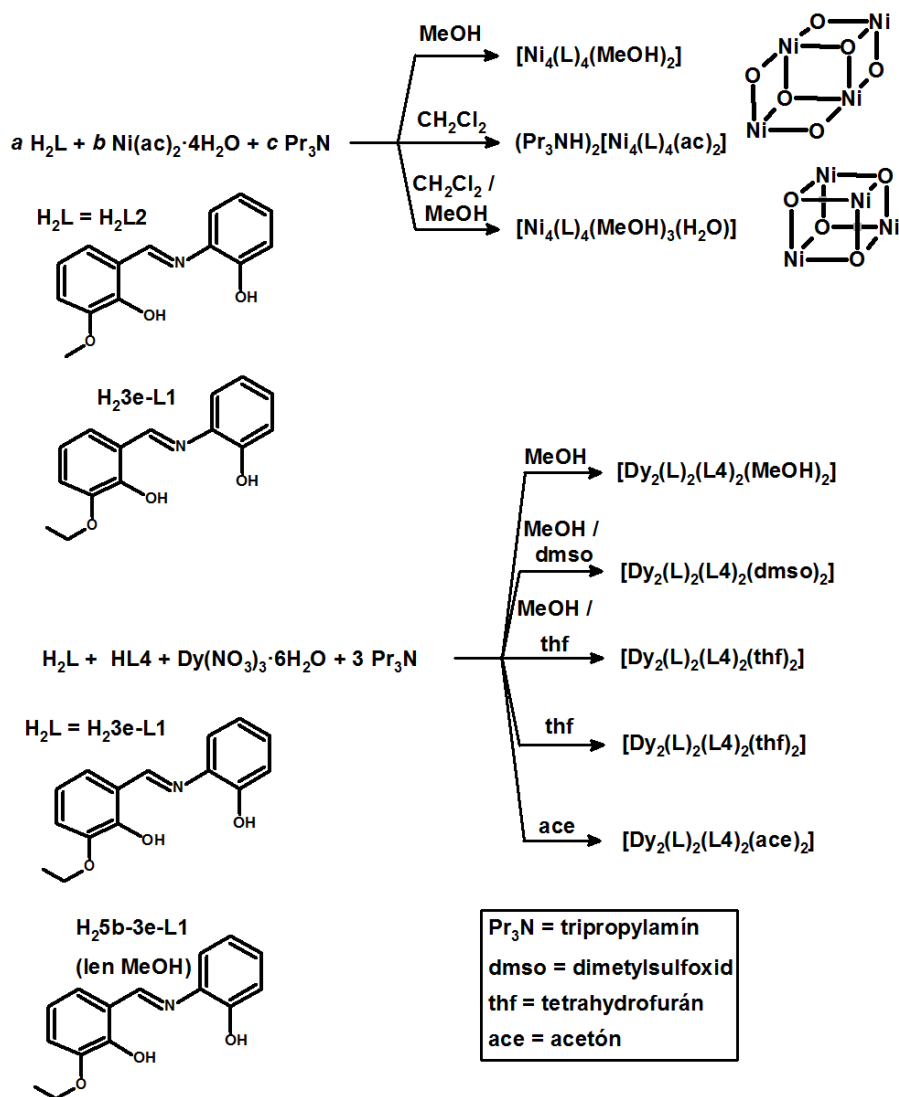
**[Tb<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·6MeOH (11), [Dy<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·6MeOH (12).** Tieto komplexy boli pripravené rovnakým spôsobom ako komplex **10** s tým rozdielom, že namiesto Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O bolo použité ekvimolárne množstvo Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,22 g, 0,5 mmol; **11**) alebo Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,23 g, 0,5 mmol; **12**). Zlúčenina **11**: Výťažok: 45 %. Elementárna analýza: vypočítané pre C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Tb<sub>2</sub> (1282,9 g·mol<sup>-1</sup>): C, 54,3; H, 3,8; N, 2,2. Zistené: C, 54,3; H, 3,6; N, 2,1. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti (ν cm<sup>-1</sup>): ν(O–H) = 3310

(w),  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3056$  (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2937$  (w),  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N}) = 1595$  (s), 1550 (s), 1515 (s),  $\nu(\text{C-O}) = 1221$  (s). Zlúčenina **12**: Výťažok: 42%. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Dy}_2$  (1290,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 53,9; H, 3,9; N, 2,2. Zistené: C, 53,6; H, 3,6; N, 2,0. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\text{v cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H}) = 3315$  (w),  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3056$  (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2937$  (w), 2908 (w),  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N}) = 1596$  (s), 1549 (s), 1515 (s),  $\nu(\text{C-O}) = 1221$  (s).

**[Gd<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(dmf)<sub>2</sub>] (13)**, **[Tb<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(dmf)<sub>2</sub>] (14)**, **[Dy<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(L4)<sub>2</sub>(dmf)<sub>2</sub>] (15)**. Komplexy **13–15** boli pripravené rovnakým spôsobom ako komplexy **10–12** s tým rozdielom, že sa ako reakčné prostredie použila zmes MeOH (40 ml) s *N,N*-dimetylformamidom (*dmf*, 2 ml). Zlúčenina **13**: Výťažok: 44 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Gd}_2$  (1389,7  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 55,3; H, 4,2; N, 4,0. Zistené: C, 55,6; H, 4,2; N, 3,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\text{v cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3054$  (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2914$  (w),  $\nu(\text{C=O}) = 1650$  (vs),  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N}) = 1598$  (s), 1551 (s), 1513 (s),  $\nu(\text{C-O}) = 1218$  (s). Zlúčenina **14**: Výťažok: 52 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Tb}_2$  (1393,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 55,1; H, 4,3; N, 4,0. Zistené: C, 54,7; H, 4,2; N, 3,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\text{v cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3054$  (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2916$  (w),  $\nu(\text{C=O}) = 1650$  (vs),  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N}) = 1598$  (s), 1551 (s), 1512 (s),  $\nu(\text{C-O}) = 1218$  (s). Zlúčenina **15**: Výťažok: 50 %. Elementárna analýza: vypočítané pre  $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Dy}_2$  (1400,2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 54,9; H, 4,2; N, 4,0. Zistené: C, 54,6; H, 4,3; N, 3,8. Infračervená spektroskopia v strednej oblasti ( $\text{v cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}} = 3054$  (w),  $\nu(\text{C-H}) = 2914$  (w),  $\nu(\text{C=O}) = 1650$  (vs),  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N}) = 1598$  (s), 1551 (s), 1513 (s),  $\nu(\text{C-O}) = 1218$  (s).

### 3.4 Neúspešné syntézy

Okrem syntéz komplexov **1–15** bolo ďalšie úsilie vynaložené aj na prípravu ďalších látok podobných štruktúrnych typov a ich syntéza nebola úspešná. Schematické znázornenie vybraných neúspešných syntéz takýchto látok zodpovedajúcich zameraniu dizertačnej práce je znázornené na **Obr. 24**.



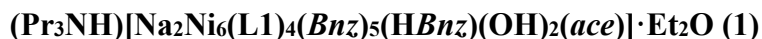
**Obr. 24** Schematické znázornenie neúspešných syntéz komplexov s predpokladaným štruktúrnym motívom neúplného dikubánového alebo kubánového jadra a dvojjadrovej štruktúry.

Optimalizácia podmienok syntézy sa v spojení s časovou náročnosťou dôkladnej charakterizácie (štruktúrnych a magnetických) vlastností pripravených zlúčenín podpísala na limitovanom počte prezentovaných látok v tejto práci a je výsledkom práce vedeckého tímu a nie len autora dizertačnej práce (viac vid' kapitola *10 Spolupodiel autora na práci*).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Komplexy obsahujúce štruktúrny motív neúplného dikubánového jadra

#### 4.1.1 Osemjadrový komplex vzorca

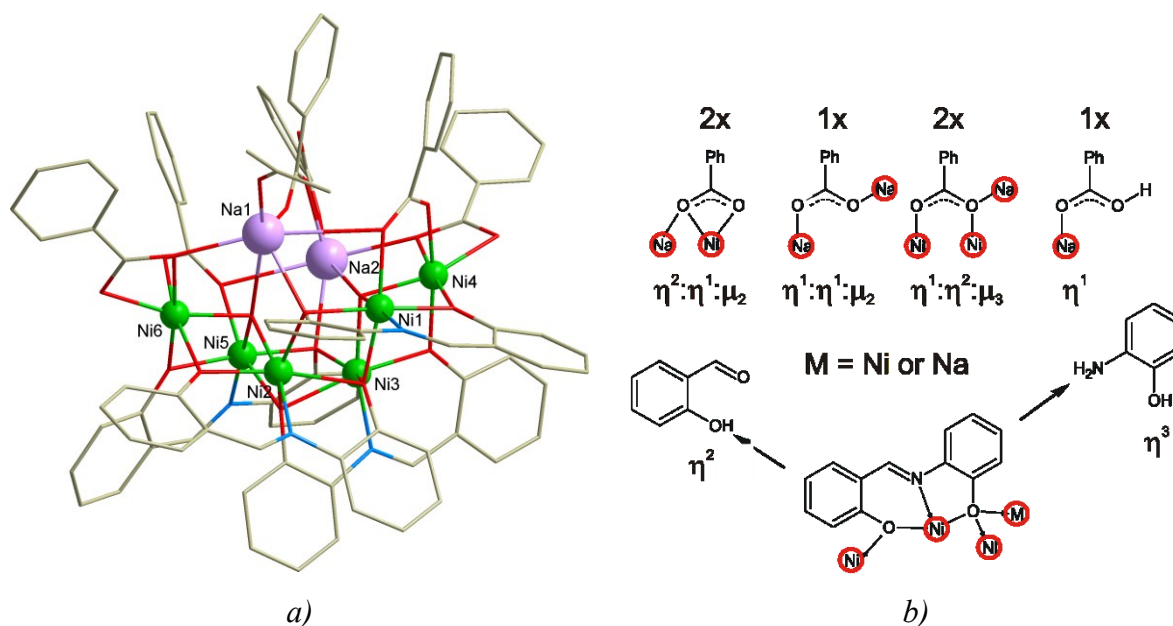


Príprava a štruktúra zlúčeniny **1** bola uvedená v diplomovej práci autora ale magnetické vlastnosti boli študované až neskôr a sú prezentované v tejto práci. Príprava štruktúra a magnetické vlastnosti tejto látky boli publikované v článku, ktorý sa nachádza v prílohe k tejto práci (*Príloha 1*).

#### Štruktúrna charakterizácia

Štruktúra zlúčeniny **1** zahŕňa tripropylamóniový kation (Pr<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>), komplexný osemjadrový anión [Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(L1)<sub>4</sub>(Bnz)<sub>5</sub>(HBnz)(OH)<sub>2</sub>(ace)]<sup>-</sup> (Bnz<sup>-</sup> = benzoátový anion, ace = acetón) a ko-kryštalizovanú molekulu Et<sub>2</sub>O. Základné kryštalografické informácie ako aj tabuľka hodnôt vybraných štruktúrnych parametrov sú uvedené v *Prílohe 1*.

Komplexný anión pozostáva zo šiestich Ni<sup>II</sup> atómov, dvoch Na<sup>+</sup> kationov, štyroch deprotonovaných ligandov L1<sup>2-</sup>, piatich Bnz<sup>-</sup> a dvoch OH<sup>-</sup> aniónov, jednej molekuly HBnz a ace (**Obr. 25a**). Atómy Ni<sup>II</sup> sú zabudované do dvoch neúplných dikubánových jadier s mostíkujúcimi atómami kyslíka fenoxu (O<sub>F</sub>) a hydroxy (O<sub>H<sub>y</sub></sub>) skupín. Koordináciu sféru atómov Ni<sup>II</sup> dopĺňajú atómy kyslíka karboxylátových ligandov (O<sub>Ka</sub>) v rôznych koordinačných módoch (2xη<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>:μ<sub>2</sub>, 1xη<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ<sub>2</sub>, 2xη<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:μ<sub>3</sub> and 1xη<sup>1</sup>, **Obr. 25b**) a molekula ace. Všetky atómy Ni<sup>II</sup> sú hexakoordinované, líšia sa však zložením chromofóru: {NiO<sub>6</sub>} pre Ni<sub>4</sub> a Ni<sub>6</sub> a {NiNO<sub>5</sub>} pre ostatné atómy Ni<sup>II</sup>. Rozdielna je aj deformácia koordinačných polyédrov centrálnych atómov Ni<sup>II</sup> popisovaná parametrom uhlovej distorzie Σ (v °) [64] a je nižšia u atómov Ni<sub>1</sub> (63,5) a Ni<sub>5</sub> (77,8) v porovnaní s ostatnými (96,8–119,4). Väzbové vzdialenosti (v Å) v rámci koordinačných polyédrov sa pohybujú v rozsahu 1,98–2,19 (Ni–O väzby) a 1,99–2,03 (Ni–N väzby). Atómy sodíka sú koordinované len atómami kyslíka s väzbovými dĺžkami (v Å) v rozsahu 2,26–3,04. Prepojenie centrálnych atómov Ni<sup>II</sup> s atómami sodíka zabezpečujú atómy O<sub>F</sub> a O<sub>H<sub>y</sub></sub>. Molekulová štruktúra komplexného aniónu je stabilizovaná dvoma silnými vodíkovými väzbami medzi hydroxy skupinami a atómom kyslíka jednej karboxylovej skupiny (d(O···O) = 2,863(6) a 2,927(5) Å).



**Obr. 25** (a) Komplexný anión zlúčeniny **1**. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: svetlozelená (Ni), fialová (Na), červená (O), modrá (N), sivá (C). (b) Znázornenie mostíkových schopností ligandu H<sub>2</sub>L1 a karboxylátových ligandov v **1**.

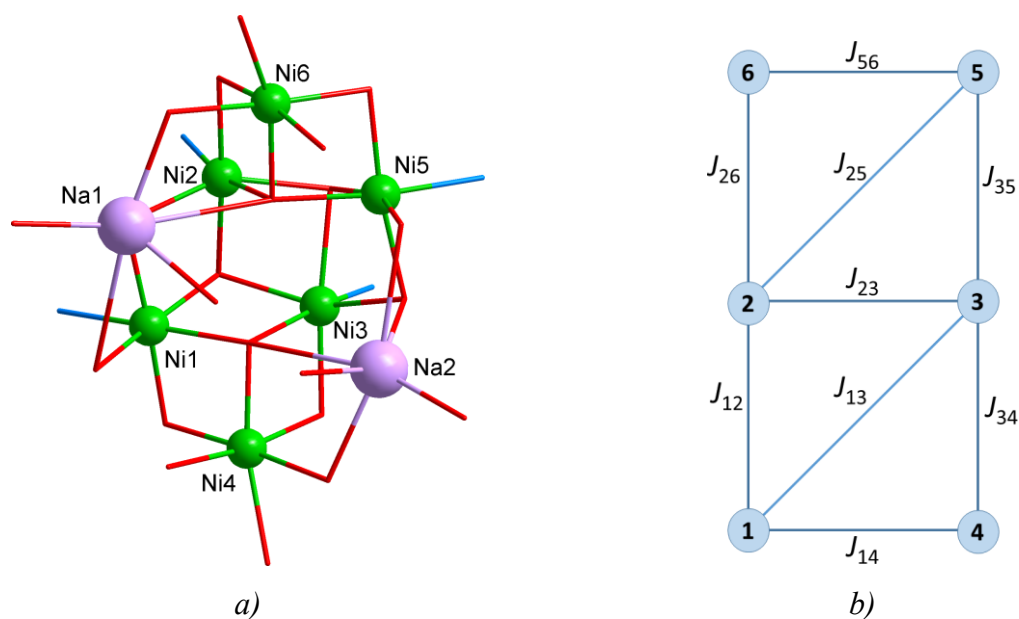
## Magnetické vlastnosti

Teplotné merania vykonané v jednosmernom magnetickom poli vykazujú hodnotu  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$  pri laboratórnej teplote rovnú 7,55, čo zodpovedá šiestim neinteragujúcim atómom Ni<sup>II</sup> s  $g = 2,16$ . S poklesom teploty zostávajú hodnoty funkcie konštantné približne do teploty 75 K, pri ktorej hodnota funkcie klesá na hodnotu 2,53 pri 1,9 K. Toto správanie je charakteristické pre systémy s dominantnou antiferomagnetickou interakciou.

Poľovo závislé dáta merané do 5 T nevykazujú saturáciu hodnôt  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  pravdepodobne z dôvodu silnej antiferomagnetickkej interakcie, prípadne štiepenia v nulovom poli. Pre úplný popis systému je nutné postulovať spinový Hamiltonián v tvare

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - J_{13}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - J_{14}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4) - J_{23}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \\
 & -J_{25}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_5) - J_{26}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_6) - J_{34}(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) - J_{35}(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5) \\
 & -J_{56}(\mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) + \mu_B \sum_{i=1}^6 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i
 \end{aligned} \tag{5}$$





**Obr. 26** (a) Zjednodušený obrázok všetkých koordinačných polyédrov v zlúčenine **1** s označením centrálnych atómov. Farebný kód: svetlozelená (Ni), fialová (Na), červená (O), modrá (N). (b) Schéma výmenného spriahnutia v **1**.

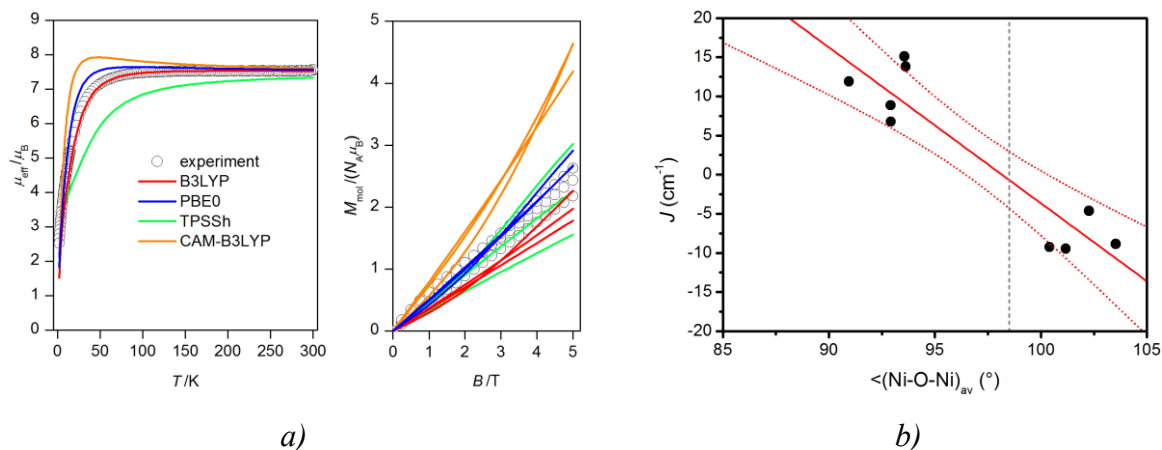
Rovnica 5 zahŕňa 10 parametrov, čo je príliš vysoký počet parametrov na fitovanie. Z tohto dôvodu bola pre výpočet konštánt  $J_{ab}$  použitá výpočtová metóda DFT s využitím štyroch rôznych funkcionálov (B3LYP, PBE0, TPSSH a CAM-B3LYP). Blížšie informácie týkajúce sa postupu výpočtov sú uvedené v *Prílohe 1*. Nasledujúca tabuľka uvádza výsledné hodnoty konštánt  $J_{ab}$  spočítané pomocou uvedených funkcionálov.

**Tab. 1** Porovnanie hodnôt konštánt izotropnej výmennej interakcie (v  $\text{cm}^{-1}$ ) v **1** zistených s použitím rôznych DFT funkcionálov (B3LYP, PBE0, TPSSH a CAM-B3LYP)

	B3LYP	PBE0	TPSSH	CAM-B3LYP
$J_{12}$	+10,5	+8,9	+9,6	+9,4
$J_{13}$	-6,7	-4,7	-13,2	-2,5
$J_{14}$	+16,9	+15,1	+14,7	+15,6
$J_{23}$	+13,8	+11,9	+13,3	+12,0
$J_{25}$	-12,4	-8,9	-20,7	-7,1
$J_{26}$	-14,2	-9,3	-25,9	-6,5
$J_{34}$	-14,1	-9,5	-25,0	-7,0
$J_{35}$	+7,5	+6,8	+4,6	+7,5
$J_{56}$	+16,0	+13,8	+14,8	+14,2

Podľa DFT výpočtov majú jednotlivé výmenné interakcie rovnaký charakter nezávislý na použitom funkcionále a sú feromagnetické pre páry  $J_{12}$ ,  $J_{14}$ ,  $J_{23}$ ,  $J_{35}$  a  $J_{56}$  a antiferomagnetické

pre páry  $J_{13}$ ,  $J_{25}$ ,  $J_{26}$  a  $J_{34}$ . Výsledky fitovania teplotných a poľových dát s použitím týchto hodnôt konštánt  $J_{ab}$  zistených pomocou jednotlivých funkcionálov sú znázornené na **Obr. 27a** a je zjavné, že použitie funkcionálov B3LYP a PBEO sa javí ako najlepšie pre popis experimentálnych dát.



**Obr. 27** (a) Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeninu **1**: teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu v poli 0,1 T (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie pri 2, 5 a 10 K (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta s hodnotami konštánt  $J_{ab}$  uvedených v **Tab. 1** a  $g = 2,16$ . (b) Magnetoštruktúrna korelácia  $J$  vs.  $\alpha$  ( $\alpha = \langle(\text{Ni-O-Ni})_{\text{av}}\rangle$ ) popísaná rovnicou 6 pre  $J_{ab}$  vypočítané s použitím funkcionálu PBE0 (červená plná čiara). Interval spoľahlivosti je 95% (červené bodkované čiary). Sivá čiarkovaná čiara reprezentuje predpokladanú hranicu uhla a medzi fero- a antiferomagnetickou interakciou.

Za účelom nájsť magnetoštruktúrnú koreláciu boli vynesené hodnoty konštánt  $J_{ab}$  vypočítané s použitím funkcionálu PBE0 ako funkcia väzbového uhla Ni–O–Ni (uhol  $\alpha$ ) (**Obr. 27b**). Vzťah popisuje lineárna funkcia v tvare

$$J(\text{cm}^{-1}) = 196(30) - 1.99(31) \cdot \alpha \quad (6)$$

s hranicou medzi fero- a antiferomagnetickou interakciou pre uhol  $\alpha = 98,5^\circ$ , čo je v súlade s magnetoštruktúrnou koreláciou pre kubánové komplexy  $\text{Ni}^{\text{II}}$  premostené atómami kyslíka [30<sup>a,c</sup>].

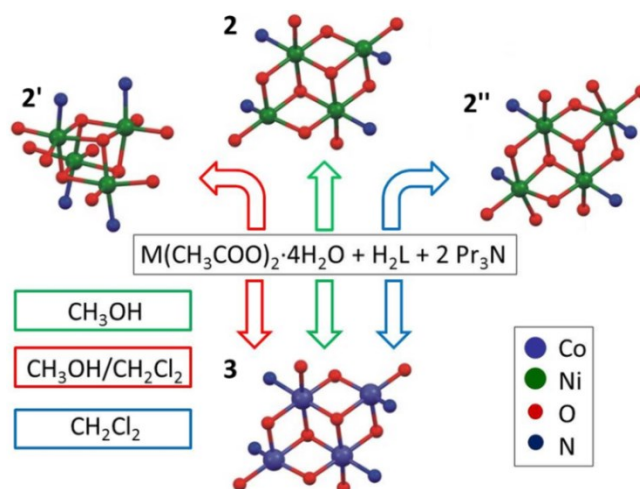
#### 4.1.2 Štvorjadrové komplexy vzorca $[M_4(L1)_4(MeOH)_2]$ (2–3)

Vlastnosti zlúčenín  $[M_4(L1)_4(MeOH)_2]$ , pričom  $M = Ni$  (**2**),  $Co$  (**3**) boli popísané v publikácií (*Príloha 2*). Štúdium zlúčenín **2** a **3** nadväzuje na štúdium kubánového komplexu  $[Ni_4(L1)_4(MeOH)_3(H_2O)] \cdot MeOH$  (**2'**) a neúplného dikubánového komplexu  $(Pr_3NH)_2[Ni_4(L1)_4(ac)_2]$  (**2''**). Príprava, štruktúra a jednoduchá analýza magnetických vlastností zlúčenín **2'** a **2''** boli predmetom diplomovej práce autora. Detailnejšie štúdium ich vlastností však bolo vykonané a publikované neskôr a publikácia je súčasťou prílohy k tejto práci (*Príloha 3*). Vlastnosti týchto zlúčenín budú v ďalšom texte diskutované spoločne s vlastnosťami zlúčenín **2** a **3**.

#### Syntéza

Zlúčeniny **2** a **3** boli pripravené reakciou Schiffovej bázy  $H_2L1$ ,  $M(ac)_2 \cdot 4H_2O$  ( $M = Ni$  – zlúčenina **2**,  $Co$  – zlúčenina **3**) a  $Pr_3N$  ako bázou v prostredí  $MeOH$  (**Obr. 28**). Príprava sa však líšila teplotnými podmienkami a reakčnou atmosférou: zlúčenina **2** bola syntetizovaná za prístupu vzduchu pri teplote varu zmesi a zlúčenina **3** pod atmosférou dusíka za laboratórnej teploty.

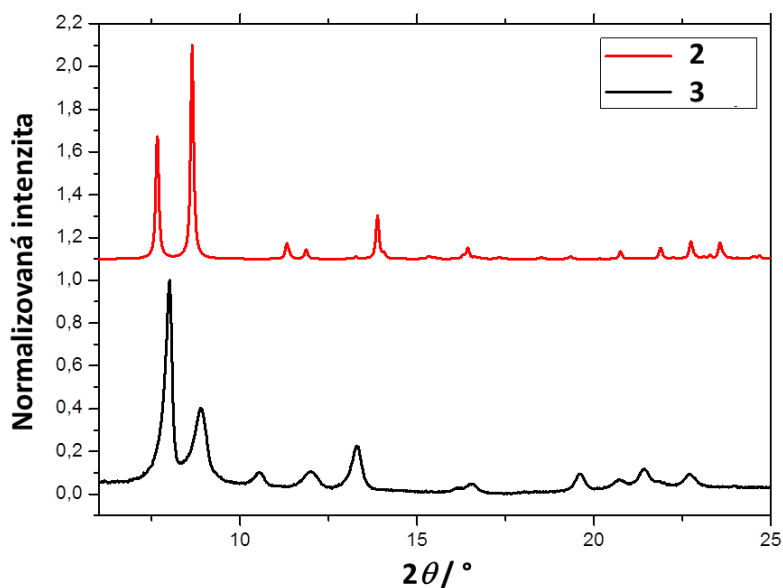
Uvedená syntéza zlúčeniny **2** sa dá chápať ako rozšírenie syntetických podmienok, ktoré viedli k syntéze zlúčenín **2'** a **2''** (**Obr. 28**). Tie boli pripravené z rovnakých reaktantov a v rovnakom pomere a koncentrácií pri teplote varu zmesi za prístupu vzduchu. Jediný rozdiel spočíval v použití rozpúšťadla ( $CH_2Cl_2/MeOH$  pre **2'** a  $CH_2Cl_2$  pre **2''**). S ohľadom na uvedené bolo snahou rovnakou obmenou rozpúšťadla pripraviť nové komplexy  $Co^{II}$  analogické komplexom  $Ni^{II}$ . Takáto zmena však zakaždým viedla k príprave zlúčeniny **3**.



**Obr. 28** Syntéza zlúčenín **2**, **2'**, **2''** a **3**.

## Štruktúrna charakterizácia

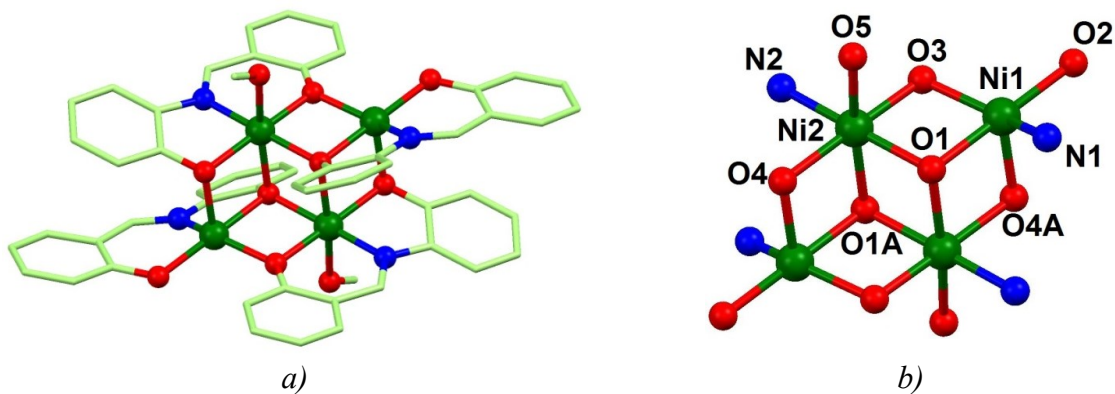
Monokryštály vhodné pre monokryštálovú röntgenovú difrakčnú analýzu sa podarilo pripraviť len pre komplex **2**. Izoštrukturalita zlúčeniny **3** bola potvrdená porovnaním práškových difrakčných záznamov pre **2** a **3** (Obr. 29). Vzhľadom na uvedené bude v ďalšom texte bližšie diskutovaná len štruktúra komplexu **2**. Tabuľka základných kryštalografických údajov pre **2** je uvedená v *Prílohe 2*.



**Obr. 29** Porovnanie vypočítaného práškového difrakčného záznamu zlúčeniny **2** (červená krivka) a experimentálne získaného záznamu pre zlúčeninu **3** (čierna krivka). Poznámka: teplota merania na monokryštále zlúčeniny **2** bola 150 K zatiaľ čo teplota merania práškového difrakčného záznamu pre zlúčeninu **3** bola 298 K.

Molekulová štruktúra zlúčeniny **2** pozostáva z dvoch paralelných takmer planárnych dvojjadrových podjednotiek  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$ , ktoré sú navzájom posunuté a prepojené a vytvárajú tak neúplné dikubánové jadro v centrosymetrickom usporiadaní (Obr. 30). V komplexnej štvorjadrovej molekule sa ešte nachádzajú dve koordinované molekuly MeOH. V ekvatoriálnej rovine sú atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$  tridentátne chelátovo koordinované ligandom  $\text{L}^{2-}$  a mostíkujúcim  $\text{O}_F$  atómom susedného  $\text{L}^{2-}$  ligandu s väzbovými vzdialenosťami (v Å) v rozsahu 1,98–2,08. Jednu axiálnu pozíciu obsadzujú atómy  $\mu_2\text{-O}_F$  (pre Ni1 a Ni1\* atómy,  $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2,0369(18)$  Å) alebo  $\mu_3\text{-O}_F$  atómy (pre Ni2 a Ni2\* atómy,  $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2,1332(18)$  Å) zo symetricky závislej podjednotky  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$ . Druhú axiálnu pozíciu hexakoordinovaných atómov Ni2 a Ni2\* dopĺňa atóm kyslíka koordinovanej molekuly MeOH ( $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2,0776(19)$  Å). Zvyšné dva centrálné atómy (Ni1 a Ni1\*) sú pentakoordinované, pričom

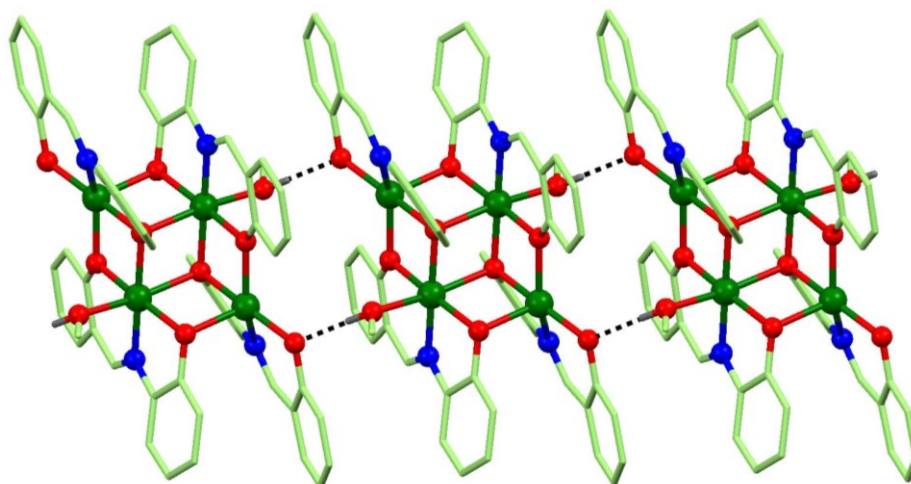
geometria koordinačného polyédra je bližšia k tetragonálnej pyramíde (hodnota Addisonovho štruktúrneho parametra  $\tau = 0,39$ ) [65].



**Obr. 30** (a) Molekulová štruktúra komplexu **2**. (b) Označený obrázok koordinačných polyédrov zlúčeniny **2**. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavozelená (Ni), červená (O), modrá (N), svetlozelená (C). Väzbové vzdialenosti (v Å) v koordinačných polyédroch:  $d(\text{Ni1-O1}) = 2,0763(17)$ ,  $d(\text{Ni1-O2}) = 1,9772(17)$ ,  $d(\text{Ni1-O3}) = 2,0384(18)$ ,  $d(\text{Ni1-O4A}) = 2,0369(18)$ ,  $d(\text{Ni1-N1}) = 2,009(2)$ ,  $d(\text{Ni2-O1}) = 2,0239(17)$ ,  $d(\text{Ni2-O1A}) = 2,1332(18)$ ,  $d(\text{Ni2-O3}) = 2,0100(17)$ ,  $d(\text{Ni2-O4}) = 2,0350(17)$ ,  $d(\text{Ni2-O5}) = 2,0776(19)$ ,  $d(\text{Ni2-N2}) = 1,983(4)$ .

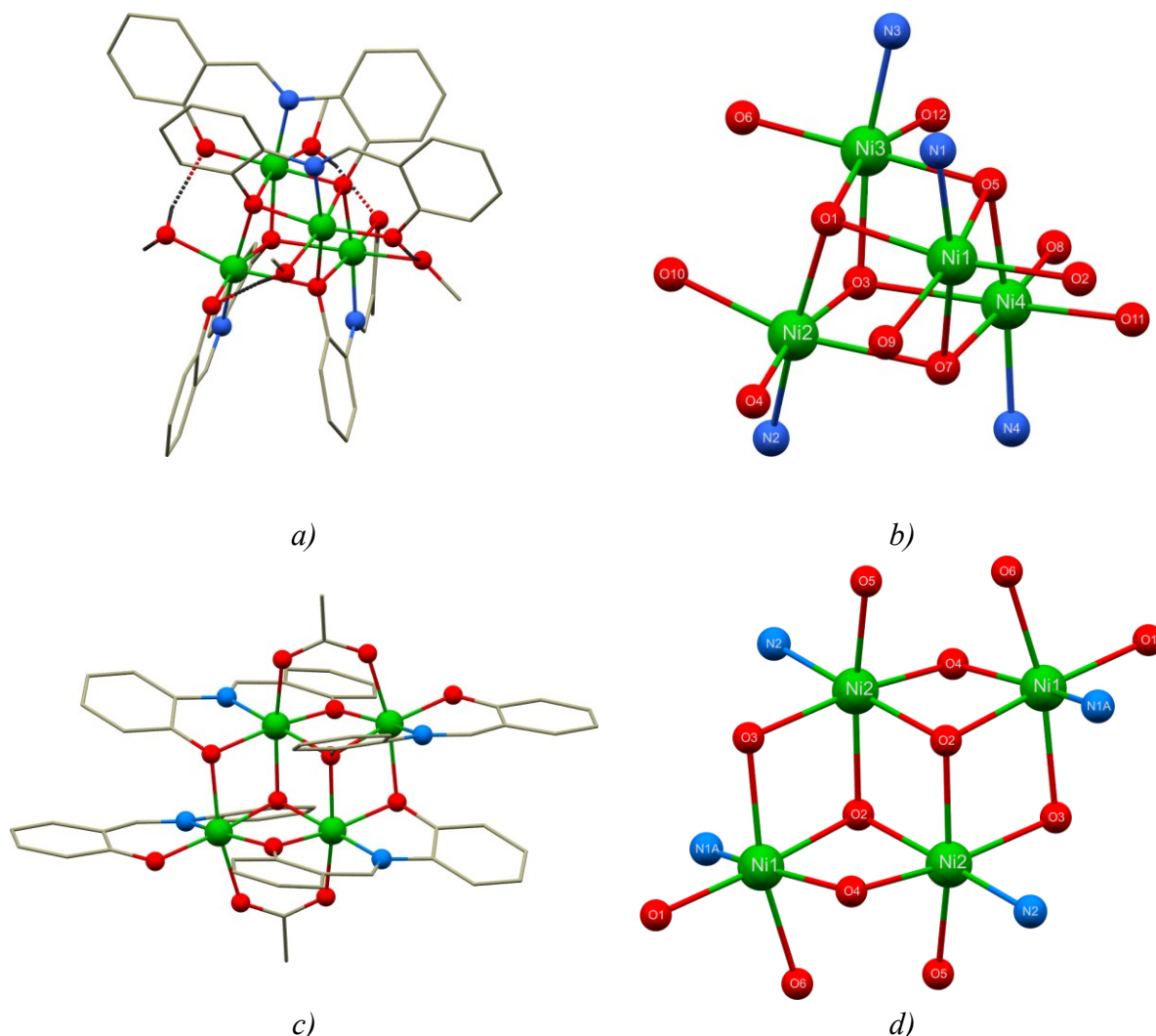
Vzdialenosť (v Å) medzi susednými centrálnymi atómami v **2** je 3,09–3,19. Hodnoty väzbových uhlov Ni–O–Ni (v °) v rámci dvojjadrovej jednotky sú v užšom intervale (98,34(7) a 100,07(8)) než medzi dvojjadrovými jednotkami (94,51(7), 98,80(8) a 100,34(7)).

Koordinované molekuly MeOH tvoria vodíkové väzby (donor) s atómami  $\text{O}_F$  susednej komplexnej molekuly so vzdialenosťou  $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2,754(4)$  Å a tak prepájajú komplexné molekuly do 1D polymérnych reťazcov (**Obr. 31**).



**Obr. 31** Fragment kryštálovej štruktúry komplexu **2** so zvýraznením vodíkových väzieb (čierna čiarkovaná čiara). Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: tmavozelená (Ni), červená (O), modrá (N), svetlozelená (C).

Porovnávaním štruktúry komplexu **2** so štruktúrou komplexov **2'** alebo **2''** možno vypozerovať niekoľko spoločných znakov (**Obr. 30**, **Obr. 32**). Zloženie komplexov **2** a **2'** je veľmi podobné: obidva obsahujú štvorjadrové molekuly obsahujúce štyri atómy  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , štyri deprotonované ligandy  $\text{L}^{2-}$  a molekuly rozpúšťadla (dve molekuly MeOH (**2**) alebo tri molekuly MeOH a jednu molekulu  $\text{H}_2\text{O}$  (**2'**)). Zabudované molekuly rozpúšťadla v **2** a **2'** majú za následok tvorbu vodíkových väzieb medzi susednými komplexnými molekulami v kryštálovej štruktúre a tvorbu 1D supramolekulových reťazcov. Motív jadra neúplného dikubánu v centrosymetrickom usporiadaní má komplex **2** spoločný s komplexom **2''**. Pri pohľade na koordinačné polyédre je však vidieť podstatný rozdiel. Zatiaľ čo zlúčeniny **2'** a **2''** majú všetky centrálné atómy hexakoordinované s chromofórmami  $\{\text{NiNO}_5\}$ , centrálné atómy zlúčeniny **2** sa vyskytujú v penta- aj hexakoordinácii s chromofórmami  $\{\text{NiNO}_4\}$  a  $\{\text{NiNO}_5\}$ .

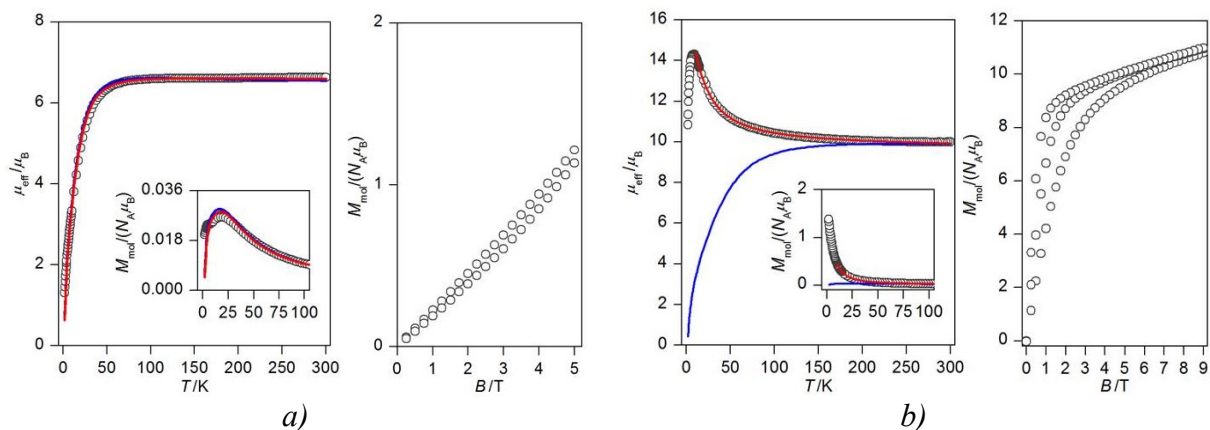


**Obr. 32** (a) Molekulová štruktúra komplexu **2'**. (b) Kubánové jadro zlúčeniny **2'** so zvýraznením koordinačných polyédrov. (c) Komplexný anión zlúčeniny **2''**. (d) Neúplné dikubánové jadro zlúčeniny **2''** so zvýraznením koordinačných polyédrov. Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: svetlozelená (Ni), červená (O), svetlomodrá (N), sivá (C).

## Magnetické vlastnosti

Teplotne o poľovo závislé merania pre **2** a **3** sú znázornené na **Obr. 33**. Teplotné dáta týchto zlúčenín majú odlišný trend. Hodnoty  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  pri izbovej teplote sú 6,6 (**2**) a 9,8 (**3**) a sú vyššie ako očakávané hodnoty 5,7 (**2**) a 8,7 (**3**) pre štvorjadrový neinteragujúci systém zo spinmi  $S_i = 1$  (**1**) alebo  $3/2$  (**2**), čo je možné prisúdiť príspevku orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu ( $g > 2,0$ ). Teplotné dáta pre **2** komplex majú pri chladení spočiatku konštantný charakter až po teplotu okolo 100 K, s ďalším chladením hodnoty  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  klesajú až na hodnotu 1,3 pri 1,9 K. Komplex **3** vykazuje s chladením spočiatku pozvoľný, neskôr strmší nárast hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  dosahujúc maximum rovné 14,3, ktoré je nasledované prudkým

poklesom na hodnotu 10,8 pri 1,9 K. Uvedené správanie zlúčenín je výsledkom dominantnej antiferomagnetickkej (2) alebo feromagnetickkej (3) interakcie a nízko teplotné dáta môžu byť ovplyvnené aj magnetickou anizotropiou centrálnych atómov, obzvlášť v prípade komplexu 3.



**Obr. 33** Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeniny 2 (a) a 3 (b): teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu pri 0,1 T (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Červená čiara pre komplexy 2 a 3 zodpovedá fitu experimentálnych dát pomocou  $J$ -modelu. Modrá čiara pre komplexy 2 a 3 zodpovedá hodnotám parametrov určených z DFT a SA-CASSCF/NEVPT2 výpočtov.

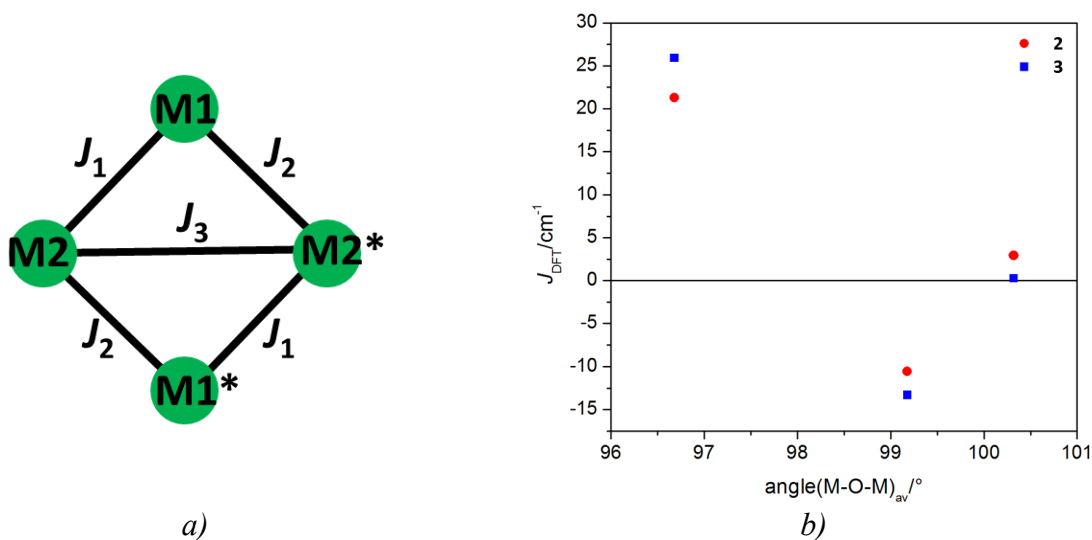
Poľové merania pre komplex 2 (Obr. 33a) neukazujú známky saturácie poukazujúc na prítomnosť silnej antiferomagnetickkej interakcie, prípadne štiepenia v nulovom poli avšak pre komplex 3 sú experimentálne získané hodnoty v dôsledku feromagnetických interakcií blízko limitnej hodnote. Na úplný popis systému je nutné postulovať spinový Hamiltonián v nasledujúcom tvare

$$\hat{H} = -J_1 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2') - J_2 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2' + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2) - J_3 (\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_2') - \sum_{i=1}^4 D_i' (\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 / 3) + E_i' (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B_a \sum_{i=1}^4 g \hat{S}_a \quad (7)$$

pričom  $J_1$  zodpovedá výmennej ceste medzi M1–M2 a M1\*–M2\* pármí,  $J_2$  prislúcha M1–M2\* a M1\*–M2 párom a  $J_3$  je priradená k páru M2–M2\* (Obr. 34a). Podobne ako v prípade komplexu 1, aj v týchto štvorjadrových systémoch je na popis systému potrebný veľký počet parametrov ( $J_1, J_2, J_3, D_1, D_2, E_1, E_2, g$ ). Táto skutočnosť viedla k použitiu DFT výpočtov s použitím funkcionálu B3LYP, čím sa podarilo získať nasledujúce hodnoty konštánt výmennej interakcie:  $J_1 = -10,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20,7 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +2,5 \text{ cm}^{-1}$ , základný spinový stav  $S = 0$  pre komplex 2 a  $J_1 = -6,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +13,0 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +0,13 \text{ cm}^{-1}$ , základný spinový



stav  $S = 0$  pre komplex **3**. Ako vidieť z **Obr. 34b** žiadna korelácia medzi hodnotami konštanty  $J$  a uhlom M–O–M nebola zistená.



**Obr. 34** (a) Schéma výmenného spriahnutia v zlúčeninách **2** a **3**. (b) Grafické znázornenie vzťahu hodnoty  $J$  (vypočítanej metódou DFT) od väzbového uhla M–O–M pre komplexy **2** a **3**. Korelácia medzi parametrami nie je zjavná.

Na analýzu parametrov charakterizujúcich magnetickú anizotropiu jednotlivých centrálnych atómov ( $D$ ,  $E$  a  $g_i$ ) v komplexoch **2** a **3** bola použitá metóda SA-CASSCF/NEVPT2, pričom výsledky analýzy ponúka **Tab. 2**. Hodnoty parametrov pre atómy Ni1 a Ni2 sú podstatne odlišné, čo je v súlade s odlišnou geometriou koordinačných polyédrov týchto atómov.

**Tab. 2** Hodnoty parametrov štiepenia v nulovom poli a  $g$ -faktorov vypočítaných na CASSCF/NEVPT2/def-TZVP(-f) úrovni pre centrálné atómy v komplexoch **2** a **3**.

Atóm	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$E/D$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
Ni1	+26,8	0,26	2,35	2,44	2,19
Ni2	-9,47	0,29	2,21	2,17	2,26
Co1	+48,2	0,30	2,40	2,79	2,03
Co2	-76,0	0,19	2,41	2,77	1,94

Vzhľadom na skutočnosť, že výsledky DFT výpočtov pre komplex **2** poukazujú na dominantnú antiferomagnetickú interakciu s nulovým základným spinovým stavom a na výsledky dát z magnetických meraní, sa na popis systému uvažoval spinový Hamiltonián v tvare

$$\hat{H} = -J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_{1*} \cdot \vec{S}_{2*}) - J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_{2*} + \vec{S}_{1*} \cdot \vec{S}_2) - J_3(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_{2*}) + \sum_{i=1}^4 \mu_B g_a B_a \hat{S}_a \quad (8)$$

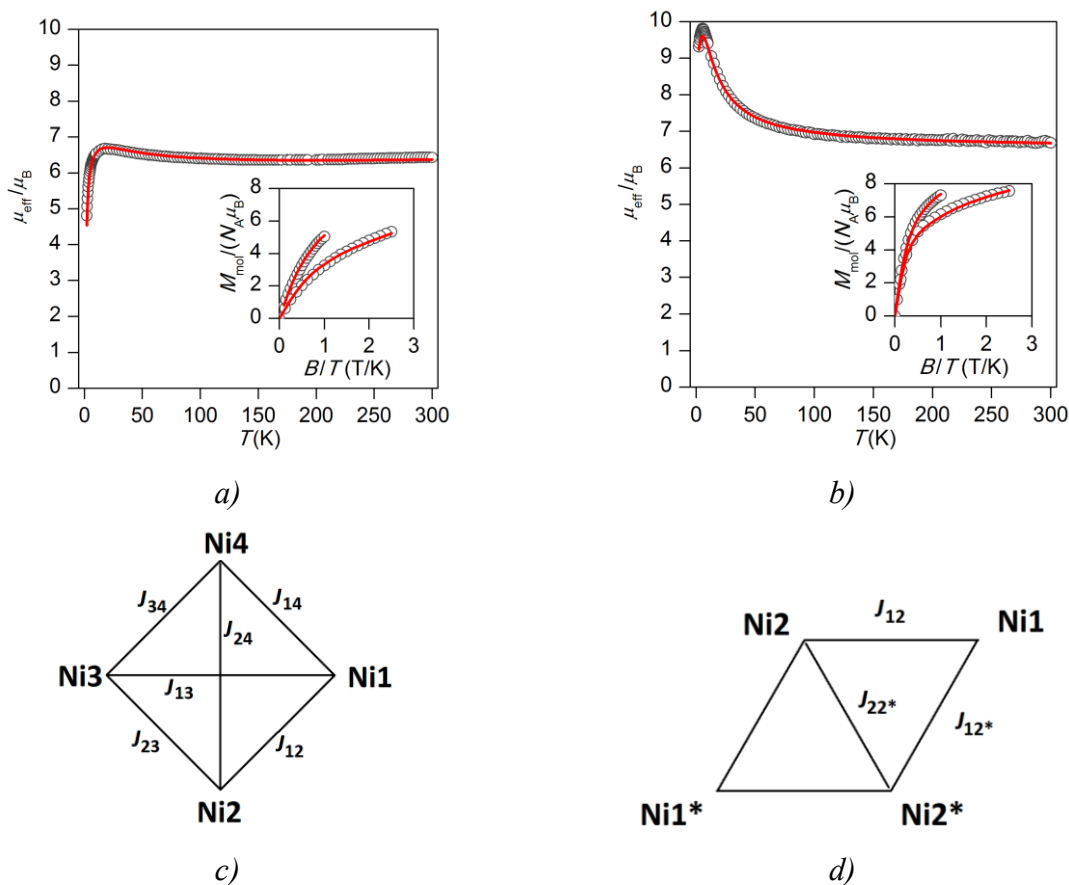
S hodnotami konštant  $J$  získanými z DFT výpočtov ( $J_1 = -10,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20,7 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +2,5 \text{ cm}^{-1}$ ) a spriemerovaním hodnôt  $g$ -faktorov na hodnotu  $g = 2,28$  sa bez ďalšieho fitovania podarilo dosiahnuť výbornú zhodu medzi experimentálnymi a vypočítanými hodnotami (**Obr. 33a**).

Snaha o popis  $\text{Co}_4$  systému podobným spôsobom však úspešná nebola (**Obr. 33b**, modrá farba). Ďalší pokus zahŕňal fitovanie experimentálnych dát v rozsahu 10–300 K s nasledujúcimi hodnotami parametrov:  $J_1 = +1,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +7,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +0,84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,49$ . Nízokoteplotné správanie však zostáva nepopísané. Uvedené poukazuje na skutočnosť, že koncept spinového Hamiltoniánu zlyháva pri úplnom popise správania takýchto systémov. Dôvodom je vysoký príspevok orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu. To dokladá aj hodnota  $g_z = 1,94$  zistená z *ab initio* výpočtov (**Tab. 2**), ktorá je v rozpore z očakávanou hodnotou  $g_i > 2,0$  pre  $3d^7$  systém. Na popis takéhoto systému je lepšie uvažovať blízko ležiace Kramersové dublety s efektívnym spinom  $S_{\text{eff}} = 1/2$ . Zodpovedajúce hodnoty  $g_{\text{eff}}$ -faktorov v jednotlivých smeroch tak charakterizujú magnetickú anizotropiu systému a pomocou výpočtov sa podarilo zistiť nasledujúce hodnoty:  $g_{\text{eff},x} = 1,48$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2,11$ ,  $g_{\text{eff},z} = 6,92$  pre Co1 atóm a  $g_{\text{eff},x} = 2,17$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2,92$ ,  $g_{\text{eff},z} = 7,06$  pre Co2 atóm. Tieto hodnoty vypovedajú o axiálnej magnetickej anizotropii systému s významnou rombicitou. Uvedeným spôsobom sa však dá určiť správanie jednotlivých magnetických centier v komplexe ale nie ich vzájomná interakcia. Na popis výmenných interakcií vysoko axiálnych systémov s Kramersovými dubletmi možno použiť Isingov model. Ani ten však v tomto prípade nie je aplikovateľný, pretože ide o systém s nezanedbateľnou rombicitou ( $g_{\text{eff},x} = 1,48$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2,11$  pre atóm Co1,  $g_{\text{eff},x} = 2,17$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2,92$  pre Co2).

Porovnaním výsledkov magnetických meraní komplexov **2'** a **2''** s meraniami pre komplex **2** možno spozorovať výrazné rozdiely (**Obr. 35a–b**, **Obr. 33**). Teplotné závislosti pre **2'** a **2''** vykazujú prítomnosť maxima (výraznejšieho u **2''**) ako výsledok vnútramolekulovej feromagnetickkej interakcie v komplexoch a poľové merania poukazujú na saturáciu pri vyšších poliach (opäť výraznejšia u **2''**).

Vzhľadom na zložitosť magnetických vlastností týchto štvorjadrových systémov boli aj v tomto prípade použité zmienené výpočtové metódy (DFT a SA-CASSCF/NEVPT2) na

zistenie hodnoty konštánt výmennej interakcie  $J_{ab}$ , parametrov  $D$ ,  $E$  a  $g$ -faktorov. Detailný popis týchto výpočtových postupov je uvedený v **Prílohe 3**.

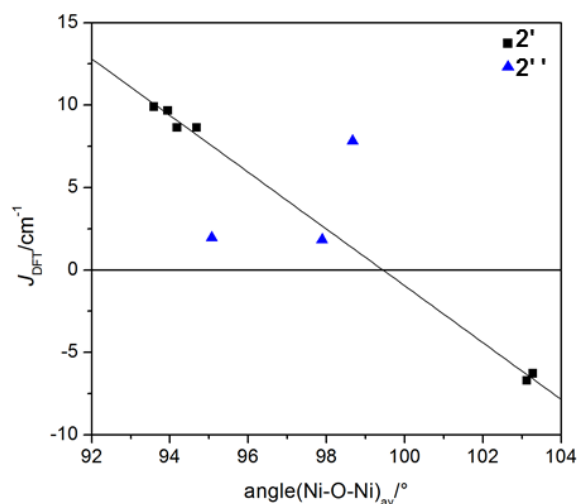


**Obr. 35** (a–b) Teplotne a poľovo (vložený obrázok) závislé merania pre zlúčeniny **2'** (a) a **2''** (b). (c–d) Schéma výmenného spriahnutia v zlúčeninách **2'** (c) a **2''** (d).

Schému výmenného spriahnutia v komplexoch **2'** a **2''** je možné vidieť na **Obr. 35c–d**. metódou DFT sa podarilo vypočítať hodnoty konštánt  $J$ :  $J_{12} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6,3 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_{34} = +9,7 \text{ cm}^{-1}$ , základný stav  $S = 0$  pre komplex **2'** a  $J_1 = +2,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +7,8 \text{ cm}^{-1}$  a  $J_3 = +1,8 \text{ cm}^{-1}$ , základný stav  $S = 4$  pre komplex **2''**. Tieto hodnoty boli korelované s väzbovým uhlom Ni–O–Ni  $\alpha$  (**Obr. 36**), pričom korelácia bola zistená len pre zlúčeninu s kubánovým jadrom (**2'**) a bola popísaná lineárnou funkciou v tvare

$$J(\text{cm}^{-1}) = 171(4) - 1.72(4) \cdot \alpha(\text{Ni-O-Ni}) \quad (9)$$

Zistené hodnoty konštant  $J_1$  a  $J_3$  pre **2''** sú navzájom veľmi podobné, a preto môžu byť v ďalšej analýze považované za rovnaké  $J_1 = J_3$  a hodnota  $J_2$  sa môže aproximovať na štvornásobok hodnoty  $J_1$ .



**Obr. 36** Grafická závislosť hodnôt konštanty  $J$  zistenej metódou DFT ako funkcia väzbového uhla Ni–O–Ni pre komplexy **2'** a **2''**. Plná čiara zodpovedá rovnici 9.

Vypočítané hodnoty lokálnych parametrov štiepenia v nulovom poli  $D$  a  $E$  ako aj hodnoty  $g$ -faktorov ponúka **Tab. 3**. Tieto hodnoty sú pre jednotlivé centrálné atómy navzájom veľmi podobné, a preto môžu byť v ďalšej analýze považované za rovnaké.

**Tab. 3** Hodnoty parametrov štiepenia v nulovom poli a  $g$ -faktorov pre  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atómy v komplexoch **2'** a **2''**. Výpočet bol vykonaný na úrovni CASSCF/NEVPT2/def-TZVP(-f).

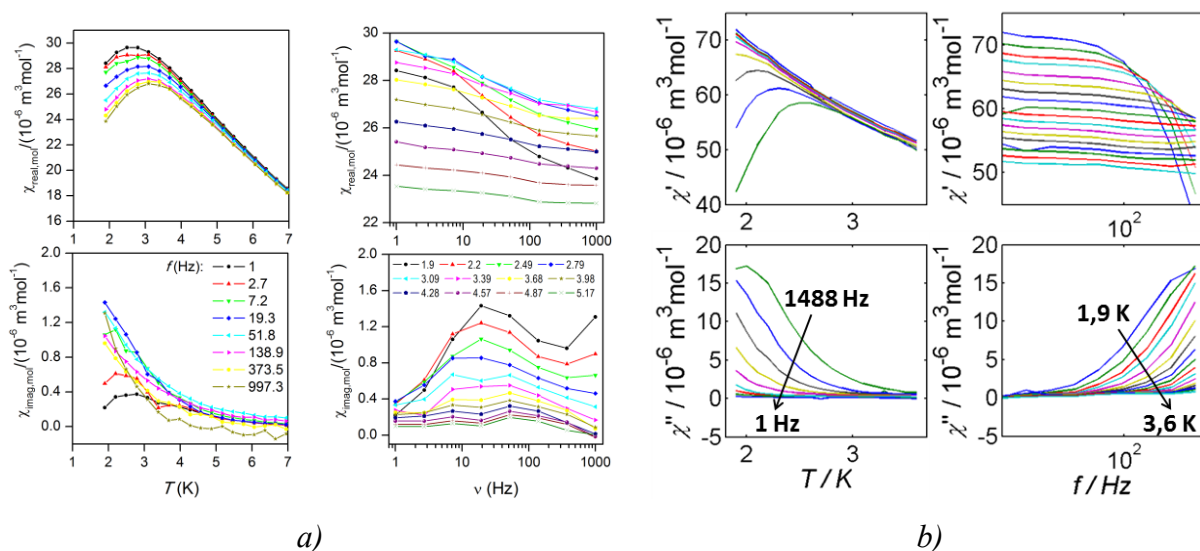
	Atóm	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E/D$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>2'</b>	Ni1	+12,4	0,19	2,19	2,27	2,30
	Ni2	+12,3	0,32	2,18	2,25	2,30
	Ni3	+13,5	0,19	2,18	2,26	2,30
	Ni4	+12,5	0,20	2,18	2,26	2,29
<b>2''</b>	Ni1	+9,58	0,21	2,21	2,26	2,29
	Ni2	-8,45	0,31	2,12	2,24	2,28

Uvedené hodnoty sú lokálne a každý symetricky nezávislý centrálny atóm má svoj vlastný súradnicový systém, a tak aj vlastnú orientáciu  $D$ -,  $E$ - a  $g$ -tenzorov. Vzhľadom na skutočnosť, že spinový Hamiltonián predpokladá kolinearitu lokálnych  $D$ -,  $E$ - a  $g$ -tenzorov,

bolo nutné tieto parametre transformovať do spoločného molekulového súradnicového systému.

S ohľadom na uvedené zjednodušenia bolo možné analyzovať správanie zlúčenín **2'** a **2''** so zahrnutím podstatne menšieho počtu parametrov čím sa napokon dospelo k nasledujúcim hodnotám:  $J_{12} = +8,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{34} = +9,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,15$ ,  $D_{\text{loc}} = +14,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{lok}}/D_{\text{lok}} = 0,27$  pre **2'** a  $J_1 = J_3 = +2,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +10,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,31$ ,  $D_{\text{lok}} = +8,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{lok}}/D_{\text{lok}} = 0,28$  pre **2''**. Na tomto mieste je potrebné zmieniť, že hodnoty konštánt  $J_{ab}$  pri analýze komplexu **2'** boli určené magnetoštruktúrnou koreláciou, a preto boli fitované dva parametre z rovnice 9 (smernica a úsek) namiesto šiestich rôznych konštánt  $J_{ab}$ .

Nenulový základný spinový stav u komplexov **2''** a **3** a vysoká magnetická anizotropia centrálnych atómov robí z týchto komplexov potenciálnych kandidátov na jednomolekulové magnety. Teplotné merania v striedavom magnetickom poli (**Obr. 37**) odhalili frekvenčnú závislosť mimofázovej zložky  $\chi''$  v nulovom (**3**) alebo slabom aplikovanom poli (**2''**), čo znamená, že tieto látky sú jednomolekulové (**3**) alebo poľom indukované jednomolekulové magnety (**2''**).



**Obr. 37** (a–b) Experimentálne dáta z ac meraní pre komplexy **2''** (a, merané v jednosmernom magnetickom poli veľkosti 0,1 T) a **3** (b – merané v nulovom jednosmernom magnetickom poli): teplotná (vľavo) a frekvenčná (vpravo) závislosť kriviek  $\chi'$  a  $\chi''$ .

Teplotné krivky nevykazujú prítomnosť maxima, a preto možno na analýzu dát použiť len zjednodušený vzťah

$$\ln(\chi''/\chi') = \ln(2\pi f\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT \quad (10)$$

Hodnoty  $\tau_0$  a  $U_{\text{eff}}$  zodpovedajúce jednotlivým frekvenciám striedavého magnetického poľa  $f$  sú uvedené v **Tab. 4**. Z hodnôt  $U_{\text{eff}}$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) je zjavné, že komplex **3** vykazuje vyššiu bariéru pre teplotnú relaxáciu (9,8–12,0) v porovnaní s komplexom **2** (2,5–4,8).

**Tab. 4** Hodnoty efektívnej energetickej bariéry  $U_{\text{eff}}$  a relaxačného času  $\tau_0$  pre zlúčeniny **2''** a **3**. Hodnoty boli získané z modelu popísaným rovnicou 10.

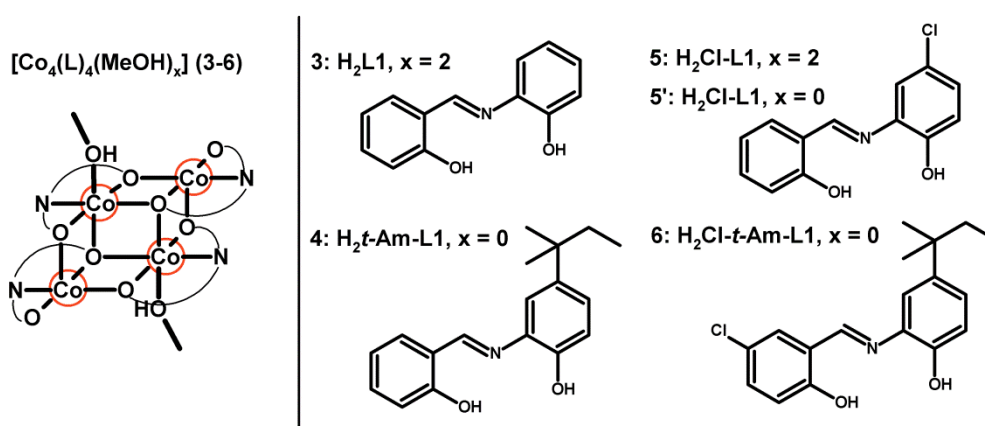
	<b><math>f/\text{Hz}</math></b>	<b>139</b>	<b>374</b>	<b>997</b>
<b>2''</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	2,5	3,0	4,8
	$\tau_0/10^{-6}$ s	7,8	1,9	0,26
	<b><math>f/\text{Hz}</math></b>	<b>240</b>	<b>597</b>	<b>1490</b>
<b>3</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	9,8	12,0	12,0
	$\tau_0/10^{-6}$ s	1,3	0,51	1,4

## 4.2 Komplexy Co<sup>II</sup> so Schiffovými bázami (4–6)

### Štruktúrna charakterizácia

Nakoľko kryštalová štruktúra zlúčenín 4–6 nebola vyriešená, bolo nutné predpoklad o štruktúre týchto zlúčenín vysloviť na základe výsledkov z nepriamych metód. Obmedzená rozpustnosť viedla k použitiu len niektorých metód. Výsledky elementárnej analýzy poukazujú na zloženie vzorca  $[\text{Co}_4\text{L}_4(\text{MeOH})_x]$ ,  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2t\text{-Am-L1}$ ,  $x = 0$  (4),  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{Cl-L1}$ ,  $x = 2$  (5) a  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{Cl-}t\text{-Am-L1}$ ,  $x = 0$  (6).

Absorpcia žiarenia v IČ oblasti v rozsahu  $1600\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ) a  $3060\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{--H})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{alif}}\text{--H})$ ) u zlúčenín 4–6 napovedá o prítomnosti použitých Schiffových báz v týchto komplexoch. Použitie termickej analýzy a infračervenej spektroskopie napomohlo zistiť prítomnosť molekúl MeOH u zlúčeniny 5. Odchýlka zisteného úbytku hmotnosti (5,5 %) z termogravimetrických meraní je v dobrej zhode s vypočítaným úbytkom (5,0 %) pre jednu molekulu MeOH pripadajúcu na dva atómy Co<sup>II</sup>. Prítomnosť vibrácie v infračervenom spektre s vlnočtom  $3157\text{ cm}^{-1}$  poukazuje na prítomnosť O–H vibrácie v tejto zlúčenine. Vibrácia je posunutá k nižšiemu vlnočtu, čo poukazuje na tvorbu vodíkových väzieb a prípadnú koordináciu na centrálny atóm. Zahriatím zlúčeniny 5 na teplotu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  na dobu 8 hodín sa podarilo odstrániť molekuly MeOH, čím bola pripravená zlúčenina 5'.

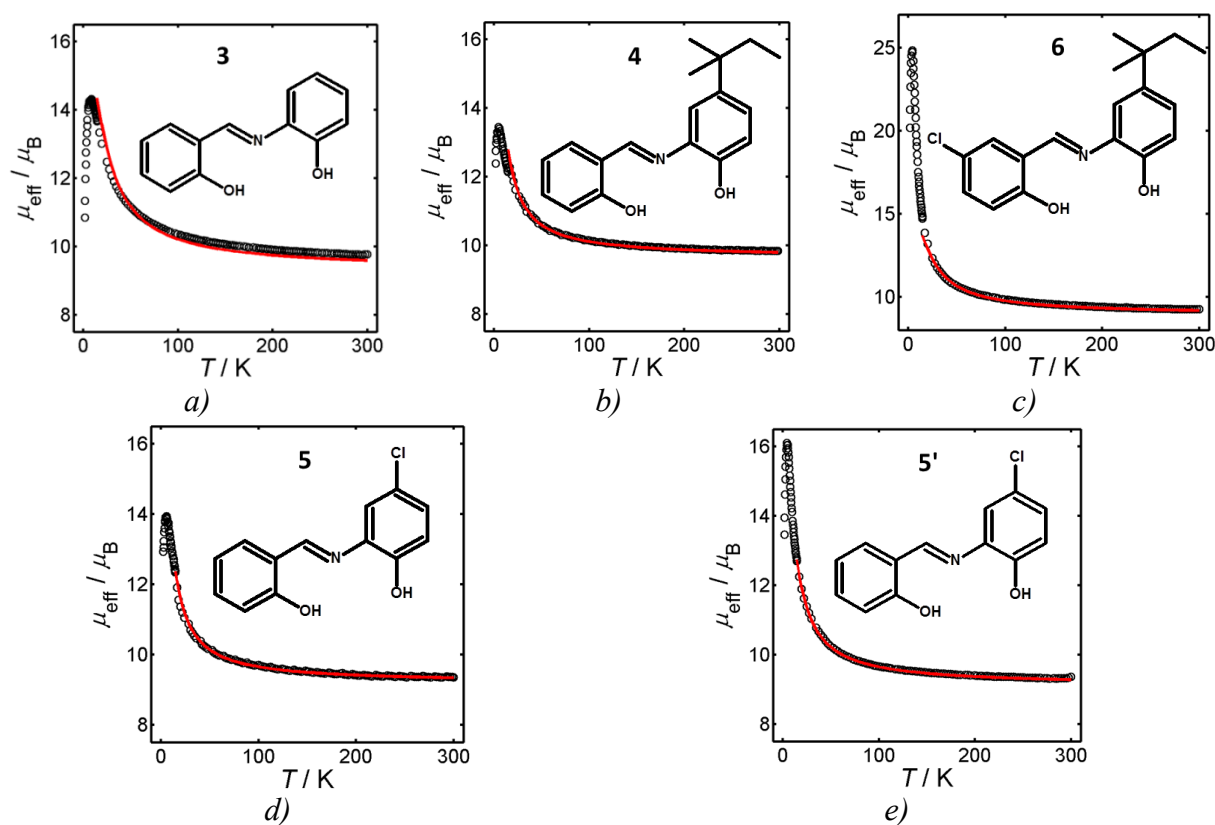


Obr. 38 Schematické znázornenie predpokladanej štruktúry komplexov 3–6.

Absencia O–H vibrácií v infračervenom spektre zlúčenín 4, 5' a 6 poukazuje na to, že Schiffová báza sa v zlúčenine vyskytuje v dvojnásobne deprotonovanej forme. Na základe výsledkov z CSD databázy možno povedať, že Schiffová báza  $\text{H}_2\text{L1}$  a jej deriváty sa koordinujú dvomi atómami kyslíka fenoláto skupín ale aj atómom dusíka imino skupiny s

{NO<sub>2</sub>} donorovým súborom atómov, preto sa tento spôsob koordinácie predpokladá aj v zlúčeninách 4–6. Tieto tri atómy však nestačia na nasýtenie koordinačnej sféry Co<sup>II</sup> atómov, preto sa predpokladá oligomérna štruktúra. CSD databáza eviduje komplexy, v ktorých je pomer ligandu H<sub>2</sub>L1 alebo jeho derivátov a atómov 3d prvku 1:1, v jedno-, dvoj- alebo štvorjadrovej štruktúre. Len štvorjadrové komplexy nevyžadujú prítomnosť doplnkového ligandu na nasýtenie koordinačnej sféry centrálnych atómov a často je ich koordinačné číslo 5 alebo v prítomnosti rozpúšťadla ako ligandu 6. Predpokladá sa preto, že štruktúra zlúčenín 4–6 je štvorjadrová. Vzhľadom na podobnosť vlastností zlúčenín 4–6 so zlúčeninou 3 (zloženie, farba, rozpustnosť, magnetické vlastnosti) možno predpokladať, že zlúčeniny 4–6 sú svojou štruktúrou analogické zlúčenine 3, teda že vykazujú motív neúplného dikubánového jadra.

### Magnetické vlastnosti



**Obr. 39** Teplotne závislé dc merania v poli  $B = 0,1$  T pre zlúčeniny 3–6. Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Získané hodnoty konštánt  $J_{ab}$  a  $g$  sú uvedené v **Tab. 5**.



Teplotne závislé merania v poli  $B = 0,1$  T pre zlúčeniny **4–6** vykazujú navzájom podobný trend (**Obr. 39b–e**) a sú podobné meraniam pre zlúčeninu **3** (**Obr. 39a**). Hodnota  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  sa pri teplote 300 K pohybuje v rozsahu 9,2–9,8. Táto hodnota je vyššia ako *spin-only* hodnota 8,7 pre štvorjadrový neinteragujúci systém so spinmi  $S = 3/2$  a  $g = 2$ , čo je dôsledok príspevku orbitálneho momentu hybnosti. Pri chladení sa pozoruje mierny nárast hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ , ktorý je nasledovaný prudším rastom dosahujúc maximum pri hodnote okolo 14 (zlúčeniny **4** a **5**), 16,1 (**5'**) a 24,8 (**6**). Ďalším poklesom teploty dochádza k náhlemu poklesu hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  na 12–13 pre zlúčeniny **4**, **5**, **5'** a 20,2 pre zlúčeninu **6**. Prudký nárast hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  je dôsledok vnútramolekulovej feromagnetickkej interakcie medzi centrálnymi atómami  $\text{Co}^{\text{II}}$  a nízko teplotné správanie možno prisúdiť štiepeniu v nulovom poli a/alebo antiferomagnetickkej interakcií.

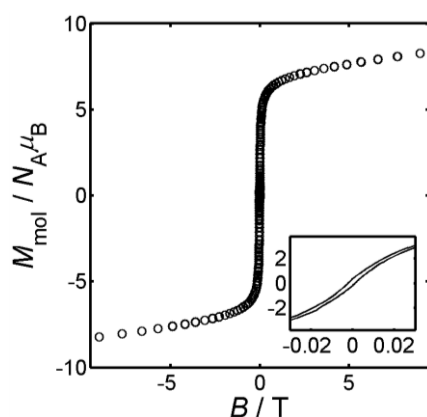
Vzhľadom na podobnosť magnetických vlastností komplexov **4–6** s komplexom **3** možno predpokladať štvorjadrovú štruktúru so štruktúrnym motívom neúplného dikubánového jadra aj v týchto zlúčeninách. Na fitovanie teplotných dát v rozsahu 15–300 K bol postulovaný spinový Hamiltonián v tvare rovnice 8. Určené hodnoty konštanty  $J$  a  $g$ -faktora pre zlúčeniny **4–6** sú spoločne s hodnotami pre zlúčeninu **3** uvedené v **Tab. 5**. Hodnoty  $g$ -faktora sa pohybujú v intervale 2,3–2,5 charakteristickom pre zlúčeniny  $\text{Co}^{\text{II}}$  [66]. Výmenná interakcia ( $J/\text{cm}^{-1}$ ) v zlúčeninách **3–6** je feromagnetická s hodnotami konštanty  $J$  ( $\text{v cm}^{-1}$ ) v intervale +2,1 až +4,2 a najsilnejšia je v komplexoch **3** (+4,2) a **6** (+4,1). Na základe týchto výsledkov možno usúdiť, že zvolená substitúcia použitej Schiffovej bázy ladí silu výmennej interakcie ale neovplyvňuje jej charakter.

**Tab. 5** Hodnoty parametrov fitovania teplotnej závislosti  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  pre zlúčeniny **3–6**. Fitovanie bolo vykonané pre dáta v rozsahu 15–300 K s použitím spinového Hamiltoniánu popísaným rovnicou 8.

Zlúčenina	$J/\text{cm}^{-1}$	$g$
<b>3</b>	+4,2	2,40
<b>4</b>	+2,1	2,49
<b>5</b>	+2,2	2,37
<b>5'</b>	+2,6	2,35
<b>6</b>	+4,1	2,30

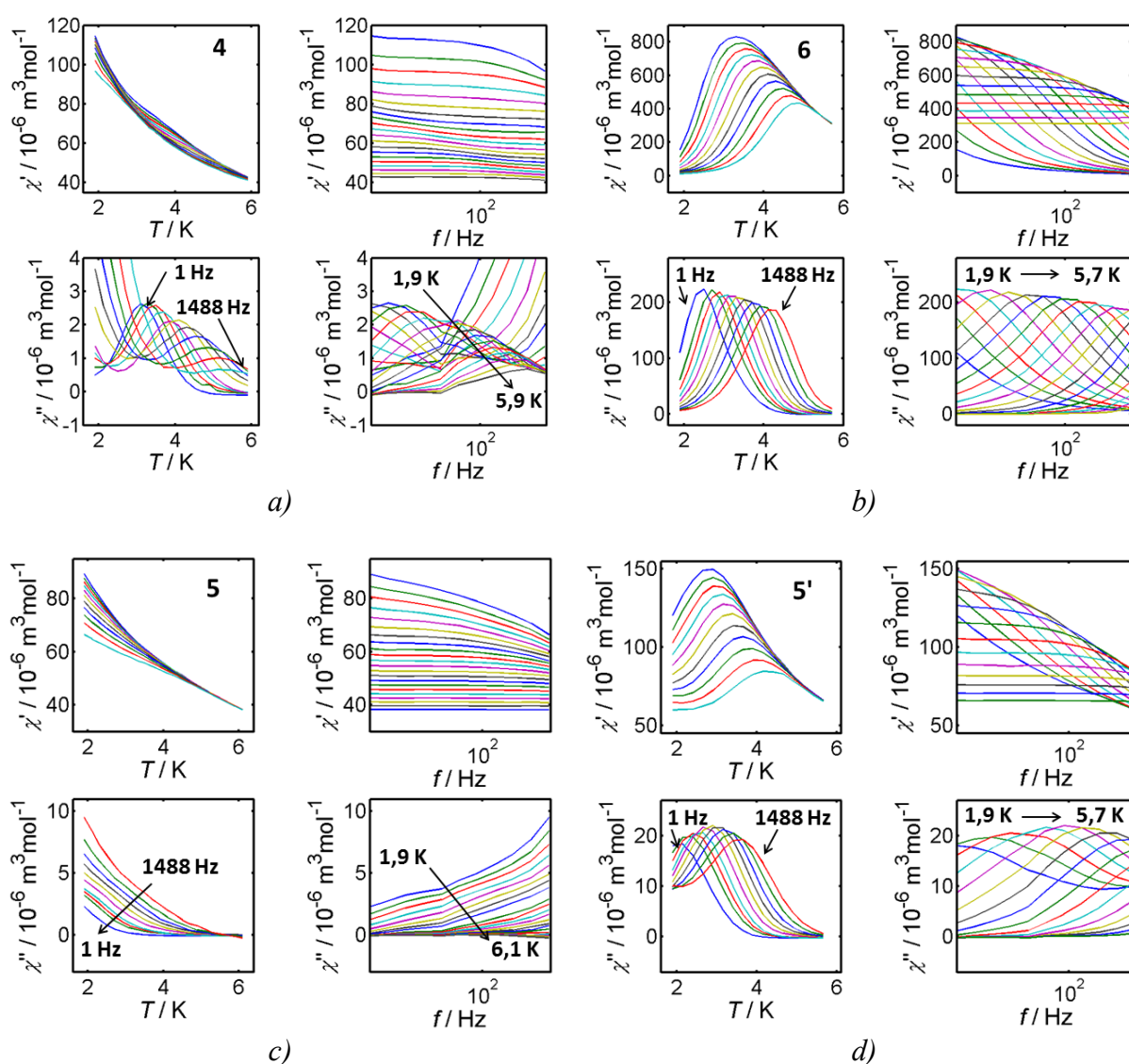
Porovnanie dc dát pre komplex **5** a **5'** jednoznačne hovorí, že prítomnosť molekúl MeOH v štruktúre vplýva na magnetické vlastnosti, čo demonštrujú aj rozdielne hodnoty konštanty  $J/\text{cm}^{-1}$  (+2,2 pre zlúčeninu **5** a +2,6 pre zlúčeninu **5'**). Zmena magnetických vlastností ovplyvnená prítomnosťou rozpúšťadla v štruktúre je v literatúre označovaná ako solvatomagnetický jav (z anglického názvu *solvatomagnetic effect*) [30<sup>c</sup>,36<sup>d</sup>].

Výrazné maximum na teplotnej krivke zlúčeniny **6** (**Obr. 39e**) indikuje vnútorné usporiadanie. Poľovo závislé hysterézne merania pri teplote 2 K odhalili prítomnosť hysterézie s koercívnym poľom veľkosti 0,002 T (**Obr. 40**).



**Obr. 40** Hysterézne merania pre komplex **6** pri teplote 2 K.

Merania v striedavom magnetickom poli pre zlúčeniny 4–6 odhalili prítomnosť frekvenčne závislého signálu v nulovom poli u všetkých štyroch zlúčenín (**Obr. 41**), čo značí, že látky sú jednomolekulové magnety. Hodnoty  $\chi''/10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$  sa pre zlúčeniny 4–6 pohybujú rádovo v jednotkách až desiatkach, avšak v prípade zlúčeniny 6 je signál ešte o jeden rád vyšší, čo indikuje silnejšie vnútorné usporiadanie. Treba však poznamenať, že zlúčenina 6 nie je feromagnet, pretože charakter kriviek  $\chi''$  kopíruje správanie jednomolekulových magnetov.



**Obr. 41** Ac merania v nulovom poli pre zlúčeniny 4–6.

Teplotné krivky  $\chi''$  zložky pre zlúčeninu 5 nevykazujú prítomnosť maxima, a preto boli jej dynamické vlastnosti analyzované s použitím rovnice 10. Maximum na teplotných

krivkách  $\chi''$  pre zlúčeniny **4**, **5'** a **6** umožňuje na analýzu ac dát použiť Arrheniovú rovnicu v tvare

$$\ln\tau = \ln\tau_0 + U_{\text{eff}}/kT \quad (11)$$

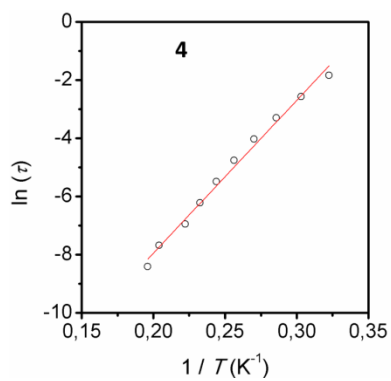
kde  $\tau$  je dané vzťahom

$$\tau = 1/2\pi f \quad (12)$$

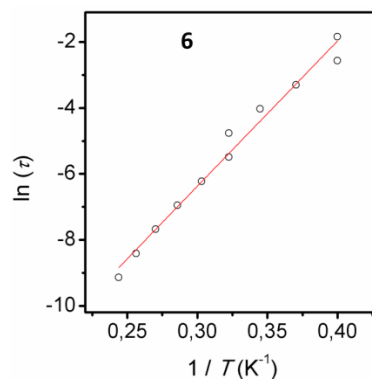
a  $T$  je teplota zodpovedajúca maximu na krivke  $\chi''$ . Zistené hodnoty efektívnej energetickej bariéry a relaxačného času prehľadne udáva **Tab. 6**. Hodnoty efektívnej energetickej bariéry ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$ ) pre zlúčeniny **4–6** rastú v poradí **5** (16,8–18,2) < **5'** (24,3) < **6** (30,6) < **4** (36,5). Tieto výsledky dokladajú ako sa zmena substitúcie použitého ligandu odzrkadľuje nielen v statických ale aj v dynamických magnetických vlastnostiach pripravených zlúčenín. Rozdielne správanie zlúčenín **5** a **5'** v striedavom magnetickom poli dokladá existenciu solvatomagnetického javu.

**Tab. 6** Hodnoty efektívnej energetickej bariéry  $U_{\text{eff}}$  a relaxačného času  $\tau_0$  získané fitovaním podľa modelu popísaným rovnicou 10 (zlúčenina **5**) alebo rovnicou 11 (zlúčeniny **4**, **5'** a **6**).

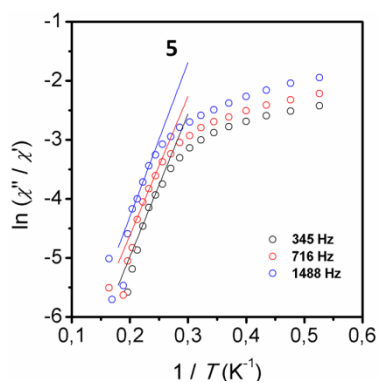
	$f/\text{Hz}$	<b>345</b>	<b>716</b>	<b>1488</b>
<b>5</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	16,8	16,3	18,2
	$\tau_0/10^{-8}$ s	2,5	2,0	0,78
<b>4</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	36,5		
	$\tau_0/10^{-8}$ s	1,0		
<b>5'</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	24,3		
	$\tau_0/10^{-8}$ s	0,72		
<b>6</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	30,6		
	$\tau_0/10^{-8}$ s	0,31		



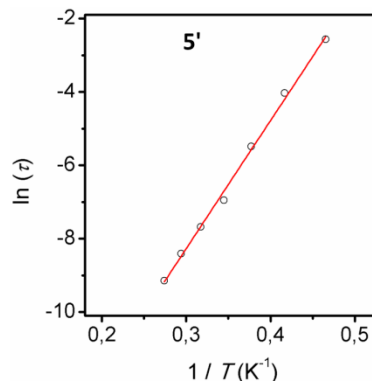
a)



b)



c)



d)

**Obr. 42** (a–d) Analýza ac dát meraných v nulovom dc poli pre zlúčeniny 4–6. Na analýzu dát bola použitá rovnica 10 (c) alebo rovnica 11 (a, b, d). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Získané hodnoty  $U_{\text{eff}}$  a  $\tau_0$  sú uvedené v **Tab. 6**.

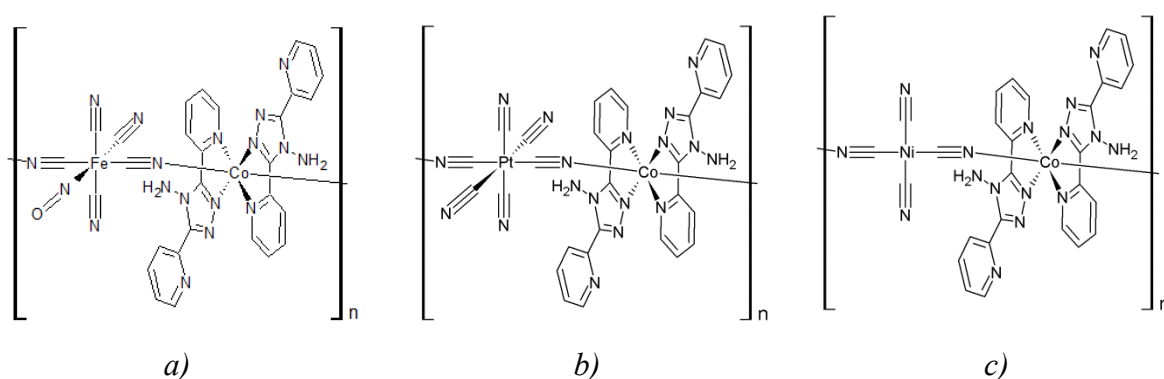
### 4.3 Komplexy Co<sup>II</sup> s diamagnetickými kyanometalátmi (7–9)

#### Štruktúrna charakterizácia

Absolútna štruktúra zlúčenín 7–9 nebola zistená. Limitovaná rozpustnosť týchto zlúčenín viedla k obmedzenému použitiu nepriamych metód pre získanie štruktúrnych informácií. Výsledky elementárnej analýzy napovedajú, že tieto zlúčeniny do svojej štruktúry zabudovávajú anión  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  (7),  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$  (8),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (9) a kation  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  v pomere 1:1.

Prítomnosť charakteristických vibrácií C≡N väzieb s vlnočtami v rozsahu 2140–2210  $\text{cm}^{-1}$  (a N≡O vibrácie pri vlnočte 1893  $\text{cm}^{-1}$  v spektre zlúčeniny 7) nasvedčuje o zabudovaní kyano skupín (a v prípade zlúčeniny 7 aj NO skupiny) do štruktúry pripravených zlúčenín. Charakteristické vibrácie väzieb N–H ( $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), C<sub>ar</sub>–H (3020–3030  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C a C=N (1520–1610  $\text{cm}^{-1}$ ) poukazujú na inkorporáciu ligandu L3 do štruktúry zlúčenín 7–9.

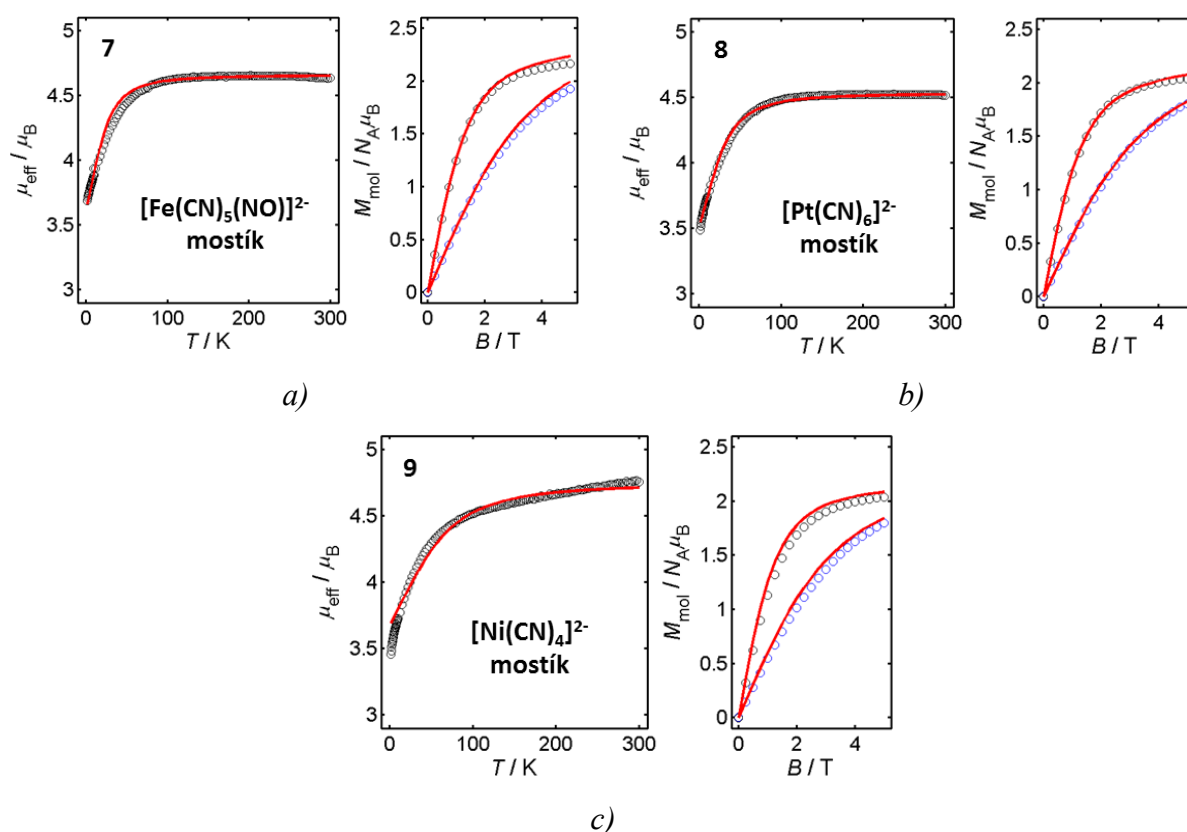
Na základe výsledkov vyhľadávania v CSD databáze vyplýva, že ligand L3 sa v drvivej väčšine prípadov koordinuje bidentátne chelátovo pomocou atómu dusíka v polohe 3 triazolového kruhu a atómom dusíka bližšieho pyridínového kruhu. Dve molekuly ligandu L3 takto obsadzujú štyri pozície v koordinačnej sfére atómu Co<sup>II</sup>. Vzhľadom na veľmi nízku rozpustnosť zlúčenín 7–9 sa predpokladá polymérna štruktúra, v ktorej kyanometalátový anión strieda jednojadrová  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  jednotka. Kyanometaláty tak pravdepodobne atómami dusíka kyano skupín dopĺňajú dve pozície v koordinačnej sfére hexakoordinovaných atómov Co<sup>II</sup> podobne ako bolo zistené v analogických zlúčeninách obsahujúcich atómy Fe<sup>II</sup>. Predpokladaná štruktúra zlúčenín 7–9 je vykreslená na Obr. 43.



Obr. 43 Schematické znázornenie predpokladanej štruktúry komplexov 7 (a), 8 (b) a 9 (c).

## Magnetické vlastnosti

Výsledky magnetických meraní v jednosmernom magnetickom poli pre zlúčeniny 7–9 sú znázornené na **Obr. 44**. Funkcia  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  dosahuje pri izbovej teplote hodnoty 4,6 (7), 4,5 (8) a 4,8. Tieto hodnoty sú vyššie ako *spin-only* hodnota 3,9 pre jednojadrový neinteragujúci systém so spinom  $S = 3/2$  a  $g = 2$ , čo je dôsledok príspevku orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu. Teplotne závislé merania v jednosmernom magnetickom poli pre zlúčeniny 7 a 8 vykazujú podobný trend, kde sa pri chladení hodnoty  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  udržuujú spočiatku na konštantnej úrovni v okolí 4,5 až po teplotu približne 100 K. Nízko teplotné dáta sú sprevádzané poklesom hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  na 3,7 (7) a 3,5 (8) pri 1,9 K. Teplotná závislosť  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  pre zlúčeninu 9 má klesajúci trend pri chladení a to v celom meranom rozsahu dosahujúc hodnotu 3,5 pri teplote 1,9 K. Pokles hodnôt  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  u zlúčenín 7–9 je výsledkom štiepenia v nulovom poli a/alebo prítomnosťou antiferomagnetckej interakcie.



**Obr. 44** (a–c) Dc merania pre zlúčeniny 7–9. Teplotná závislosť  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  pri  $B = 0,1$  T (vľavo) a poľová závislosť  $M_{\text{mol}}/N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$  pri  $T = 2$  a  $5$  K (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Získané hodnoty parametrov sú uvedené v **Tab. 7**.

Poľovo závislé merania pre **7–9** vykonané pri teplote 2 a 5 K poukazujú na saturáciu hodnôt  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  pri hodnote okolo 2, čo je pod očakávanou hodnotou 3 pre tri nespárené elektróny. Táto skutočnosť podporuje predpoklad štiepenia v nulovom poli.

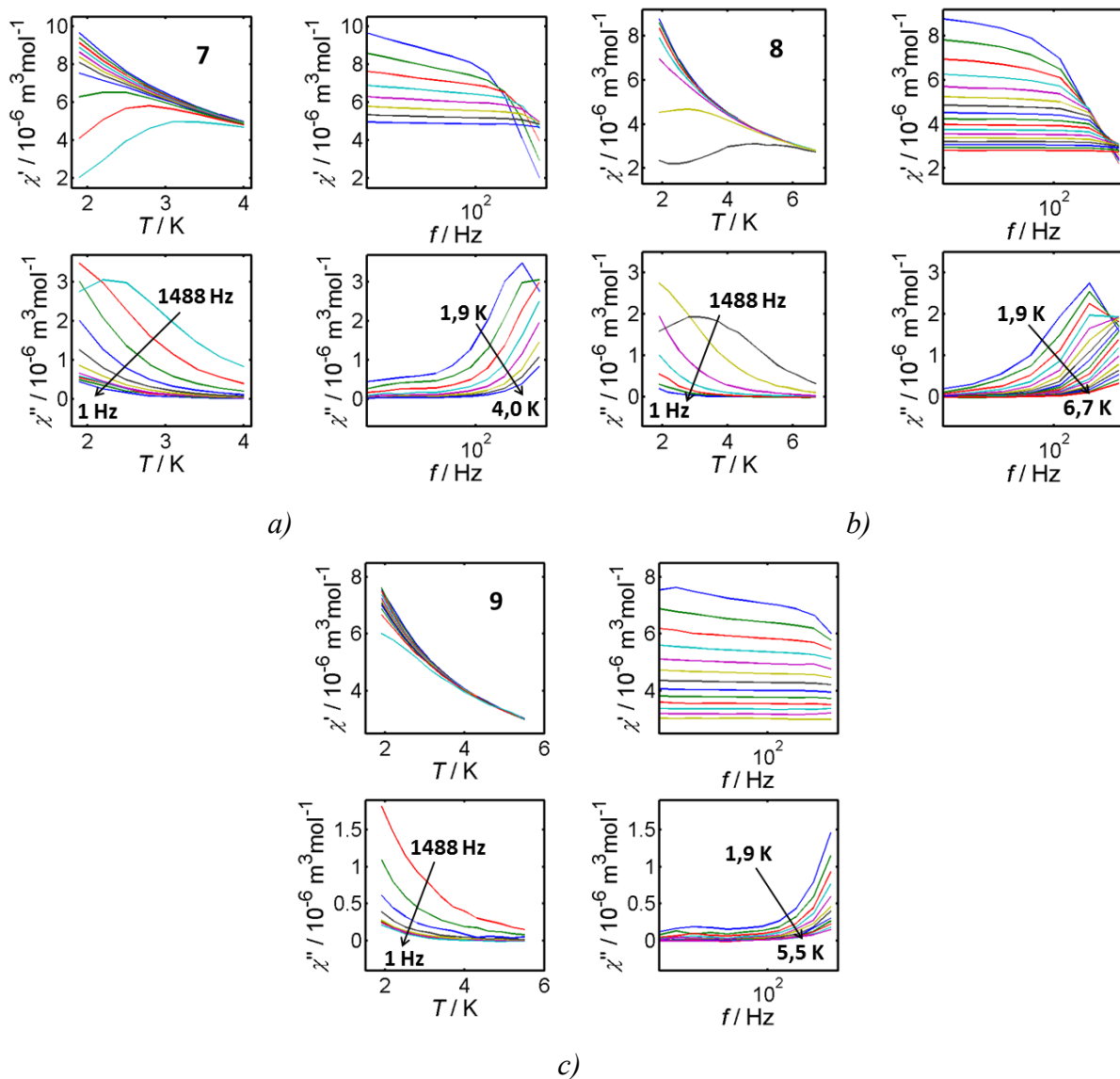
Teplotné aj poľovo závislé merania boli simultánne fitované s použitím spinového Hamiltoniánu pre neinteragujúci jednojadrový systém so štiepením v nulovom poli s využitím rovnice 3, čím sa podarilo získať hodnotu parametrov  $D$ ,  $E/D$  a izotropné hodnoty  $g$ -faktora (**Tab. 7**). Získané hodnoty parametra  $|D|/\text{cm}^{-1}$  (25–58) ako aj rombicitu  $E/D$  (0,29–0,33) poukazujú na vysokú magnetickú anizotropiu charakteristickú pre jednojadrové  $\text{Co}^{\text{II}}$  systémy. Hodnoty  $g$ -faktora v rozsahu 2,3–2,4 sú typické pre jednojadrové  $\text{Co}^{\text{II}}$  systémy [66]. Použitý spinový Hamiltonián sa ukázal ako vhodný pre popis správania zlúčenín **7–9**, čo potvrdzuje predpoklad existencie dobre izolovaných jednojadrových  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  jednotiek oddelených diamagnetickými kyanometalátmi  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  (**7**),  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$  (**8**),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**9**).

**Tab. 7** Hodnoty parametrov fitovania teplotnej a poľovej závislosti pre zlúčeniny **7–9**. Na fitovanie bol použitý spinový Hamiltonián popísaný rovnicou 3.

Zlúčenina	$ D /\text{cm}^{-1}$	$E/D$	$g$
<b>7</b>	25	0,29	2,41
<b>8</b>	30	0,31	2,34
<b>9</b>	58	0,33	2,45



Vysoká magnetická anizotropia centrálnych atómov  $\text{Co}^{\text{II}}$  v zlúčeninách 7–9 a absencia výmenných interakcií medzi  $[\text{Co}(\text{L}3)_2]^{2+}$  jednotkami viedla k skúmaniu dynamických magnetických vlastností týchto zlúčenín. Ac merania (**Obr. 45**) odhalili frekvenčne závislý signál pre  $\chi''$  zložku v aplikovanom jednosmernom poli  $B = 0,2 \text{ T}$ , čo značí, že látky 7–9 sú poľom indukované jednomolekulové magnety.

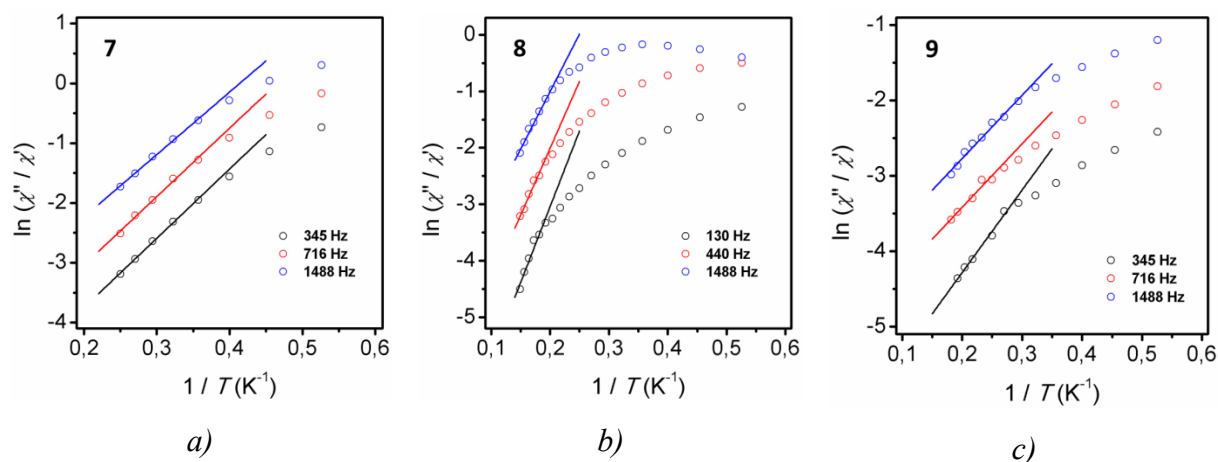


**Obr. 45** Ac merania v dc poli  $B = 0,2 \text{ T}$  pre zlúčeniny 7–9.

Ac dáta pre zlúčeniny 7–9 boli analyzované s použitím rovnice 10, čím sa podarilo získať hodnoty  $U_{\text{eff}}$  a  $\tau_0$  (**Tab. 8**). Efektívna energetická bariéra  $U_{\text{eff}}$  ( $\text{v cm}^{-1}$ ) je vyššia u zlúčeniny 8 (14,1–18,6) a pre zlúčeniny 7 a 9 je navzájom podobná (7,3–8,0 pre 7 a 5,8–7,6 pre 9).

**Tab. 8** Hodnoty efektívnej energetickej bariéry  $U_{\text{eff}}$  a relaxačného času  $\tau_0$  pre zlúčeniny 7–9. Hodnoty boli určené s použitím modelu popísaným rovnicou 10.

	$f/\text{Hz}$	345	716	1488
7	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	8,0	8,0	7,3
	$\tau_0/10^{-6} \text{ s}$	1,1	1,1	1,4
9	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	7,6	5,9	5,8
	$\tau_0/10^{-6} \text{ s}$	0,72	1,4	1,3
	$f/\text{Hz}$	130	440	1488
8	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	18,6	16,4	14,1
	$\tau_0/10^{-6} \text{ s}$	0,28	0,43	0,67



**Obr. 46** (a–c) Analýza ac dát meraných v poli  $B = 0,2 \text{ T}$  pre zlúčeniny 7–9. Na analýzu dát bola použitá rovnica 8. Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Získané hodnoty  $U_{\text{eff}}$  a  $\tau_0$  sú uvedené v **Tab. 8**.

Na základe uvedeného možno usúdiť nasledovne:

- komplexy 7–9, ako zlúčeniny obsahujúce jednojadrové  $\text{Co}^{\text{II}}$  jednotky prepojené diamagnetickými kyanometalátovými mostíkmi, sa napriek predpokladanej polymérnej

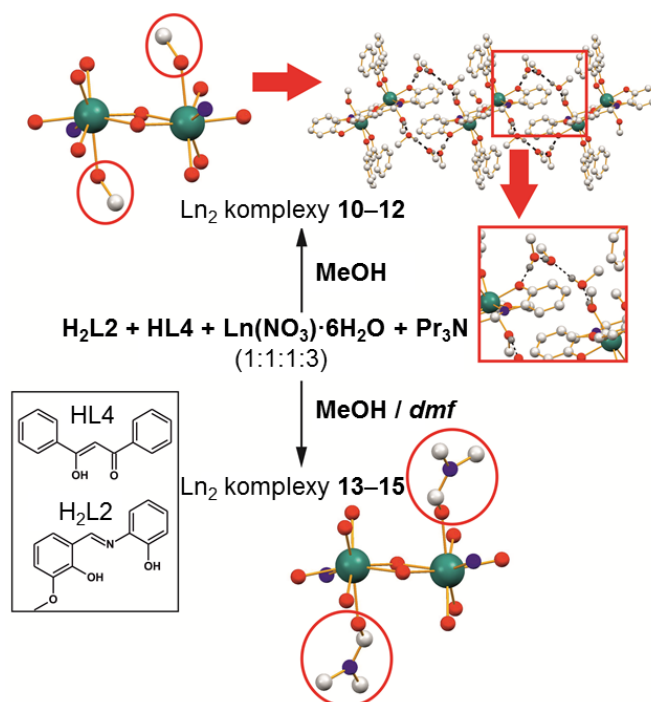
štruktúre ukazujú ako jedna z ciest prípravy (poľom indukovaných) jednojadrových jednomolekulových magnetov;

- zmena diamagnetického linkera vplýva na pomalú relaxáciu magnetizácie, pričom veľkosť  $U_{\text{eff}}$  pre použité linkery klesá v poradí  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$  (**8**) >  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  (**7**) >  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (**9**).

## 4.4 Dvojjadrové Ln<sup>III</sup> komplexy (10–15)

### Syntéza

Zlúčeniny **10–15** boli pripravené reakciou, v ktorej vystupovala Schiffová báza L<sup>2-</sup>, ketoenolátový ligand L<sup>4-</sup>, hexahydrát dusičnanu príslušného lantanoidu(III) v prítomnosti Pr<sub>3</sub>N ako bázy v mólovom pomere 1:1:1:3. Jediný rozdiel v reakčných podmienkach prípravy zlúčenín **10–12** a **13–15** predstavovalo použité rozpúšťadlo. Zatiaľ čo na prípravu zlúčenín **10–12** bol použitý MeOH ako rozpúšťadlo, zlúčeniny **13–15** boli pripravené v zmesi MeOH/*dmf* v objemovom pomere 20:1 (**Obr. 47**). Tento rozdiel má však podstatný vplyv na štruktúru zlúčenín. Molekulová aj kryštálová štruktúra komplexov **10–12** zahŕňa molekuly MeOH, ktoré majú za následok tvorbu supramolekulových 1D reťazcov cez vodíkové väzby. Prítomnosť molekúl *dmf* v reakčnom prostredí pri príprave komplexov **13–15** viedla k zabudovaniu molekúl *dmf* do molekulovej štruktúry a absenciu nekovalentných kontaktov ako vodíkové väzby či  $\pi$ - $\pi$  interakcie (viac viď. nasledujúca kapitola **Štruktúrna charakterizácia**).



**Obr. 47** Schéma syntézy komplexov **10–15**. Farebný kód: zelená (Ln), červená (O), svetlomodrá (N), sivá (C).

### Štruktúrna charakterizácia

Monokryštálová röntgenová difrakčná analýza bola vykonaná u všetkých šiestich zlúčenín **10–15** a potvrdila izoštruktúrnosť v rámci série **10–12** a **13–15**. Vzhľadom na veľkú

vzájomnú podobnosť molekulových štruktúr u týchto dvoch sérií, bude ich štruktúra v ďalšom texte diskutovaná spoločne. Základné kryštalografické údaje pre **10–15** a vybrané hodnoty vzdialeností a uhlov sú uvedené v **Tab. 9** a **Tab. 10**.

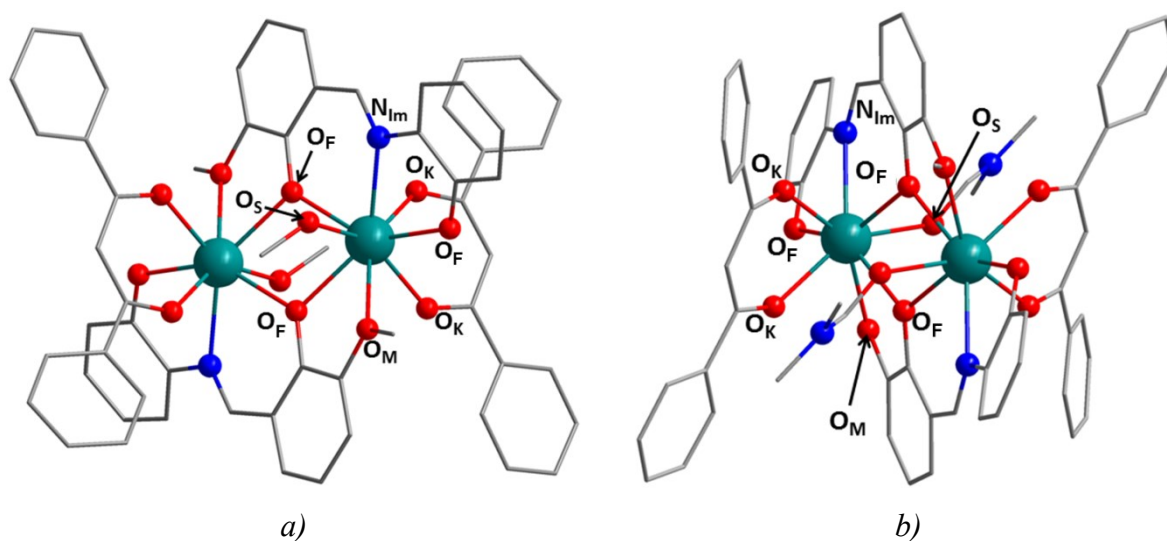
**Tab. 9** Základné kryštalografické údaje pre zlúčeniny **10–15**

	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Kryštalogr. sústava	Triklinická	Triklinická	Triklinická	Mono-klinická	Mono-klinická	Mono-klinická
Priestorov grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$\lambda$ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
$a$ (Å)	10,9275(4)	10,8918(2)	10,8879(2)	11,2483(6)	11,2720(3)	11,2658(4)
$b$ (Å)	12,2795(4)	12,2785(2)	12,2929(2)	15,8733(9)	15,8900(3)	15,7771(4)
$c$ (Å)	13,7315(5)	13,6668(3)	13,6009(3)	15,6533(9)	15,5373(4)	15,3325(3)
$\alpha$ (°)	64,929(4)	65,133(2)	65,334(2)	90	90	90
$\beta$ (°)	78,551(3)	78,645(2)	78,453(2)	96,631(2)	96,596(2)	96,209(2)
$\gamma$ (°)	75,154(3)	75,204(2)	74,994(2)	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1604,71(11)	1594,92(6)	1589,06(6)	2776,2(3)	2764,50(2)	2744,58(13)
$Z$	1	1	1	2	2	2
$T(K)$	130(2)	130(2)	130(2)	190(2)	150(2)	130(2)
$\rho_{\text{vyp}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,552	1,565	1,578	1,662	1,673	1,694
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2,121	2,272	2,406	2,438	2,607	2,772
Dáta / obmedzenia / parametre	5631/0/402	5605/0/402	5579/0/401	6052/0/168	4868/0/373	4151/0/373
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,0238/ 0,0282	0,0198/ 0,0200	0,0171/ 0,0175	0,0724/ 0,0345	0,0281/ 0,0332	0,0216/ 0,0307
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$ / $R_1$ (všetky)	0,0205/ 0,0241	0,0177/ 0,0201	0,0166/ 0,0183	0,0383/ 0,0579	0,0274/ 0,0428	0,0226/ 0,0303
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$ / $wR_2$ (všetky)	0,0475/ 0,0481	0,0439/ 0,0443	0,0418/ 0,0421	0,1155/ 0,1271	0,0628/ 0,0671	0,0518/ 0,0533
Goodness-of-fit	1,025	1,105	1,079	0,962	1,031	0,967

**Tab. 10** Vybrané hodnoty vzdialeností (v Å) a uhlov (v °) v zlúčeninách **10–15**

	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Ln–O <sub>F</sub> <sup>i</sup>	2,339	2,325	2,313	2,343	2,329	2,313
Ln–O <sub>M</sub>	2,5135(15)	2,5022(13)	2,4896(13)	2,520(3)	2,495(3)	2,475(3)
Ln–N <sub>Im</sub>	2,5050(19)	2,4893(17)	2,4791(17)	2,540(3)	2,523(3)	2,504(3)
Ln–O <sub>K</sub> <sup>ii</sup>	2,313	2,301	2,287	2,335	2,324	2,309
Ln–O <sub>S</sub>	2,4913(15)	2,4705(13)	2,4587(14)	2,431(4)	2,413(3)	2,394(2)
Ln–O <sub>F</sub> –Ln	108,06(6)	108,38(5)	108,54(5)	106,30(11)	106,48(9)	106,98(9)
Ln···Ln <sup>iii</sup>	3,8387(3)	3,8248(3)	3,8086(3)	3,8160(5)	3,8055(5)	3,7875(1)
Ln···Ln <sup>iv</sup>	10,9275(5) <sup>v</sup>	10,8918(4) <sup>v</sup>	10,8879(4) <sup>v</sup>	8,9700(6)	8,9239(5)	8,9039(5)

<sup>i</sup>priemerná hodnota z troch väzbových vzdialeností Ln–O<sub>F</sub>, <sup>ii</sup>priemerná hodnota z dvoch väzbových vzdialeností Ln–O<sub>K</sub>, <sup>iii</sup>vnútromolekulové vzdialenosti, <sup>iv</sup>medzimolekulové vzdialenosti, <sup>v</sup>v rámci supramolekulových 1D reťazcov.



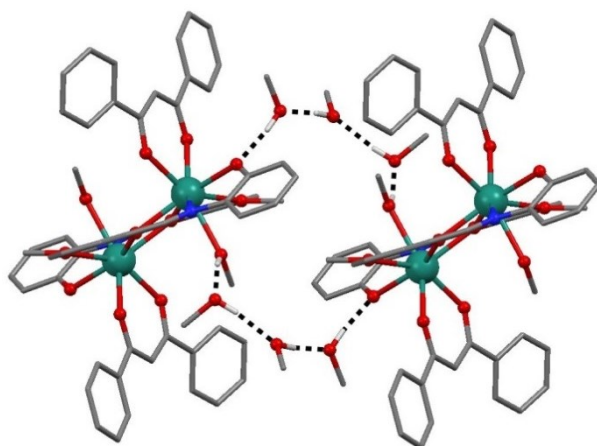
**Obr. 48** (a–b) Molekulová štruktúra komplexov **12** (a) a **15** (b). Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené. Farebný kód: zelená (Dy), červená (O), modrá (N), sivá (C).

Centrosymetrická molekula všeobecného vzorca  $[\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2(\text{L}_4)_2(\text{solv})_2]$  (*solv* = rozpúšťadlo) obsahuje v symetricky nezávislej jednotke centrálny atóm Ln<sup>III</sup>, Schiffovu bázu L<sub>2</sub><sup>2-</sup>, ketoenolátový ligand L<sub>4</sub><sup>-</sup> a molekulu rozpúšťadla (MeOH pre **10–12**, **Obr. 48a** alebo *dmf* pre **13–15**, **Obr. 48b**). Schiffové bázy koordinujú centrálny atóm v antiparalelnom usporiadaní tvoriac dvojjadrovú jednotku  $\{\text{Ln}_2(\text{L}_2)_2\}^{2+}$ . Ligand L<sub>2</sub><sup>2-</sup> koordinuje centrálny atóm pomocou  $\{\text{NO}_2\}$  donorového súboru atómov a symetrický závislý ligand L<sub>2</sub><sup>2-</sup>

koordinuje tento atóm pomocou  $\{O_2\}$  donorového súboru atómov (atóm kyslíka metoxy skupiny  $O_M$  a  $O_F$  atóm) čím sa obsadzujú 5 miest v koordinačnej sfére. Zvyšné tri miesta zaplňujú dva atómy kyslíka chelátovo sa viažuceho ligandu  $L_4^-$  ligandu a koordinovanej molekuly rozpúšťadla. Väzbové vzdialenosti (v Å)  $Ln-O_F$  a  $Ln-O_K$  (2,29–2,34,  $O_K$  = atóm kyslíka  $L_4^-$  ligandu) sú kratšie ako väzby  $Ln-O_M$ ,  $Ln-N_{Im}$  a  $Ln-O_S$  (2,39–2,54,  $N_{Im}$  = atóm dusíka imino skupiny,  $O_S$  = atóm kyslíka molekuly rozpúšťadla). Na tomto mieste možno podotknúť, že väzbové vzdialenosti (v Å) s atómom  $O_S$  sú u komplexov **10–12** dlhšie (2,46–2,49) ako analogické väzby u komplexov **13–15** (2,39–2,43), čo možno prisúdiť silnejšej schopnosti koordinácie molekuly *dmf*. S použitím programu SHAPE bola geometria koordinačného polyédra oktakoordinovaných centrálnych atómov identifikovaná ako dvojčípa trigonálna prizma s malou odchýlkou od ideálnej geometrie (4,07–4,16 pre **10–12** a 2,13–2,31 pre **13–15**).

Centrálne atómy sú premostené dvoma atómami kyslíka fenoxu skupín a tvoria tak  $\{Ln_2O_2\}^{4+}$  jadro. Priemerná hodnota dĺžky týchto väzieb (v Å) sa pohybuje v rozsahu 2,35–2,37 (**10–12**) a 2,36–2,39 (**13–15**) so zodpovedajúcimi hodnotami väzbových uhlov (v °)  $Ln-O-Ln$  108,1–108,5 (**10–12**) and 106,3–107,0 (**13–15**).

Kryštalová štruktúra komplexov **10–12** a **13–15** je podstatne odlišná. Šesť nekoordinovaných molekúl MeOH v štruktúre komplexov **10–12** prepája cez reťazce vodíkových väzieb (**Obr. 49**, čierna čiarkovaná čiara) susedné komplexné molekuly do supramolekulových 1D reťazcov. Dĺžky vodíkových väzieb (v Å) sú v rozsahu 2,66–2,73. Vzdialenosť (v Å) medzi centrálnymi atómami susedných komplexných molekúl v reťazci je 10,89–10,93 pre **10–12**. Naproti tomu sa v kryštalovej štruktúre komplexov **13–15** nenachádzajú žiadne vyššie zmienené nekovalentné kontakty a vzdialenosť (v Å) medzi dvoma najbližšími susednými komplexnými molekulami v kryštalovej štruktúre sa pohybuje v rozsahu 8,90–8,97.



**Obr. 49** Fragment kryštálovej štruktúry komplexu **12** so zvýraznením vodíkových väzieb (čierna čiarkovaná čiara). Atómy vodíka nie sú z dôvodu prehľadnosti zobrazené s výnimkou tých čo sa podieľajú na tvorbe vodíkových väzieb. Farebný kód: zelená (Dy), červená (O), modrá (N), sivá (C), tmavošedá (H).

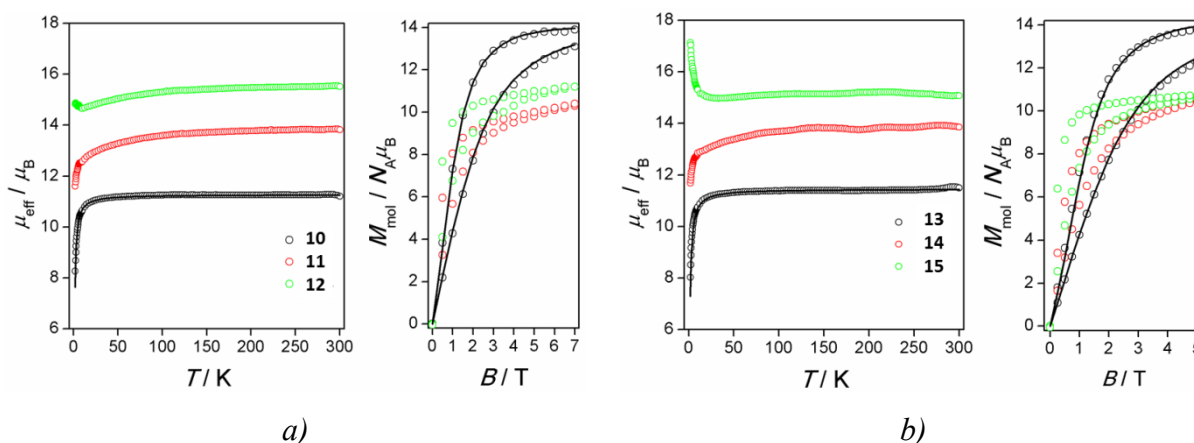
### Magnetické vlastnosti

Výsledky teplotne a poľovo závislých meraní pre komplexy **10–12** a **13–15** sú znázornené na **Obr. 50**. Hodnoty  $\mu_{eff}/\mu_B$  pri izbovej teplote sú rovné 11,2 (**10**), 13,8 (**11**), 15,5 (**12**), 11,4 (**13**), 13,8 (**14**), 15,3 (**15**), čo zodpovedá očakávaným hodnotám pre takéto systémy ( $Gd_2 - 11,2, J = S = 7/2, g_J = 2$ ;  $Tb_2 - 13,8, J = 6, g_J = 3/2$ ;  $Dy_2 - 15,1, J = 15/2, g_J = 4/3$ ) počítaných s použitím rovnice

$$\mu_{eff}/\mu_B = \sqrt{\sum_{i=1}^2 g_J^2 J_i(J_i + 1)} \quad (13)$$

Teplotná závislosť pre  $Gd_2$  (**10** a **13**) a  $Tb_2$  (**11** a **14**) komplexy vykazuje pri chladení konštantný charakter, ktorý je nasledovaný pozvoľným (len  $Tb_2$  komplexy) a neskôr strmým poklesom hodnôt  $\mu_{eff}/\mu_B$  na 8,4 (**10**), 8,0 (**13**), 11,6 (**11**) a 11,5 (**14**) pri 1,9 K. Nízko teplotné dáta pre  $Dy_2$  komplexy majú odlišný charakter. Komplex **12** vykazuje mierny pokles hodnôt pri chladení pod 100 K a následne nárast dosahujúci hodnotu 14,8 pri 1,9 K. Teplotný priebeh funkcie  $\mu_{eff}/\mu_B$  pre komplex **15** vykazuje konštantný trend s klesajúcou teplotou s náhlym nárastom na hodnotu 17,1. Nízko teplotné správanie u  $Gd_2$  komplexov je charakteristické pre systémy s antiferomagnetickou interakciou a/alebo štiepením v nulovom poli. Priebeh teplotných závislostí u komplexov  $Tb_2$  a  $Dy_2$  možno vysvetliť depopuláciou excitovaných Starkových hladín, magnetickou anizotropiou a/alebo feromagnetickou (komplexy  $Dy_2$ ) prípadne antiferomagnetickou (komplexy  $Tb_2$ ) interakciou.





**Obr. 50** (a–b) Magnetické merania v jednosmernom poli pre zlúčeniny **10–12** (a) a **13–15** (b): teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu v dc poli  $B = 0,1$  T (vľavo) a priebeh izotermickej magnetizácie (vpravo). Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta.

Pol'ovo závislé merania vykonané pri teplote 2 a 5 K vykazujú saturáciu hodnôt  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  len pre  $\text{Gd}_2$  zlúčeniny. Hodnoty  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  pre  $\text{Tb}_2$  a  $\text{Dy}_2$  nesaturujú ani pri najvyšších hodnotách aplikovaného poľa kvôli prítomnosti blízko ležiacich excitovaných stavov a/alebo magnetickej anizotropie. Rýchly nárast hodnôt  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  pre komplexy  $\text{Dy}_2$  je konzistentný s feromagnetickou interakciou v týchto komplexoch. V literatúre bolo publikovaných niekoľko príkladov dvojjadrových komplexov  $\text{Dy}^{\text{III}}$  s fenoxi mostíkmi vykazujúcich prítomnosť feromagnetickéj interakcie [18<sup>a</sup>,56<sup>a</sup>,67].

Teplotné a pol'ové dáta  $\text{Gd}_2$  komplexov možno analyzovať pomocou spinového Hamiltoniánu v tvare

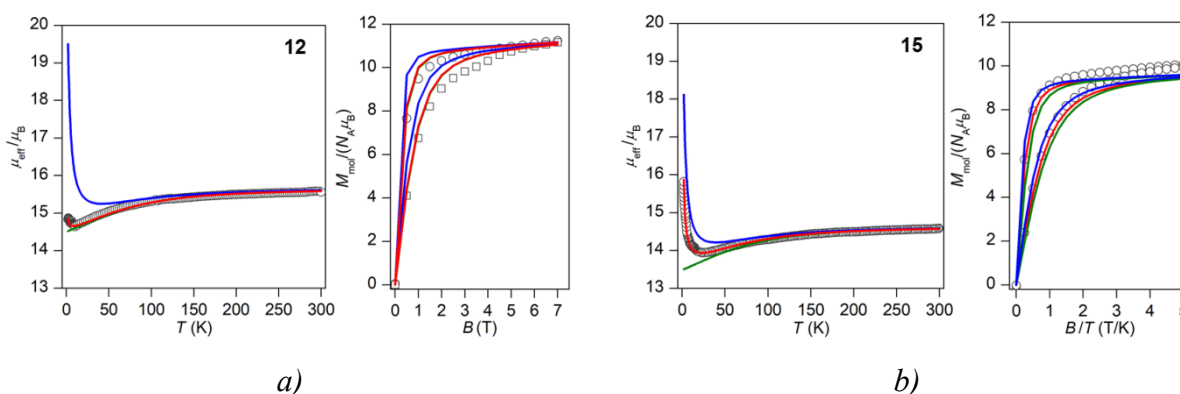
$$\hat{H} = -J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) + D(\hat{S}_z^2 + \hat{S}^2/3) + \mu_B g_z B \hat{S}_z \quad (14)$$

čím boli získané nasledujúce hodnoty parametrov:  $J = -0,13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = -0,22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,01$  pre **10** a  $J = -0,17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = -0,25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,04$  pre **13**. Tieto hodnoty konštanty  $J$  boli overené metódou DFT (funkcionál B3LYP), ktorá poskytla podobné výsledky ( $J = -0,18 \text{ cm}^{-1}$  pre **10** a  $J = -0,20 \text{ cm}^{-1}$  pre **13**).

Výmenné interakcie v  $\text{Dy}_2$  komplexoch boli študované metódou CASSCF s použitím modulu POLY\_ANISO v programe MOLCAS 8.0. Najskôr sa zisťoval vplyv dipól-dipólových interakcií. Touto metódou sa nedá zistiť veľkosť interakcie ale len jej charakter na základe nasledujúcej rovnice

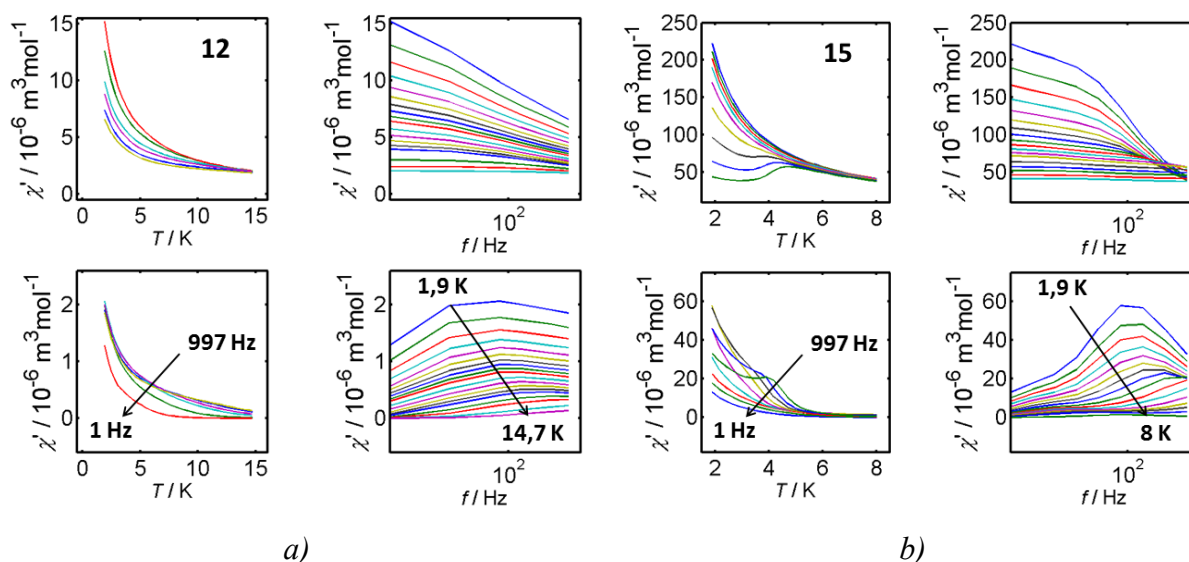
$$E_{\text{dipolar}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_i \mu_j}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (15)$$

pričom  $E_{\text{dipolar}}$  je energia dipól-dipólovej interakcie,  $\mu_0$  je permeabilita vákua,  $\mu_i$  a  $\mu_j$  sú magnetické momenty interagujúcich centrálnych atómov,  $r$  je vzdialenosť medzi týmito atómami a  $\theta$  je uhol medzi magnetickým momentom a spojnicou jadier centrálnych atómov. Pri hodnotách uhla  $\theta < 54,7^\circ$  je interakcia feromagnetická a pri  $\theta > 54,7^\circ$  je antiferomagnetická. Zistené hodnoty uhla  $\theta$  pre Dy<sub>2</sub> komplexy sú  $\theta = 7,6^\circ$  (12) a  $\theta = 9,3^\circ$  (15), čo potvrdzuje predpoklad prítomnosti feromagnetickkej interakcie v týchto komplexoch. Obr. 51 ponúka porovnanie experimentálnych dát (prázdne krúžky alebo obdĺžniky) s vypočítanými závislosťami  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B$  vs.  $T$  a  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_B$  vs.  $B$  so zahrnutím feromagnetickkej dipól-dipólovej interakcie (modrá čiara) a bez týchto interakcií (zelená čiara). Postačujúci popis experimentálnych dát sa však podarilo získať až po zahrnutí slabej výmennej interakcie ( $J_{\text{ex}} = -0,24 \text{ cm}^{-1}$  pre 12 a  $J_{\text{ex}} = -0,16 \text{ cm}^{-1}$  pre 15, červená čiara).



**Obr. 51** (a–b) Zobrazenie dc dát pre komplexy Dy<sub>2</sub>: 12 (a) a 15 (b). Prázdne krúžky/obdĺžniky zodpovedajú experimentálnym bodom a plné čiary vypočítaným dátam s použitím metódy CASSCF: zelená čiara – vypočítané dáta bez akýchkoľvek interakcií, modrá čiara – vypočítané dáta zahŕňajúce dipolárne interakcie, červená čiara – výpočet zahŕňajúci dipolárne interakcie a výmenné interakcie ( $J_{\text{ex}} = -0,24 \text{ cm}^{-1}$  pre 12 a  $J_{\text{ex}} = -0,16 \text{ cm}^{-1}$  pre 15).

Ac merania boli vykonané pre Tb<sub>2</sub> a Dy<sub>2</sub> zlúčeniny. V prípade Tb<sub>2</sub> zlúčenín sa nepodarilo získať žiaden signál ani po aplikácii slabého vonkajšieho jednosmerného magnetického poľa. Frekvenčne závislý signál  $\chi''$ , indikujúci pomalú relaxáciu magnetizácie charakteristickú pre jednomolekulové magnety, sa podarilo získať len pre Dy<sub>2</sub> zlúčeniny (Obr. 52).

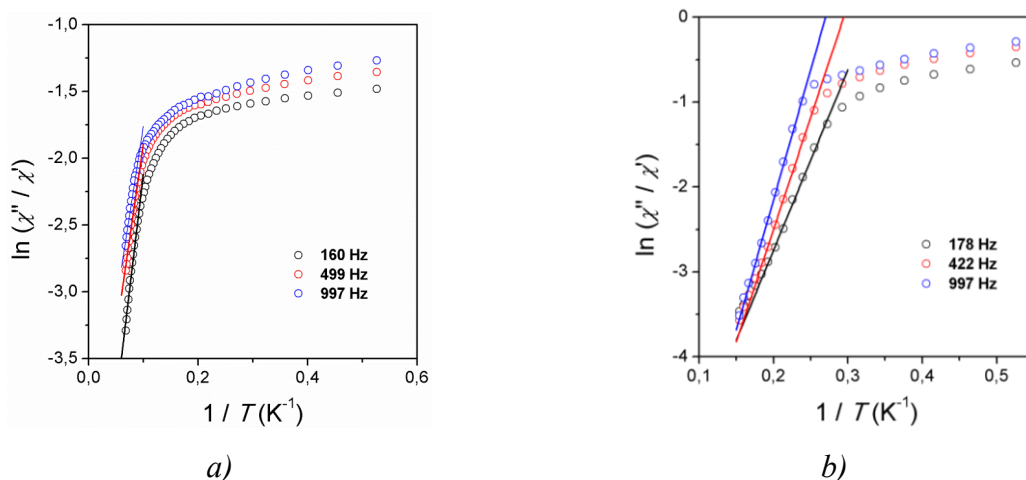


**Obr. 52** (a–b) Experimentálne dáta z ac meraní v nulovom dc poli pre komplexy **12** (a) a **15** (b).

Výsledky meraní v striedavom magnetickom poli pre  $\text{Dy}_2$  komplexy boli analyzované s použitím rovnice 10. Vypočítané hodnoty  $U_{\text{eff}}$  a  $\tau_0$  sú uvedené v **Tab. 11**. Veľkosť hodnoty  $U_{\text{eff}}$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) pre **12** (18,8–21,9) a **15** (14,7–21,0) je navzájom podobná a zodpovedá hodnotám z literatúry [18<sup>a</sup>,68].

**Tab. 11** Hodnoty efektívnej energetickej bariéry  $U_{\text{eff}}$  a relaxačného času  $\tau_0$  pre zlúčeniny **12** a **15**. Parametre boli získané s použitím rovnice 10.

	$f/\text{Hz}$	<b>160</b>	<b>499</b>	<b>997</b>
<b>12</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	21,9	18,8	21,2
	$\tau_0/10^{-6} \text{ s}$	4,8	3,1	1,4
	$f/\text{Hz}$	<b>178</b>	<b>422</b>	<b>997</b>
<b>15</b>	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	14,7	17,3	21,0
	$\tau_0/10^{-7} \text{ s}$	8,3	2,2	0,45



**Obr. 53** (a–b) Analýza ac dát meraných v nulovom poli pre zlúčeniny **12** (a) a **15** (b). Na analýzu dát bola použitá rovnica 10. Prázdne krúžky – experimentálne dáta, plné čiary – vypočítané dáta. Získané hodnoty  $U_{\text{eff}}$  a  $\tau_0$  sú uvedené v **Tab. 11**.

Za účelom lepšie pochopiť dynamické vlastnosti zlúčenín **12** a **15** boli vykonané výpočty metódou CASSCF s použitím modulu SINGLE\_ANISO pre molekulové fragmenty  $[\text{DyLu}(\text{L}2)_2(\text{L}4)_2(\text{solv})_2]$  (*solv* = MeOH pre complex **12**, *dmf* pre complex **15**). Výpočtami sa podarilo zistiť nasledovné (**Tab. 12**):

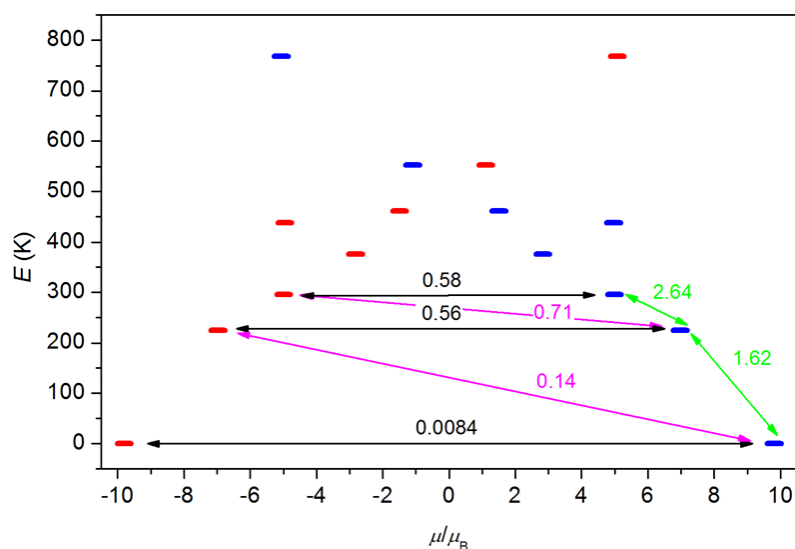
- výška prvého excitovaného stavu ( $E/k$ ) je u oboch zlúčenín podobná,  $160 \text{ cm}^{-1}$  pre **12** resp.  $158 \text{ cm}^{-1}$  pre **15**;
- axialita je v oboch komplexoch veľmi podobná ( $g_z = 19,6$  pre **12** resp.  $19,5$  pre **15**),  $g_x$  a  $g_y$  zložky sú vyššie v komplexe **12** ( $g_x = 0,020$ ,  $g_y = 0,030$  pre **12** a  $g_x = 0,005$ ,  $g_y = 0,006$  pre **15**), čo poukazuje na rýchlejšiu relaxáciu v komplexe **12**.
- veľkosť odchýlky ( $\alpha$ ) ľahkej osi  $g$ -tenzora pre základný a excitovaný stav je menšia pre komplex **15** ( $\alpha = 26,0^\circ$  pre **12** a  $\alpha = 11,4^\circ$  pre **15**), čo poukazuje na pomalšiu relaxáciu v tomto komplexe.

**Tab. 12** Hodnoty energie v nulovom poli,  $g$ -faktorov a uhla  $\alpha$  pre dva najnižšie Kramersové dublety zistené metódou CASSCF pre komplexy **12** a **15**.

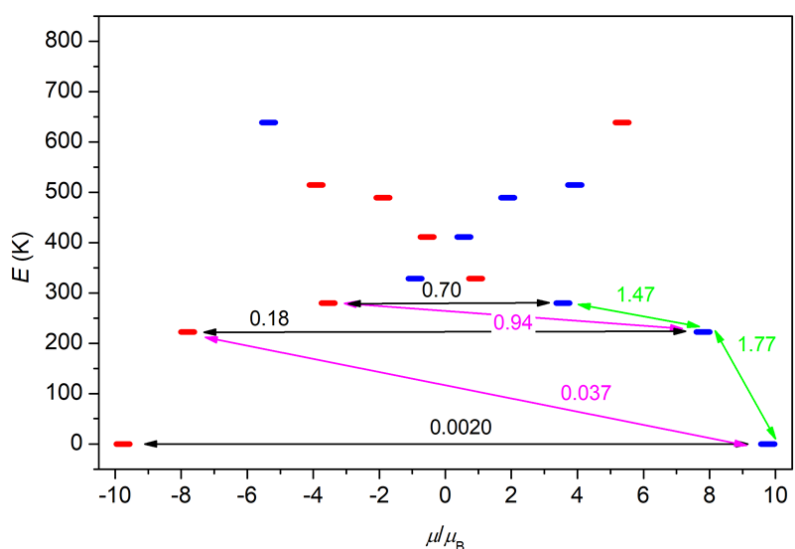
<b>12</b>					<b>15</b>				
$E/\text{cm}^{-1}$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\alpha(^{\circ})^a$	$E/\text{cm}^{-1}$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\alpha(^{\circ})$
0	0,020	0,030	19,6		0	0,005	0,007	19,5	
160	0,90	1,84	15,5	26,0	158	0,27	0,68	15,9	11,4

<sup>a</sup>  $\alpha$  je uhol medzi  $g_z$  zložkou excitovaného a základného Kramersovho dubletu.

Vypočítané hodnoty energie prvých excitovaných stavov  $E$  ( $160 \text{ cm}^{-1}$  pre **12** a  $158 \text{ cm}^{-1}$  pre **15**) zodpovedajú energetickej bariére  $U$  teplotnej relaxácie a sú podstatne vyššie ako hodnoty  $U_{\text{eff}}$  ( $\text{v cm}^{-1}$ ) z analýzy ac dát ( $18,8\text{--}21,9$  pre **12** a  $14,7\text{--}21,0$  pre **15**). Tento rozpor je možné vysvetliť komplexnejšou relaxáciou zlúčenín zahŕňajúcu Orbachov, Ramanov proces a kvantové tunelovanie.



a)



b)

**Obr. 54** Energetický diagram a znázornenie relaxačných procesov a ich pravdepodobností v zlúčeninách **12** (a) a **15** (b). Zelené šípky znázorňujú teplotne aktivovaný relaxačný proces, fialové šípky Orbachov proces a čierne kvantové tunelovanie. Čísla charakterizujú pravdepodobnosť zodpovedajúcich prechodov.

Z energetických diagramov na **Obr. 54** je zrejmé, že obidve zlúčeniny relaxujú cez prvý a druhý excitovaný stav (zelené šípky, najvyššie čísla vyjadrujúce pravdepodobnosť prechodu) a následne kvantovým tunelovaním (čierne šípky) a/alebo Orbachovým procesom (fialové šípky). Z porovnávania pravdepodobností jednotlivých prechodov (čísla nad šípkami) je zrejmé, že relaxácia bude rýchlejšia v komplexe **12**.

Rozdielna rýchlosť relaxácie magnetizácie v zlúčeninách **12** a **15** môže mať niekoľko dôvodov. Komplexy **12** a **15** majú zabudované rozdielne rozpúšťadlo (MeOH – **12**, *dmf* – **15**) do koordinačnej sféry, a tak vytvárajú odlišné ligandové pole. Bolo ukázané, ako môžu malé štruktúrne zmeny významne ovplyvniť magnetické vlastnosti komplexov [57<sup>a</sup>,69]. Ako druhý faktor možno zmieniť prítomnosť významných medzimolekulových kontaktov v komplexe **12**, ktoré môžu mať za následok potlačenie pomalej relaxácie magnetizácie.

## 5 ZÁVER

Predkladaná práca sa venuje problematike jednomolekulového magnetizmu, konkrétne ladeniu magnetických vlastností koordinačných zlúčenín 3d a 4f prvkov chemickou cestou. Podľa stanovených cieľov v kapitole *1 Úvod a ciele práce* sa možno k naplneniu stanovených cieľov vyjadriť nasledovne:

Bola vypracovaná literárna rešerš na tému viacjadrových komplexov Ni<sup>II</sup> a Co<sup>II</sup> vykazujúcich motív kubánového a neúplného dikubánového jadra. Výsledky literárnej rešerše poukazujú na nedostatok detailných štúdií magnetickej anizotropie takýchto systémov. Problematika polymérnych komplexov obsahujúcich izolované jednojadrové Co<sup>II</sup> jednotky poukazuje na potenciál takýchto zlúčenín správať sa ako jednomolekulové magnety, hoci doposiaľ nebolo publikovaných mnoho takýchto jednomolekulových magnetov. Spomedzi viacjadrových komplexov lantanoidov sa ako najjednoduchšie analyzovateľné systémy javia dvojjadrové centrosymetrické komplexy, pričom jednomolekulové magnety najčastejšie obsahujú atómy Dy<sup>III</sup>. Magnetické vlastnosti takýchto zlúčenín sú často študované aj teoretickými metódami a výsledky štúdií poukazujú na možnosť ladenia magnetických vlastností chemickou cestou.

V skupine viacjadrových komplexov 3d prvkov sa podarilo pripraviť a charakterizovať štruktúrne a magnetické vlastnosti štyroch komplexov obsahujúcich motív neúplného dikubánového jadra typu Ni<sub>6</sub>Na<sub>2</sub> (**1**), Ni<sub>4</sub> (**2** a **2'**), Co<sub>4</sub> (**3**) a kubánový komplex typu Ni<sub>4</sub> (**2'**). Zistené bolo nasledovné:

- rozdielna štruktúra zlúčenín **2**, **2'** a **2''** je výsledkom použitia rôzneho pomeru použitých rozpúšťadiel MeOH–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> za ináč rovnakých podmienok;
- vo všetkých piatich komplexoch sa vyskytuje feromagnetická a zároveň antiferomagnetická interakcia avšak ich magnetické vlastnosti sú rozdielne;
- predtým publikovanú *J*-koreláciu založenú na vzťahu *J* vs. <(Ni–O–Ni) sa podarilo potvrdiť v neúplnom dikubánovom komplexe **1** a kubánovom komplexe **2'**; takýto magnetoštruktúrny vzťah sa však v neúplných dikubánových komplexoch **2**, **2''** a **3** nepotvrdil;
- komplexy **2** a **3** vykazujú napriek izoštrukturalite výrazne odlišné magnetické vlastnosti; interpretácia magnetických vlastností Co<sub>4</sub> komplexu je však veľmi problematická z dôvodu príspevku orbitálneho momentu hybnosti k základnému stavu;

- prítomnosť symetrického motívu kubánového a neúplného dikubánového jadra v pripravených Ni<sub>4</sub> komplexoch (**2**, **2'** a **2''**) umožnila detailnú analýzu parametrov lokálnej magnetickej anizotropie; napriek vysokým hodnotám týchto parametrov ( $|D|/\text{cm}^{-1} = 8,5\text{--}29,1$ ,  $E/D = 0,19\text{--}0,32$ ) vedie skladanie nekolinearných lokálnych D-tenzorov k výraznému zníženiu molekulovej magnetickej anizotropie v komplexoch **2**, **2'** a **2''**;
- magneticke výmenné interakcie sa tak vo viacjadrových 3d systémoch ukazujú ako dôležitý faktor vplývajúci na pomalú relaxáciu magnetizácie a dominujúca feromagnetická výmenná interakcia v komplexoch **2''** a **3** v kombinácii s magneticou anizotropiou vedie k pomalejšej relaxácii magnetizácie; Co<sub>4</sub> systém sa z hľadiska výšky energetickej bariéry ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 9,8\text{--}12,0$ ) javí ako perspektívnejší v porovnaní s Ni<sub>4</sub> komplexom ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 2,5\text{--}4,8$ ).
- pripravené boli aj štyri Co<sup>II</sup> komplexy (**4**, **5**, **5'** a **6**) s rozdielne substituovanými Schiffovými bázami, u ktorých sa predpokladá štvorjadrová štruktúra; tieto zlúčeniny vykazujú pomalú relaxáciu magnetizácie v nulovom poli ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 16,3\text{--}36,5$ ), ktorá je založená na prítomnosti dominujúcej vnútramolekulovej feromagnetických interakcií medzi centrálnymi atómami.

Ďalšou skupinou pripravovaných zlúčenín boli heterobimetalické komplexy (**7**, **8** a **9**) predpokladanej polymérnej štruktúry so striedaním jednojadrových Co<sup>II</sup> jednotiek a diamagnetických kyanometalátov. Výsledky by sa dali zhrnúť nasledovne:

- všetky tri komplexy sa správajú ako poľom indukované jednoiónové jednomolekulové magnety s veľkou magneticou anizotropiou bez významných magneticých výmenných interakcií;
- aj napriek vysokej magnetickej anizotropii ( $|D|/\text{cm}^{-1} = 25\text{--}58$ ,  $E/D = 0,29\text{--}0,33$ ) v komplexoch **7–9** je výška efektívnej energetickej bariéry relatívne malá ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 5,8\text{--}18,6$ );
- použitie rozdielnych kyanometalátových mostíkov viedlo k ladeniu magneticých vlastností a výšky efektívnej energetickej bariéry v komplexoch **7–9**;
- neznalosť štruktúry komplexov **7–9** znemožňuje dôkladnú charakterizáciu ich magneticých vlastností.

Štruktúrna charakterizácia a štúdium magneticých vlastností boli vykonané aj na dvoch pripravených izoštruktúrnych sériách centrosymetrických Ln<sub>2</sub> komplexov (Ln = Gd, Tb, Dy) **10–12** a **13–15**. Zistené poznatky možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:



- rozdielny pomer reakčných rozpúšťadiel (MeOH–*dmf*) ovplyvňuje štruktúru pripravených komplexov a to v molekulovej (koordinovaná molekula MeOH v **10–12** alebo molekula *dmf* v **13–15**) aj v kryštálovej štruktúre komplexov (kokryštalizované molekuly MeOH tvoria vodíkové väzby v **10–12**, žiadne kokryštalizované molekuly rozpúšťadla sa v komplexoch **13–15** nenachádzajú);
- komplexy Gd<sub>2</sub> a Tb<sub>2</sub> vykazujú prítomnosť antiferomagnetickkej výmeny zatiaľ čo dáta pre komplexy Dy<sub>2</sub> poukazujú na prítomnosť feromagnetickkej výmeny;
- veľká spin-orbitálna interakcia viedla u Kramersových atómov (komplexy Dy<sub>2</sub> – **12** a **15**) k pozorovaniu pomalej relaxácie magnetizácie v nulovom poli;
- centrosymetrický motív umožnil detailnú analýzu vlastností komplexov Dy<sub>2</sub> a odhalil rýchlejšiu relaxáciu magnetizácie v komplexe **12**, pravdepodobne ako výsledok koordinácie odlišného rozpúšťadla, prípadne tvorby medzimolekulových kontaktov.

## 6 CONCLUSION

Herein presented work deals with single-molecule magnetism topic, more concretely with tuning of the magnetic properties of 3d and 4f based coordination compounds by using chemical principles. According to the chapter *1 Introduction and aims of the presented work*, the goals of the thesis were achieved as follows:

Literature research on the topic of polynuclear cubane-like and defective dicubane-like Ni<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> complexes was performed. Results show that there is a lack of studies dealing with the detailed investigation of magnetic anisotropy of such complexes. The topic of the polymeric complexes composed of isolated mononuclear Co<sup>II</sup> units shows the potential to be perspective single-molecule magnets candidates, despite the limited number of thoroughly studied single-molecule magnets in this area. In the field of polynuclear lanthanide complexes, the dinuclear centrosymmetric complexes are the easiest systems to study and they represent majority of the Dy<sup>III</sup> single-molecule magnets. Theoretical methods are often used to study such compounds and the results show that magnetic properties can be tuned in a chemical way.

In a group of polynuclear 3d metal complexes, new defective dicubane-like Ni<sub>6</sub>Na<sub>2</sub> (**1**), Ni<sub>4</sub> (**2** a **2''**) and Co<sub>4</sub> complexes (**3**) and cubane-like Ni<sub>4</sub> complex (**2'**) were prepared, structurally and magnetically characterized. Conclusions can be highlighted in the following points:

- different reaction solvents conditions (MeOH–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in preparation of the compounds **2**, **2'** a **2''** led to the preparation of the complexes with different structure;
- all five compounds exhibit competing ferromagnetic and antiferromagnetic exchange interactions but diverse magnetic behaviour;
- already published *J*-correlation based on the relationship *J* vs. <(Ni–O–Ni) was confirmed in defective dicubane-like complex **1** and cubane-like complex **2'**; this relationship was not confirmed in the complexes **2**, **2''**, and **3**;
- isostructural complexes **2** and **3** exhibit significantly different magnetic behaviour; interpretation of the magnetic properties of **3** is complicated task due to the strong contribution of orbital magnetic moment to the ground state;
- presence of symmetric cubane-like and defective dicubane-like structural motif in Ni<sub>4</sub> complexes (**2**, **2'** and **2''**) enabled detailed investigation of the parameters of the local magnetic anisotropy; despite large local magnetic anisotropy of the central atoms

( $|D|/\text{cm}^{-1} = 8.5\text{--}29.1$ ,  $E/D = 0.19\text{--}0.32$ ), the overall magnetic anisotropy decreases due to non-colinear alignment of the local magnetic anisotropy D-tensors;

- magnetic exchange interactions seems to be very important factor in modulation of relaxation dynamics in 3d polynuclear systems and prevailing ferromagnetic interactions and large magnetic anisotropy in complexes **2''** and **3** led to slow relaxation of the magnetization; the value of the effective energy barrier  $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$  observed for the  $\text{Co}_4$  complex makes this compound to be more perspective for future molecular magnetism research than similar  $\text{Ni}_4$  compound (2.5–4.8 and 9.8–12.0 for **2''** and **3**, respectively);
- four Schiff base  $\text{Co}^{\text{II}}$  complexes (**4**, **5**, **5'** a **6**) with supposed tetranuclear structure were prepared; compounds exhibit slow relaxation of the magnetization in zero field ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1} = 16,3\text{--}36,5$ ) based on the predominant ferromagnetic coupling between the central atoms.

Three heterobimetallic complexes (**7–9**) of supposed polymeric structure composed of the alternating mononuclear  $\text{Co}^{\text{II}}$  units and diamagnetic cyanometalate bridges were prepared and characterized. The concluding remarks are as follows:

- all three complexes are field induced single-ion magnets due to large magnetic anisotropy with no significant magnetic coupling;
- despite the large magnetic anisotropy ( $|D|/\text{cm}^{-1} = 25\text{--}58$ ,  $E/D = 0.29\text{--}0.33$ ) in **7–9**, the height of effective energy barrier  $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$  is relatively small (5.8–18.6);
- use of the different cyanometalates resulted in change of the effective energy barrier;
- detailed investigation of magnetic properties was not possible to perform, because the crystal structure of the compounds **7–9** is still unknown.

Two isostructural series of centrosymmetric  $\text{Ln}_2$  complexes ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) **10–12** and **13–15** were prepared, structurally and magnetically characterized. Results can be summarized in the following points:

- difference in the reaction solvents ratio ( $\text{MeOH}\text{--}dmf$ ) influenced molecular (coordinated  $\text{MeOH}$  molecules – **10–12** or  $dmf$  molecules – **13–15**) and crystal structure (intermolecular contacts through co-crystalized  $\text{MeOH}$  molecules in **10–12** and no co-crystalized solvent molecules in **13–15**) of the prepared compounds;
- the  $\text{Gd}_2$  and  $\text{Tb}_2$  complexes exhibit the presence of antiferromagnetic interactions, whereas the  $\text{Dy}_2$  compounds show ferromagnetic interactions;

- large spin-orbit coupling in Kramers atoms ( $Dy_2$  complexes – **12** and **15**) led to the presence of slow relaxation of the magnetization;
- due to centrosymmetric structural motif, the detailed magnetic analysis could be performed on  $Dy_2$  complexes and it revealed faster magnetization relaxation in **12**, which can be result of incorporation of different solvent molecule in coordination sphere and/or due to a presence of intermolecular contacts.

## 7 POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som chcel vyjadriť srdečné poďakovanie mojej rodine, priateľom a priateľke za podporu počas môjho štúdia. Poďakovanie patrí prof. RNDr. Zdeňkovi Trávníčkovi, Ph.D. za jeho vedenie práce, rady a pripomienky a vytvorenie pracovných podmienok. Veľká vďaka patrí konzultantovi Ing. Ivanovi Nemcovi, Ph.D. za jeho priateľský prístup, nespočetné množstvo nápadov, rád, vedenie v oblasti syntéz a veľkú podporu mojej osoby počas realizácie tejto práce. Poďakovať chcem aj doc. Ing. Radovanovi Herchelovi, Ph.D. za jeho nespočetné konzultácie týkajúce sa teórie magnetochemie, výpočtov a vyhodnocovania magnetických dát a jeho neúnavný prístup pri podpore mojej osoby.

V neposlednom rade chcem poďakovať kolegom z Katedry anorganické chémie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a členom Oddělení biologicky aktivních komplexů a molekulových magnetů Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů (RCPTM) za vytvorenie výborného pracovného prostredia. Konkrétne by som chcel poďakovať osobám z tohto pracoviska (pokiaľ to nie je uvedené inak) za pomoc pri realizácii tejto práce (abecedne):

- Mgr. Peter Antal, Ph.D., Mgr. Jakub Hutýra, doc. Mgr. Pavel Štarha, Ph.D. – za vykonanie termickej analýzy;
- Mgr. Alena Klanicová, Ph.D. – za zmeranie infračervených spektier;
- Pavla Richterová – za zmeranie elementárnej analýzy;
- Mgr. Tomáš Šilha, Ph.D. – za prípravu vzoriek na magnetické merania;
- Doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D. – za interpretáciu magnetických meraní a *ab initio* výpočty;
- Dr. Raphael Marx, Ing. Petr Neugebauer, Ph.D. (Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart) – zoznámenie s technikou vysokofrekvenčnej elektrónovej paramagnetickej rezonancie;
- Ing. Ivan Nemeč, Ph.D. – za vykonanie práškovej a monokryštálovej difrakčnej analýzy a určenie kryštálových štruktúr komplexov;
- Prof. Dr. Joris van Slageren (Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart) – umožnenie pracovať na zahraničnom pracovisku;
- Prof. RNDr. Zdeňkovi Trávníčkovi, Ph.D. – za vykonanie monokryštálovej difrakčnej analýzy a určenie kryštálových štruktúr komplexov.

Za finančnú podporu chcem poďakovať nasledujúcim projektom:

- LO1305 (NPU I);
- CZ.1.05/2.1.00/03.0058 (EU EFPRR OP VaVpI);
- 7AMB15DE002 (projekt DAAD/MŠMT);
- Projekty Studentské grantové soutěže na UP: PrF\_2017\_018, PrF\_2016\_007, PrF\_2015\_019, PrF\_2014\_009, PrF\_2013\_015.

## 8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

$S$  – spinový moment hybnosti častice;

$J$  – celkový moment hybnosti častice;

$U$  – energetická bariéra teplotnej relaxácie magnetizácie

$D$  – parameter axiálneho štiepenia v nulovom poli;

ac – Alternating current;

$\chi'$  – fázová zložka magnetickej susceptibility;

$\chi''$  – mimofázová zložka magnetickej susceptibility;

$m_S$  – projekcia spinu;

$\hat{H}$  – Hamiltonián, operátor energie systému;

$S_z$  – z-zložka spinového momentu hybnosti častice;

$E$  – parameter rombického štiepenia v nulovom poli;

$S_x$  – x-zložka spinového momentu hybnosti častice;

$S_y$  – y-zložka spinového momentu hybnosti častice;

$\mu_B$  – Bohrov magnetón,  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$

$g_a$  – g-faktor v  $a$ -tom smere súradnicovej sústavy;

$B_a$  – zložka magnetickej indukcie v  $a$ -tom smere súradnicovej sústavy;

$\hat{S}_a$  – spinový operátor pre zložku spinu v  $a$ -tom smere súradnicovej sústavy;

$J$  – konštanta výmennej interakcie;

$\vec{S}_A$  – vektor spinu častice A;

$\vec{S}_B$  – vektor spinu častice B;

H<sub>3tmp</sub> – 1,1,1-tris(hydroxymetyl)etán;

Hacac – pentán-2,4-dión;

$J_{ab}$  – konštanta výmennej interakcie páru A–B;

$U_{\text{eff}}$  – efektívna hodnota energetickej bariéry;

$H_{pmtp}$  = 4-(pyridín-2-ylmetyl)tetrahydro-2*H*-tiopyrán-4-ol;

$\alpha$  – väzbový uhol Ni–O–Ni;

$H_{pm}$  – pyridín-2-ylmetanol;

$\text{MeO}^-$  – metanolát;

$H_2hepf$  – 2-(1-(2-hydroxyetyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)fenol;

$\text{MeOH}$  – metanol;

$\mu_{\text{eff}}$  – efektívny magnetický moment;

$af$  = 4,5-diazafluorén-9-ón;

CASSCF – Complete active space self-consistent field;

NEVPT2 – *N*-electron valence second order perturbation theory;

DFT – Density functional theory;

$tmtappe$  – 1,3,10,12-tetrametyl-1,2,11,12-tetra-aza[3](2,6)pyridíno[3](2,9)-1,10-fenantrolínofan-2,10-dién;

Å – angström,  $10^{-10}$  m

$ppt$  = 1*H*-3-(3-pyridyl)-5-(3'-pyridyl)-1,2,4-triazol;

$m_J$  – projekcia celkového momentu hybnosti;

$g_z$  – *g*-faktor v smere osi z súradnicovej sústavy;

$g_{xy}$  – *g*-faktor v *xy* rovine súradnicovej sústavy;

$g_x$  – *g*-faktor v smere osi *x* súradnicovej sústavy;

$g_y$  – *g*-faktor v smere osi *y* súradnicovej sústavy;

$H_2salben$  – 2,2'-{benzén-1,2-diylbis[nitrilo(*E*)metylylidén]} difenol;



$H_2salaph$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]fenol;  
 $H_2nalaph$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxynaftalidén)amino]fenol;  
 $H_2msalaph$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxy-3-metoxybenzylidén)amino]fenol;  
 $Hdmph$  – 2,6-dimetoxyfenol;  
 $hfacac^-$  – 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonát;  
 $H_2masaldpt$  –  $N^1, N^3$ -bis(3-metoxysalicylidén)dietyléntriámín;  
 ATR – Attenuated total reflectance;  
 dc – Direct current;  
 $K\alpha$  – charakteristická čiara röntgénového žiarenia;  
 $\lambda$  – vlnová dĺžka;  
 CCD – Charge-coupled device;  
 SA-CASSCF – State average complete active space self-consistent field;  
 $H_2L1$  = 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]fenol;  
 $H_2L2$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxy-3-metoxybenzylidén)amino]fenol;  
 $H_2t-Am-L1$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-*terc*-amylfenol;  
 $H_2Cl-L1$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxybenzylidén)amino]-4-chlorofenol;  
 $H_2Cl-t-Am-L1$  – 2-[(*E*)-(2-hydroxy-5-chlorobenzylidén)amino]-4-*terc*-amylfenol);  
 $L3$  – 4-amino-3,5-di-2-pyridyl-4*H*-1,2,4-triazol;  
 $HL4$  – 1,3-difenylpropán-1,3-diól;  
 $Pr_3NH^+$  – tripropylamóniový kation;  
 $Bnz^-$  – benzoátový anión;  
 $HBnz$  – kyselina benzoová;  
 $ace$  – acetón;

Et<sub>2</sub>O – dietyléter;

Pr<sub>3</sub>N – tripropylamín;

$\nu$  – válenčná vibrácia

ac<sup>-</sup> – octanový anión;

dmf – *N,N*-dimetylformamid;

O<sub>F</sub> – atóm kyslíka fenoxi skupiny;

O<sub>Hy</sub> – atóm kyslíka hydroxy skupiny;

O<sub>Ka</sub> – atóm kyslíka karboxylovej skupiny;

$\Sigma$  – parameter uhlovej distorzie od ideálneho oktaédra;

$d$  – vzdialenosť;

$M_{\text{mol}}$  – mólová magnetizácia;

$N_A$  – Avogadrova konštanta,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;

$\tau$  – Addisonov parameter;

$D'_i, D_{\text{lok}}$  – lokálny parameter axiálneho štiepenia v nulovom poli;

$E'_i, E_{\text{lok}}$  – lokálny parameter axiálneho štiepenia v nulovom poli;

$S_{\text{eff}}$  – efektívny spin;

$g_{\text{eff},x}$  – efektívny  $g$ -faktor v smere osi  $x$  súradnicovej sústavy;

$g_{\text{eff},y}$  – efektívny  $g$ -faktor v smere osi  $y$  súradnicovej sústavy;

$g_{\text{eff},z}$  – efektívny  $g$ -faktor v smere osi  $z$  súradnicovej sústavy;

$f$  – frekvencia striedavého magnetického poľa;

$\tau_0$  – relaxačný čas;

$k$  – Boltzmanová konštanta,  $k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ;

$B$  – magnetická indukcia;

T – tesla;

O<sub>K</sub> – atóm kyslíka ketoenolátového ligandu;

O<sub>M</sub> – atóm kyslíka metoxy skupiny;

N<sub>Im</sub> – atóm kyslíka imino skupiny;

O<sub>S</sub> – atóm kyslíka molekuly rozpúšťadla;

$g_J$  –  $g$ -faktor systému popísaného celkovým momentom hybnosti  $J$ ;

$E_{\text{dipolar}}$  – energia dipolárnej interakcie;

$\mu_0$  – permeabilita vákua,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ ;

$\mu_i, \mu_j$  – magnetický moment  $i$ -tého a  $j$ -tého atómu;

$r$  – vzdialenosť medzi  $i$ -tým a  $j$ -tým atómom;

$\theta$  – uhol medzi smerom magnetického momentu a spojnicou medzi centrálnymi atómami;

$J_{\text{ex}}$  – výmenná interakcia;

$E$  – energia stavu;

$\alpha$  – uhol medzi ľahkou osou  $g$ -tenzora základného a excitovaného stavu.

## 9 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- 1 (a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 385; (b) D. Luneau, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 123; (c) S. J. Blundell, F. L. Pratt, *J. Phys. Condens. Mat.* 16 (2004) 771; (d) S. J. Blundell, *Contemp. Phys.* 48 (2007) 275.
- 2 (a) V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* 178 (1998) 1533; (b) T. Inami, M. Nishiyama, S. Maegawa, Y. Oka, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 12181; (c) Z. He, Z. M. Wang, S. Gao, C. H. Yan, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6694; (d) C. M. Liu, D. Q. Zhang, D.-B. Zhu, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4980; (e) Y. M. Li, C. Y. Xiao, X. D. Zhang, Y. Q. Xu, H. J. Lun, J. Y. Niu, *CrystEngComm* 15 (2013) 7756; (f) J. López-Cabrelles, M. Giménez-Marqués, G. Mínguez Espallargas, E. Coronado, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 10490; (g) M. Jurić, D. Pajić, D. Žilić, B. Rakvin, K. Molčanov, J. Popović, *Dalton Trans.* 44 (2015) 20626.
- 3 J. S. Miller, A. J. Epstein, *Mrs. Bull.* (2000) 21.
- 4 (a) R. A. Layfield, *Organometallics* 33 (2014) 1084. (b) C. J. Milios, R. E. P. Winpenny, *Molecular nanomagnets and related phenomena*, 164 (2015) 1; (c) S. Goswami, A. K. Mondal, S. Konar, *Inorg. Chem. Front.* 2 (2015) 687; (d) C. Papatrifiantafyllopoulou, E. E. Moushi, G. Christou, A. Tasiopoulos, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1597.
- 5 (a) R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2691; (b) H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1081; (c) C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta, *Molecular nanomagnets and related phenomena*, 164 (2015) 143. (d) S. Dhers, H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 296 (2015) 24.
- 6 D. Stepanenko, M. Trif, D. Loss, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 3740.
- 7 L. Bogani, *Molecular nanomagnets and related phenomena*, 164 (2015) 331.
- 8 (a) M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 888; (b) M. Affronte, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1731.
- 9 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nat.* 365 (1993) 141.
- 10 G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bond.* 122 (2006) 1.
- 11 (a) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A. L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6645; (b) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer, P. Braunstein, *Dalton Trans.* 42 (2013) 5013; (c) A.

- Ghisolfi, K. Y. Monakhov, R. Pattacini, P. Braunstein, X. López, C. de Graaf, M. Speldrich, J. van Leusen, H. Schilder, P. Kögerler, *Dalton Trans.* 43 (2014) 7847.
- 12 (a) A. Bell, G. Aromí, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 22 (2005) 2808; (b) S. Y. Chen, C. C. Beedle, P. R. Gan, G. H. Lee, S. Hill, E. C. Yang, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4448; (c) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, P. Rosa, A. L. Barra, P. Braunstein, *Chempluschem* 80 (2015) 1312; (d) R. Modak, Y. Sikdar, A. E. Thuijs, G. Christou, S. Goswami, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10192.
- 13 L. K. Thompson, L. N. Dawe, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 13.
- 14 (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 24 (2001) 2666; (b) M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4203; (c) S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, A. G. DiPasquale, N. S. Dalal, A. L. Rheingold, E. Del Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9569.
- 15 (a) M. Hołyńska, N. Frank, C. Pichon, I. R. Jeon, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 7317; (b) D. P. Giannopoulos, A. Thuijs, W. Wernsdorfer, M. Pilkington, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chem. Commun.* 50 (2014) 779; (c) A. E. Thuijs, P. King, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 9127; (d) S. Chorazy, A. Hoczek, M. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, R. Podgajny, *CrystEngComm* 18 (2016) 1495.
- 16 (a) E. K. Brechin, M. Soler, G. Christou, M. Helliwell, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, *Chem. Commun.* 11 (2003) 1276; (b) D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 897.
- 17 (a) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2328; (b) S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6655.
- 18 (a) P. Zhang, Y. N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1728; (b) J. Liu, Y. C. Chen, J. L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J. H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X. M. Chen, M. L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5441.
- 19 (a) K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda, M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2124; (b) M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, H. Nojiri, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 5732; (c) X.-C. Huang, V. Vieru, L. F. Chibotaru, W.

- Wernsdorfer, S.-D. Jiang, X.-Y. Wang, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10373. (d) K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4329.
- 20 (a) S. Ghosh, S. Datta, L. Friend, S. Cardona-Serra, A. Gaita-Arino, E. Coronado, S. Hill, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13697; (b) J. Zhang, H. Zhang, Y. Chen, X. Zhang, Y. Li, W. Liu, Y. Dong, *Dalton Trans.* 45 (2016) 16463.
- 21 (a) M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3467; (b) M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13640.
- 22 (a) H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 276 (2014) 1; (b) K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 74.
- 23 (a) S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7010; (b) M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 177; (c) J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* 7 (2016) 2470.
- 24 (a) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 289–290 (2015) 379; (b) G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2135; (c) I. Nemeč, R. Herchel, I. Svoboda, R. Boča, Z. Trávníček, *Dalton Trans.* 44 (2015) 9551.
- 25 (a) K. Liu, X. Zhang, X. Meng, W. Shi, P. Cheng, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2423; (b) C. C. Reviews, P. Laboratoire, J. S. French, N. Centre, S. Resea, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2015) 346.
- 26 (a) R. Boča *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004), 757–815; (b) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, 2006; (c) R. Boča, *Magnetické a elektrické vlastnosti látok*, Nakladateľstvo STU, Bratislava, 2010; (d) R. Boča, *A Handbook of Magnetochemical Formulae*, Elsevier, London, 2012; (e) C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015;
- 27 I. Nemeč, R. Herchel, M. Kern, P. Neugebauer, J. van Slageren, Z. Trávníček, *Mater.* (2017)
- 28 (a) J. Miklovič, D. Valigura, R. Boča, J. Titiš, *Dalton Trans.* 44 (2015) 12484; (b) G. A. Craig, J. J. Marbey, S. Hill, O. Roubeau, S. Parsons, M. Murrie, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 13; (c) P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, *Dalton Trans.* 45 (2016) 15114.

- 29 (a) J. H. Song, K. S. Lim, D. W. Ryu, S. W. Yoon, B. J. Suh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7936; (b) Z. Puterová-Tokárová, V. Mrázová, J. Kožíšek, J. Valentová, B. Vranovičová, R. Boča, *Polyhedron* 70 (2014) 52; (c) S. Sasmal, S. Roy, L. Carrella, A. Jana, E. Rentschler, S. Mohanta, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2015) 680.
- 30 (a) M. A. Halcrow, J. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4167; (b) J. M. Clemente-Juan, B. Donnadieu, J. Tuchagues, R. V. May, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5515; (c) A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8141; (d) S. Karmakar, S. Khanra, *CrystEngComm* 16 (2014) 2371; (e) P. S. Perlepes, A. A. Athanasopoulou, K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes, T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.* 43 (2014) 16605.
- 31 (a) D. Collison, V. S. Oganessian, S. Piligkos, A. J. Thomson, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1168; (b) M. Nakano, H. Oshio, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3239.
- 32 (a) Y.-Z. Zhang, W. Wernsdorfer, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* 31 (2006) 3302; (b) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1986; (c) G. P. Guedes, S. Soriano, N. M. Comerlato, N. L. Speziali, M. A. Novak, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Commun.* 37 (2013) 101; (d) V. Tangoulis, M. Skarlis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. Dendrinou-Samara, *Eur. J. Inorg. Chem.* 16 (2014) 2678.
- 33 (a) S. T. Ochsenbein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5133; (b) G. Aromí, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.* 41 (2005) 5038; (c) A. Pons-Balagué, N. Ioanidis, W. Wernsdorfer, A. Yamaguchi, E. C. Sañudo, *Dalton Trans.* 40 (2011) 11765; (d) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, P. Rosa, A. L. Barra, P. Braunstein, *Chempluschem* 80 (2015) 1312.
- 34 (a) E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* 22 (2003) 1727; (b) M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, É. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* 11 (2004) 2219; (c) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie, *Dalton Trans.* 45 (2008) 6409; (d) C. C. Beedle, J. J. Henderson, P. C. Ho, T. Sayles, M. Nakano, J. R. O'Brien, K. J. Heroux, E. Del Barco, M. B. Maple, D. N.

- Hendrickson, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5780; (e) S.-S. Qian, Y. Zhao, M.-M. Zhen, C.-L. Zhang, Z.-L. You, H.-L. Zhu, *Transit. Met. Chem.* (2012), 63.
- 35 (a) S. Banerjee, M. Nandy, S. Sen, S. Mandal, G. M. Rosair, A. M. Z. Slawin, C. J. Gómez García, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidolin, S. Mitra, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1652; (b) S. Liu, S. Wang, F. Cao, H. Fu, D. Li, J. Dou, *RSC Adv.* 2 (2012) 1310.
- 36 (a) E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, L. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairdand, G. Christou, *J. App. Phys.* 91 (2002) 7382; (b) A. Scheurer, A. M. Ako, R. W. Saalfrank, F. W. Heinemann, F. Hampel, K. Petukhov, K. Gieb, M. Stocker, P. Müller, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 4784; (c) S. H. Zhang, Y. D. Zhang, H. H. Zou, J. J. Guo, H. P. Li, Y. Song, H. Liang, *Inorg. Chim. Acta*, 396 (2013) 119; (d) F. J. Klinke, A. Das, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 2976.
- 37 K. Isele, F. Gigon, A. F. Williams, G. Bernardinelli, P. Franz, S. Decurtins, *Dalton Trans.* 36 (2007) 332.
- 38 (a) K. G. Alley, R. Bircher, H. U. Güdel, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. F. Abrahams, C. Boskovic, *Polyhedron* 26 (2007) 369; (b) G. P. Guedes, S. Soriano, N. M. Comerlato, N. L. Speziali, P. M. Lahti, M. A. Novak, M. G. F. Vaz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 34 (2012) 5642; (c) W.-B. Shi, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Polyhedron*, 99 (2015) 252.
- 39 (a) G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, O. Roubeau, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* 32 (2003) 4466; (b) S.-H. Zhang, L.-F. Ma, H.-H. Zou, Y. G. Wang, H. Liang, M. H. Zeng, *Dalton Trans.* 40 (2011) 11402; (c) S.-H. Zhang, R.-X. Zhao, G. Li, H.-Y. Zhang, C.-L. Zhang, G. Muller, *RSC Adv.* 4 (2014) 54837; (d) Y.-Z. Gao, Y.-A. Zhang, J. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 54 (2015) 85.
- 40 F. Habib, C. Cook, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chim. Acta* 380 (2012) 378.
- 41 J.-P. Zhao, R. Zhao, Q. Yang, B.-W. Hu, F.-C. Liu, X.-H. Bu, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14509.
- 42 (a) G. A. Seisenbaeva, M. Kritikos, V. G. Kessler, *Polyhedron* 22 (2003) 2581; (b) S. G. Telfer, R. Kuroda, J. Lefebvre, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4592; (c) H.-H. Chen, J. Yang, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, *CrystEngComm* 15 (2013) 5168; (d) X. Zhang, J. Li, S. Liu, M. Luo, W. Xu, F. Luo, *CrystEngComm* 16 (2014) 2570; (e) T. Nakajima, K. Seto, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, T. Tanase, M. Mikuriya, H. Sakiyama, *Eur. J. Inorg. Chem.* 29 (2014) 5021.



- 43 (a) G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1567; (b) A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca, R. Ballesteros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3796; (c) M. M. Hänninen, J. Väliavaara, J. Cano, R. Sillanpää, E. Colacio, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2016) 1192.
- 44 (a) W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* 111 (2011) 688; (b) N. N. Adarsh, P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3039; (c) M. Du, C. P. Li, C. Sen Liu, S. M. Fang, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1282; (d) C. Pettinari, A. Tabacaru, S. Galli, *Coord. Chem. Rev.* 307 (2016) 1.
- 45 (a) Y. Y. Zhu, M. S. Zhu, T. T. Yin, Y. S. Meng, Z. Q. Wu, Y. Q. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3716; (b) D. Shao, L. Shi, S.-L. Zhang, X.-H. Zhao, D.-Q. Wu, X.-Q. Wei, X.-Y. Wang, *CrystEngComm* 18 (2016) 4150; (c) A. K. Mondal, S. Khatua, K. Tomar, S. Konar, *Eur. J. Inorg. Chem.* 22 (2016) 3545; (d) L. Sun, S. Zhang, S. Chen, B. Yin, Y. Sun, Z. Wang, Z. Ouyang, J. Ren, W. Wang, Q. Wei, G. Xie, S. Gao, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 7798; (e) G. Brunet, D. A. Safin, J. Jover, E. Ruiz, M. Murugesu, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 835; (f) A. Rodríguez-Diéguez, S. Pérez-Yáñez, L. Ruiz-Rubio, J. M. Seco, J. Cepeda, *CrystEngComm* 19 (2017) 2229.
- 46 (a) J. Palion-Gazda, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* 44 (2015) 2989; (b) A. Świtlicka-Olszewska, J. Palion-Gazda, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10181; (c) Y.-L. Wang, L. Chen, C.-M. Liu, Z.-Y. Du, L.-L. Chen, Q.-Y. Liu, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7768; (d) J. Vallejo, F. R. Fortea-Pérez, E. Pardo, S. Benmansour, I. Castro, J. Krzystek, D. Armentano, J. Cano, *Chem. Sci.* 7 (2016) 2286.
- 47 X. Liu, L. Sun, H. Zhou, P. Cen, X. Jin, G. Xie, S. Chen, Q. Hu, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 8884.
- 48 (a) A. E. Ion, S. Nica, A. M. Madalan, S. Shova, J. Vallejo, M. Julve, F. Lloret, M. Andruh, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 16; (b) Y. L. Wang, L. Chen, C. M. Liu, Y. Q. Zhang, S. G. Yin, Q. Y. Liu, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 11362.
- 49 H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 276 (2014) 1.
- 50 (a) F. Aquilante, *J. Comput. Chem.* 31 (2010) 224; (b) D. Aravena, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 13770; (c) N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten, K. S. Murray, *Chem. Sci.* 4 (2013) 1719.

- 51 (a) J. Rinehart, J. Long, *Chem. Sci.* 2 (2011) 2078; (b) J. J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Palií, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12565.
- 52 (a) M. Gonidec, I. Krivokapic, J. Vidal-Gancedo, E. S. Davies, J. McMaster, S. M. Gorun, J. Veciana, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 4464; (b) N. Giménez-Agulló, C. S. Depiñón, L. Adriaenssens, M. Filibian, M. Martínez-Belmonte, E. C. Escudero-Adán, P. Carretta, P. Ballester, J. R. Galán-Mascarós, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 12817.
- 53 N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1.
- 54 Y. Guo, G. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11948.
- 55 (a) P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 9489; (b) I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6352; (c) P.-H. Guo, J.-L. Liu, Z.-M. Zhang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J.-D. Leng, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 1233.
- 56 (a) P.-H. Lin, W.-B. Sun, M.-F. Yu, G.-M. Li, P.-F. Yan, M. Murugesu, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10993; (b) P.-H. Lin, W.-B. Sun, Y.-M. Tian, P.-F. Yan, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Dalton Trans.* 41 (2012) 12349.
- 57 (a) Y. N. Guo, X. H. Chen, S. Xue, J. Tang, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9705; (b) W. Wang, W. Qiao, H. Zhang, S. Wang, Y. Nie, H. Chen, Z. Liu, H. Gao, J. Cui, B. Zhao, *Dalton Trans.* 45 (2016) 8182.
- 58 S. Mukherjee, J. Lu, G. Velmurugan, S. Singh, G. Rajaraman, J. Tang, S. K. Ghosh, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 11283.
- 59 W. M. Wang, H. X. Zhang, S. Y. Wang, H. Y. Shen, H. L. Gao, J. Z. Cui, B. Zhao, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 10610.
- 60 F. Habib, G. Brunet, V. Vieru, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13242.
- 61 G. Sheldrick, *Acta Cryst. C.* 71 (2015) 3.
- 62 M. Llunell, D. Casanova, J. Cicera, P. Alemany, S. Alvarez, SHAPE, verzia 2.1, Barcelona, Španielsko, 2013.
- 63 T. Tunc, M. Sari, M. Sadikoglu, O. Büyükgüngör, *J. Chem. Crystallogr.* 39 (2009) 672.
- 64 J. van Konigsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.* 233 (2004) 259.

- 65 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanrijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 7 (1984) 1349.
- 66 (a) M. Idešicová, R. Boča, *Inorg. Chim. Acta* 408 (2013) 162; (b) I. Nemeč, H. Liu, R. Herchel, X. Zhang, Z. Trávníček, *Synth. Met.* 215 (2016) 158; (c) C. Rajnák, J. Titiš, J. Miklovič, G. E. Kostakis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Polyhedron*, 126 (2017) 174; (d) C. Rajnák, J. Titiš, J. Moncol, F. Renz, R. Boča, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 1520.
- 67 (a) P.-H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8848; (b) F. Gao, Y.-Y. Li, C.-M. Liu, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11043; (c) J. Zhu, H.-F. Song, P.-F. Yan, G.-F. Hou, G.-M. Li, *CrystEngComm*, 15 (2013) 1747; (d) H. Wang, C. Liu, T. Liu, S. Zeng, W. Cao, O. Ma, C. Duan, J. Dou, J. Jiang, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 15355; (e) A.-J. Hutchings, F. Habib, R. J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 2102; (f) E. Moreno Pineda, N. F. Chilton, R. Marx, M. Dorfel, D. O. Sells, P. Neugebauer, S.-D. Jiang, D. Colison, J. van Slageren, E. J. C. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5243; (g) F. Gao, X.-M. Zhang, L. Cui, K. Deng, Q.-D. Zeng, J.-L. Zuo, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5928.
- 68 (a) L. Zou, L. Zhao, P. Chen, Y.-N. Guo, Y.-H. Li, J. Tang, *Dalton Trans.* 41 (2012) 2966; (b) N. C. Anastasiadis, D. A. Kalofolias, A. Philippidis, S. Tzani, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. J. Milios, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* 44 (2015) 10200.
- 69 (a) P. Zhang, L. Zhang, S.-Y. Lin, S. Xue, J. Tang, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 4587; (b) F. Yang, Q. Zhou, G. Zeng, G. Li, L. Gao, Z. Shi, S. Feng, *Dalton Trans.* 43 (2014) 1238.

## 10 SPOLUPODIEL AUTORA NA PRÁCI

Na tomto mieste chcem prehlásiť, že môj príspevok v prezentovanej práci je nasledovný:

- vyhľadávanie a spracovávanie literatúry v kryštalografickej databáze a ďalších dostupných zdrojoch;
- syntéza prezentovaných zlúčenín;
- príprava vzoriek niektorých látok a ich zmeranie na magnetometri MPMS XL-7 a prístroji na meranie fyzikálnych vlastností PPMS Dynacool;
- interpretácia výsledkov z infračervenej spektroskopie;
- vyhodnotenie a analýza dc dát s použitím spinového Hamiltoniánu pre komplexy  $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $J$ -model) a  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ;
- vyhodnotenie a zjednodušená analýza ac dát niektorých komplexov  $\text{Co}^{\text{II}}$  a komplexy  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .

## 11 ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ A KONFERENČNÝCH PRÍSPEVKOV

### Publikácie k téme dizertačnej práce:

- Herchel, R., Nemeč, I., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology, *Dalton Trans.* 45 (2016) 18622.
- **Machata, M.**, Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., An octanuclear Schiff-base complex with a Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub> core: structure, magnetism and DFT calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 25821.
- Nemeč, I., Herchel, R., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an M<sub>4</sub>O<sub>6</sub> defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue, *New J. Chem.* 41 (2017) 11258.

### Publikácie nad rámec dizertačnej práce:

- Herchel, R., Nemeč, I., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Experimental and Theoretical Investigations of Magnetic Exchange Pathways in Structurally Diverse Iron(III) Schiff-Base Complexes, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 8625.

### Konferenčné príspevky súvisiace s témou dizertačnej práce:

- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Tetranuclear cubane-like and defective dicubane-like Ni(II) complexes, *4th Annual Conference RCPTM*, Svratka, Česká republika, 13. – 14.10.2014.
- Poster: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Dinuclear lanthanide(III) Schiff base complexes as candidates for single-molecule magnets, *XIX<sup>th</sup> International School on Coordination Chemistry*, Karpacz, Poľsko, 1. – 5.12.2014.
- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., Štvorjadrové komplexy Ni(II) s motívom kubánového a neúplného dikubánového jadra, *67. Zjazd chemikov*, Horný Smokovec, Slovenská republika, 7. – 11.9.2015.

### Ďalšie konferenčné príspevky:

- Prezentácia: Machata, M., Nemeč, I., Herchel, R., Marx, R., van Slageren, J., Trávníček, Z., Magnetizmus jednojadrových Mn(III) komplexov Schiffových báz, 67. Zjazd chemikov, Praha, Česká republika, 4. – 7.9.2016.

### Zahraničná stáž:

- 8/2015, 1/2016, 7–8/2016, Štuttgart, Nemecko, skupina prof. Jorisa van Slagerena, Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart.

### Vedľajšie aktivity doktorského štúdia:

Príprava vzoriek a meranie na prístroji PPMS Dynacool a MPMS XL-7 SQUID magnetometri.

### Zapojenie do projektov:

- NPU I, LO1305 *Rozvoj centra pokročilých technológií a materiáľů*. Výskumný program 3: *Biologicky aktivní sloučeniny a molekulární magnety na bázi komplexů přechodných kovů v interakci s nanokrystalickými magnetickými nosiči*, 1.10.2014 – 30.9.2019, **člen riešiteľského kolektívu, pozícia Junior researcher.**
- EU EFPRR OP VaVpI, CZ.1.05/2.1.00/03.0058 *Regionální centrum pokročilých technologií a materiáľů*. Výskumný program 3: *Biologicky aktivní sloučeniny a molekulární magnety na bázi komplexů přechodných kovů v interakci s nanokrystalickými magnetickými nosiči*, 1.10.2010 – 30.9.2014, **člen riešiteľského kolektívu, pozícia Junior researcher.**
- DAAD/MŠMT 7AMB15DE002 *Magnetická anizotropie – klíč k tajemství jedno-molekulových magnetů*, 1.2.2015 – 31.12.2016, **člen riešiteľského kolektívu.**
- Projekty Studentské grantové soutěže na UP, **člen riešiteľského kolektívu:**

- PrF\_2017\_018, *Komplexy přechodných kovů pro materiálový a medicínský výzkum*, 1.3.2017 – 28.2.2018.
- PrF\_2016\_007, *Koordinální sloučeniny se zajímavou biologickou aktivitou nebo magnetickými vlastnostmi*, 1.3.2016 – 28.2.2017.
- PrF\_2015\_019, *Protinádorové, protizánětlivé a magneticky zajímavé komplexy přechodných kovů*, 1.3.2015 – 29.2.2016.
- PrF\_2014\_009, *Medicinálně využitelné komplexní sloučeniny a magneticky zajímavé komplexy*, 1.3.2014 – 28.2.2015.
- PrF\_2013\_015, *Studium koordinačních sloučenin s medicíně využitelnými a magneticky zajímavými vlastnostmi*, 1.3.2013 – 28.2.2014.

## 12 PRÍLOHY

### Príloha 1:

**Machata, M.**, Nemeč, I., Herchel, R., Trávníček, Z., An octanuclear Schiff-base complex with a  $\text{Ni}_6$  core: structure, magnetism and DFT calculations, *RSC Adv.* 7 (2017) 25821.

### Príloha 2:

Nemeč, I., Herchel, R., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an  $\text{M}_4\text{O}_6$  defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue, *New J. Chem.* 41 (2017) 11258.

### Príloha 3:

Herchel, R., Nemeč, I., **Machata, M.**, Trávníček, Z., Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first  $\text{Ni}_4$  single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology, *Dalton Trans.* 45 (2016) 18622.



## **Príloha 1**



Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 25821

# An octanuclear Schiff-base complex with a $\text{Na}_2\text{Ni}_6$ core: structure, magnetism and DFT calculations†

Marek Machata, Ivan Nemeč,  Radovan Herchel  and Zdeněk Trávníček \*

The octanuclear  $\text{Na}_2\text{Ni}_6$  complex  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})] \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**1**), where  $\text{Pr}_3\text{NH}^+$  = the tripropylammonium cation,  $\text{H}_2\text{L} = 2-[(E)-(2\text{-hydroxybenzylidene})\text{amino}]\text{phenol}$ ,  $\text{HBza} = \text{benzoic acid}$  and  $\text{ace} = \text{acetone}$ , was synthesized and characterized by the elemental analysis, FTIR spectroscopy, single crystal X-ray diffraction analysis, magnetic measurements and DFT calculations. All six  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms are hexacoordinate with the  $\{\text{NiO}_6\}$  or  $\{\text{NiNO}_5\}$  chromophores forming two defective dicubane cores. The static magnetic data were fitted to the simplified spin Hamiltonian model which resulted in averaged ferromagnetic and antiferromagnetic exchange parameters  $J = +5.3 \text{ cm}^{-1}$ , and  $J = -9.2 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, confirming the predominant role of the antiferromagnetic coupling in **1**. The broken symmetry DFT method with various functionals (B3LYP, PBE0, TPPSh and CAM-B3LYP) was used to dissect information about magnetic coupling. As a result, the isotropic exchange parameters ( $J_{\text{ab}}$ ) derived by the PBE0 or B3LYP functionals seem to be the best to match the experimental magnetic data.

Received 2nd February 2017  
 Accepted 2nd May 2017

DOI: 10.1039/c7ra01374d

rsc.li/rsc-advances

## Introduction

Since the discovery of the first single-molecule magnets (SMMs),<sup>1</sup> paramagnetic transition and inner transition metal complexes have been the subject of research interest in the field of molecular magnetism.<sup>2</sup> In order to obtain SMMs, a non-zero spin ground state and non-negligible easy-axis magnetic anisotropy are required. Thus, two basic strategies, that can lead to the preparation of such compounds, can be recognized. The first approach is aimed at modulation of the magnetic anisotropy to favourable value and type (large, and axial, respectively) by careful choice of the ligands and symmetry of mononuclear complexes.<sup>3,4</sup> In the recent works a very large single ion magnetic anisotropy of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms was observed, nevertheless, the slow relaxation of magnetization in mononuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complexes is still observed only very rarely.<sup>5</sup> The second strategy is aimed at preparation of the polynuclear complexes with well-separated and large ground spin state.<sup>6</sup> Potential drawbacks of the latter strategy arise from predominant antiferromagnetic coupling<sup>7</sup> and/or decrease of magnetic anisotropy due to different orientations of the local atomic D-tensors.<sup>2d,8,9</sup> Thus, up to now, only a few homometallic and polynuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  SMMs have been reported.<sup>7,10,11</sup> Nevertheless, the research in the field of high-nuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complexes has brought the compounds with various structures such as

wheels,<sup>12</sup> grids,<sup>13</sup> cages<sup>11b,14</sup> or cubanes.<sup>7,11c-g,15</sup> Interestingly, the majority of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  SMMs were reported for the cubanes.<sup>7,11c-g</sup> This might be attributed to the orthogonality of magnetic orbitals in such compounds as the bonding angles between the bridged metal centers are close to  $90^\circ$  favouring thus ferromagnetic coupling.<sup>16</sup>

In our previous work<sup>9</sup> we have reported on the crystal structure and magnetic properties of two new tetranuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  compounds:  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  and  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{ac})_2]$ , where  $\text{Pr}_3\text{NH}^+$  = the tripropylammonium cation,  $\text{H}_2\text{L} = 2-[(E)-(2\text{-hydroxybenzylidene})\text{amino}]\text{phenol}$  and  $\text{Hac} = \text{acetic acid}$ . We have shown that the used reaction solvent (*i.e.*  $\text{CH}_3\text{OH}$  and/or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in this case) strongly influence composition and topology of the polynuclear clusters despite using the same reactants and their ratios. Also, the magnetic properties of the above mentioned compounds differ significantly and  $(\text{Pr}_3\text{-NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{ac})_2]$  exhibits a field-induced slow relaxation of magnetization. Furthermore, it must be noted that also other previously reported  $3\text{d}$ ,<sup>17</sup>  $3\text{d-4f}^{18}$  or  $4\text{f}^{19}$  polynuclear compounds with the  $\text{H}_2\text{L}$  (and related) ligands exhibit interesting magnetic properties. With respect to the above mentioned facts and as a continuation of our ongoing study of polynuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  compounds, we report here on the synthesis, crystal structure and magnetic properties of the octanuclear cubane-based complex of the formula  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})] \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**1**), where  $\text{HBza} = \text{benzoic acid}$ ,  $\text{ace} = \text{acetone}$ . The evaluation of magnetic properties was supported by thorough theoretical investigations utilizing a broken-symmetry DFT method with the B3LYP, PBE0, TPPSh and CAM-B3LYP functionals.

Department of Inorganic Chemistry, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic. E-mail: zdenek.travnicek@upol.cz

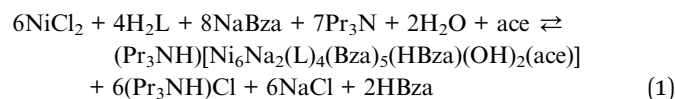
† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1530435. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7ra01374d



## Results and discussion

### Synthesis and crystal structure

Compound **1** (Fig. 1) was prepared by one-pot synthesis using  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the Schiff base ligand  $\text{H}_2\text{L}$  in the presence of sodium benzoate and  $\text{Pr}_3\text{N}$  as bases (molar ratios: 1.5 : 1.3 : 2), and acetone as the reaction solvent, see the eqn (1). Note: the molar ratios of the reactants mentioned above differ from those given in the eqn (1). This may be associated with the fact that the organic reactants behave as weak acids or bases which influences the chemical equilibria in solution during the reaction.



The complex **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  and comprises the  $\text{Pr}_3\text{NH}^+$  cation, octanuclear complex anion  $[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})]^-$  and co-crystallized  $\text{Et}_2\text{O}$  molecule. Basic crystal data, structure refinement parameters, and selected bond lengths and angles are listed in Tables S1, S2, and Fig. S1 (in ESI<sup>†</sup>), respectively. The complex anion (Fig. 1) is composed of six  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms, two  $\text{Na}^+$  atoms, four deprotonated  $\text{L}^{2-}$  ligands, two  $\mu^3\text{-OH}^-$  and five  $\text{Bza}^-$  anionic ligands, one  $\text{HBza}$  and acetone ( $\text{ace}$ ) coordinated molecules. All the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms are incorporated in two defective dicubane cores mutually connected by one face with the bridging (vertex) phenolate oxygen atoms ( $\text{O}_{\text{Ph}}$ ) and the hydroxo ligands ( $\text{O}_{\text{Hy}}$ ). The remaining coordination sites are occupied by the oxygen atoms originating from the carboxylate ligands ( $\text{O}_{\text{Ca}}$ ), which adopt various bridging modes ( $2 \times \eta^2:\eta^1:\mu^2$ ,  $1 \times \eta^1:\eta^1:\mu^2$ ,  $2 \times$

$\eta^1:\eta^2:\mu^3$  and  $1 \times \eta^1$ , Fig. 1 and 2), and one acetone molecule. All the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms are hexacoordinate, but they differ in the composition of their coordination polyhedra:  $\{\text{NiO}_6\}$  for the Ni4 and Ni6 atoms,  $\{\text{NiNO}_5\}$  for the remaining ones (Fig. 1).

Furthermore, another difference between the Ni central atoms is observed. The coordination polyhedra of the Ni1 and Ni5 atoms are less angularly distorted (as defined by the parameter  $\Sigma$ ,<sup>20</sup> 63.47° and 77.80°) than the remaining ones (96.8–119.4°). The bonding distances (in Å) within the coordination polyhedra of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms vary in the range of 1.98–2.19 for the Ni–O and 1.99–2.03 for Ni–N bonds.

The  $\text{Na}^+$  atoms are hexacoordinate, coordinated solely by the oxygen atoms with the bond distances (in Å) ranging from 2.26 to 3.04. The  $\text{O}_{\text{Ph}}$  atoms are not equivalent from the view of their bridging functions and the asymmetry of  $\text{L}^{2-}$ , which implies the aforementioned non-equivalency, as was discussed previously.<sup>18</sup> In **1**, the  $\text{O}_{\text{Ph}}$  atoms originating from the aldehydic part of the ligand  $\text{L}^{2-}$  adopt  $\mu$  bridging mode while the aminophenolic  $\text{O}_{\text{Ph}}$  atoms bridges three  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms ( $\mu^3$ , Fig. 1 and 2). These atoms connect defective dicubane cores with  $\text{Na}^+$  atoms as well. Bond angles between the double oxo-bridged  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms (in °) are ranging from 90.7 to 94.9 (Ni1–O–Ni2, Ni1–O–Ni4, Ni2–O–Ni3, Ni3–O–Ni5, Ni5–O–Ni6) and from 99.0 to 105.0 (Ni1–O–Ni3, Ni2–O–Ni5, Ni2–O–Ni6, Ni3–O–Ni4). Furthermore, the Ni atoms are not bridged solely by the double oxo-bridging oxygen atoms. Between the Ni1 and Ni4, and Ni5 and Ni6 atoms the additional  $\eta^1:\eta^2:\mu^3$  bridging by the  $\text{Bza}^-$  ligands (involving also bond with adjacent sodium atom, Fig. 2) takes place (Fig. 1).

The molecular structure of the complex anion is stabilized by two rather strong intramolecular hydrogen bonds between two  $\mu^3\text{-OH}$  groups and one  $\text{O}_{\text{Ca}}$  atom (from *syn-anti* – benzoate

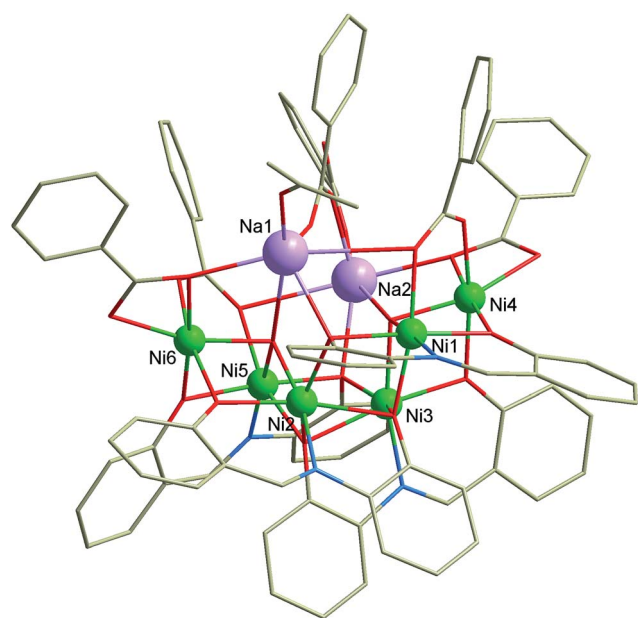


Fig. 1 Molecular structure of the complex anion  $[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})]^-$ . Color code: bright green (Ni), violet (Na), red (O), blue (N), grey (C). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

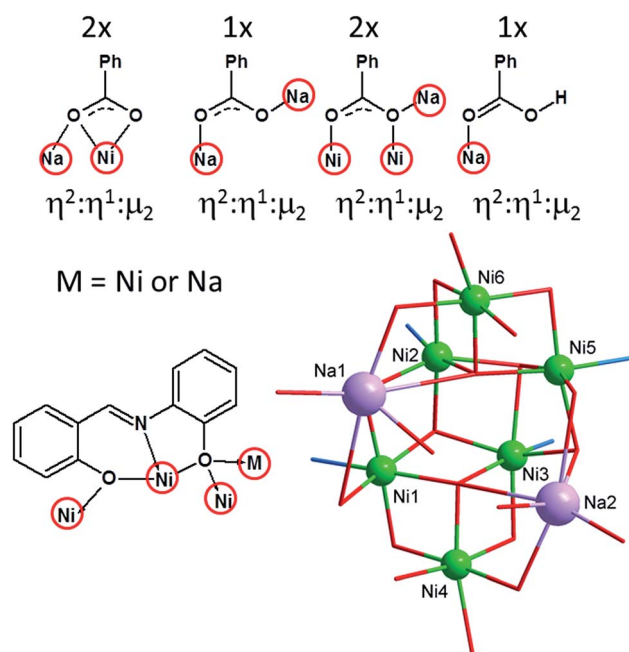


Fig. 2 View of the bridging abilities of the benzoate (up) and  $\text{H}_2\text{L}$  (down left) ligands, and simplified picture showing all the coordination polyhedrons and labelling of the metal atoms in **1** (down right).



ligand bridging two Na atoms) with  $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.863(6)$  and  $2.927(5)$  Å. The complexity of the molecular structure which was described above is not surprising in context of the bridging abilities of the  $\text{H}_2\text{L}$ -type ligands (Fig. 2). The reactions of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  salts with the  $\text{H}_2\text{L}$ -type ligands led previously to the preparation of cubane and defective dicubane  $\text{Ni}_4$  compounds,<sup>9,21</sup> tetra and hexanuclear  $\text{NaNi}_3$  and  $\text{NaNi}_5$  compounds,<sup>17b</sup> or even  $\text{Ni}_{20}$  compound with bowl topology.<sup>22</sup>

There are no significant intermolecular contacts between the adjacent complex anions in the crystal structure and the shortest distance between the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms (in Å) of the adjacent complex anions is 9.6342(11). The only significant intermolecular contact is the  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hydrogen bond between the tripropylammonium cation (donor) and the carboxylate group of the complex anion (acceptor) with the distance of 3.007(12) Å (Fig. S2 in ESI†).

### Magnetic studies and DFT calculations

Variable-temperature dc magnetic data (Fig. 3, left) measured from 1.9 to 300 K showed room temperature value of  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  equal to 7.55, which is consistent with six uncoupled  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms with  $g = 2.16$ . The effective magnetic moment remains constant down to approximately 75 K and on further cooling it drops to  $2.53 \mu_{\text{B}}$  at  $T = 1.9$  K. Such behaviour suggests presence of predominant antiferromagnetic coupling in **1**.

Variable-field dc data (Fig. 3, right) measured up to 5 T do not display saturation most probably because there are close-lying spin states with various molecular spins affected also by magnetic anisotropy. In order to interpret magnetic data for **1**, we postulated the following spin Hamiltonian

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - J_{13}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - J_{14}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4) - J_{23}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \\ & - J_{25}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_5) - J_{26}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_6) - J_{34}(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) - J_{35}(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5) \\ & - J_{56}(\mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) + \mu_{\text{B}} \sum_{i=1}^6 B \cdot g_i \cdot \mathbf{S}_i \end{aligned} \quad (2)$$

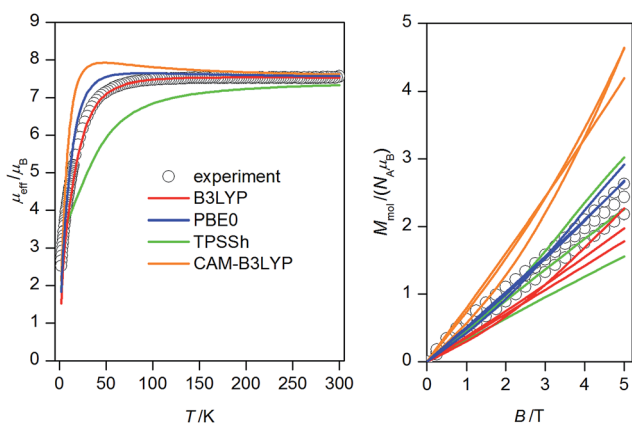


Fig. 3 Magnetic data for **1**: temperature dependence of the effective magnetic moment recorded under 0.1 T (left) and the isothermal magnetizations measured at 2, 5 and 10 K (right). Empty circles – experimental data, full lines – calculated data with  $J_{\text{ab}}$  parameters resulted from DFT calculations listed in Table 1 and  $g = 2.16$ .

where the isotropic exchange interactions  $J_{\text{ab}}$  among the adjacent nickel atoms bridged by the phenolato or hydroxido ligands were considered together with Zeeman term (Fig. 4). However, there are too many free parameters to simply fit the experimental magnetic data and there is no simple magneto-structural correlation available for this system, which could be used to reduce number of  $J_{\text{ab}}$ .

Therefore, we utilized Density Functional Theory (DFT) with the broken-symmetry approach to at least estimate values and nature of  $J_{\text{ab}}$  in **1** and eventually facilitate the analysis of the magnetic properties following our previous works on polynuclear compounds.<sup>23</sup> Herein, the ORCA computation package 3.0.3 was employed for all the calculations and polarized triple-zeta basis set def2-TZVP(-f) was used for all the atoms except for carbon and hydrogen atoms, for which def2-SVP basis set was used. The calculations were done for the molecular fragment  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})]$  of **1** (Fig. 5). The broken-symmetry spin states (BS) need to be calculated and their energies compared to the energy of the high spin state (HS) in order to compute  $J$ -parameters. Herein, the Ruiz's approach was employed to derive the following relationships

$$\begin{aligned} J_{12} &= (\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_{12})/6 \\ J_{13} &= (\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4 + \Delta_{12} - \Delta_{34})/6 \\ J_{14} &= (-\Delta_3 + \Delta_4 + \Delta_{34})/6 \\ J_{23} &= (-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_{34} - \Delta_{56})/6 \\ J_{25} &= (\Delta_5 - \Delta_6 + \Delta_{12} - \Delta_{34})/6 \\ J_{26} &= (-\Delta_5 + \Delta_6 + \Delta_{56})/6 \\ J_{34} &= (\Delta_3 + \Delta_4 - \Delta_{34})/6 \\ J_{35} &= (-\Delta_{12} + \Delta_{34} + \Delta_{56})/6 \\ J_{56} &= (\Delta_5 + \Delta_6 - \Delta_{56})/6 \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\Delta_i = \varepsilon_{\text{BS},i} - \varepsilon_{\text{HS}}$ . We have tested several DFT functionals, hybrid functionals B3LYP and PBE0, meta-hybrid functional TPSSh and also range-separated hybrid functional CAM-B3LYP.

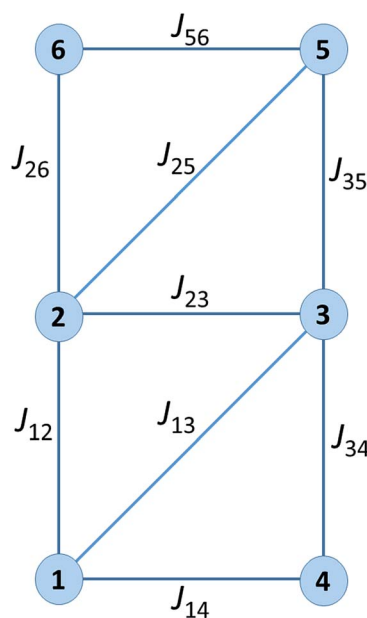


Fig. 4 Scheme of the magnetic coupling in **1**.



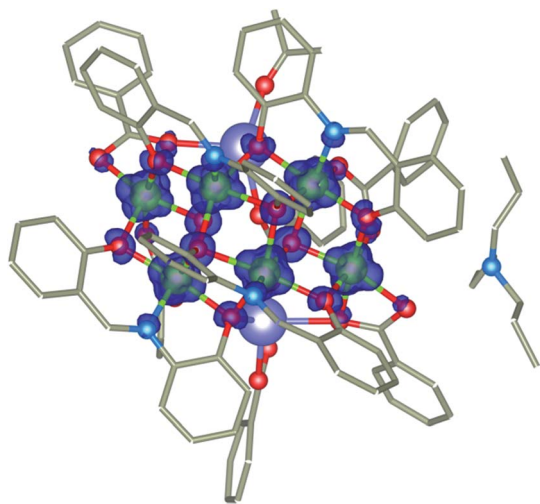


Fig. 5 The molecular fragment  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5-(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})]$  of **1** and B3LYP calculated spin isodensity surface for high spin state with the cutoff values of  $0.01 \text{ e a}_0^{-3}$ . Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The resulting  $J_{ab}$  parameters are listed in Table 1 for all the above mentioned functionals and the details for the B3LYP functional are listed in Table 2. It follows from Table 1 that all the functionals (B3LYP, PBE0, TPSSh and CAM-B3LYP)

Table 1 The comparison of the calculated isotropic exchange parameters  $J_{ab} (\text{cm}^{-1})$  for **1** using various DFT functionals

	B3LYP	PBE0	TPSSh	CAM-B3LYP
$J_{12}$	+10.5	+8.86	+9.63	+9.39
$J_{13}$	-6.72	-4.69	-13.2	-2.50
$J_{14}$	+16.9	+15.1	+14.7	+15.6
$J_{23}$	+13.8	+11.9	+13.3	+12.0
$J_{25}$	-12.4	-8.87	-20.7	-7.11
$J_{26}$	-14.2	-9.26	-25.9	-6.49
$J_{34}$	-14.1	-9.47	-25.0	-7.02
$J_{35}$	+7.48	+6.77	+4.64	+7.52
$J_{56}$	+16.0	+13.8	+14.8	+14.2

Table 2 B3LYP/def2-TZVP(-f)/def2-SVP calculated  $\langle S^2 \rangle$  values and relative energies of broken-symmetry (BS) spin states for  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})]$  of **1**<sup>a</sup>

Spin state	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta_i (\text{cm}^{-1})$
HS, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	42.02	0
BS1, $ \beta\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	22.02	62.030
BS2, $ \alpha\beta\alpha\alpha\alpha\rangle$	22.01	-6.932
BS3, $ \alpha\alpha\beta\alpha\alpha\rangle$	22.01	1.305
BS4, $ \alpha\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\rangle$	22.02	8.281
BS5, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\beta\alpha\rangle$	22.02	33.140
BS6, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta\rangle$	22.02	5.228
BS12, $ \beta\beta\alpha\alpha\alpha\rangle$	10.01	-7.901
BS34, $ \alpha\alpha\beta\beta\alpha\rangle$	10.02	94.419
BS56, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\beta\beta\rangle$	10.01	-57.427

<sup>a</sup>  $\Delta_i = \epsilon_{\text{BS},i} - \epsilon_{\text{HS}}$ .

provided consistent sets of  $J$ -parameters concerning their nature, concretely,  $J_{12}, J_{14}, J_{23}, J_{35}$  and  $J_{56}$  are all ferromagnetic, and the  $J_{13}, J_{25}, J_{26}$  and  $J_{34}$  are all antiferromagnetic.

Next, the obtained four sets of  $J$ 's values from each DFT functional were afterwards used to calculate magnetic properties of **1** with the spin Hamiltonian in the eqn (2). The calculated magnetic data are depicted in Fig. 3, from which we may conclude that PBE0 and B3LYP derived  $J$ -parameters delivered the best agreement with the experiment.

The CAM-B3LYP functional seems to slightly overestimate effect of the ferromagnetic exchanges, whereas TPSSh overestimates the effect of the antiferromagnetic exchanges. Furthermore, the attempt to find the magneto-structural correlations was done for PBE0-derived parameters as outlined in Fig. 6, where a linear equation of the form

$$J (\text{cm}^{-1}) = 196(30) - 1.99(31) \cdot \alpha \quad (4)$$

was found using the average Ni–O–Ni angles (calculated as average value of two Ni–O–Ni angles within the double oxo-bridged pair) as a parameter  $\alpha$  with the correlation coefficient  $R^2 = 83.3$ . The relationship predicts the borderline between the ferromagnetic and the antiferromagnetic exchange parameters to be at  $\alpha = 98.5^\circ$ . This is in a very good agreement with the magneto-structural correlations found for the  $\text{Ni}_4$  cubane compounds previously, in which the relationship between the experimentally-derived  $J$  value and Ni–O–Ni angle is also linear with  $\alpha \approx 99^\circ$ .<sup>9,16,24</sup>

Taking into the account that both PBE0 and B3LYP derived antiferromagnetic and ferromagnetic  $J$ -parameters are in more less narrow interval, the experimental magnetic data were analysed also with very simplified model using only two  $J$ -parameters, thus averaging the ferromagnetic exchanges ( $J_{\text{F}} = J_{12} = J_{14} = J_{23} = J_{35} = J_{56}$ ) and the antiferromagnetic exchanges ( $J_{\text{AF}} = J_{13} = J_{25} = J_{26} = J_{34}$ ). Under this assumption, good agreement with the experimental data was achieved for  $J_{\text{F}} = +5.3$

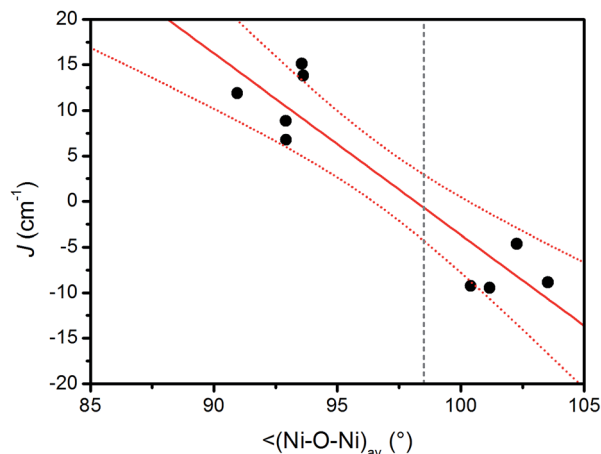


Fig. 6 A magneto-structural correlation,  $J$  vs.  $\alpha$ ,  $\alpha = \langle \text{Ni-O-Ni} \rangle_{\text{av}}$ , for the PBE0-calculated  $J$ -parameters. The confidence interval with 95% is shown (dotted lines). The grey dashed lined represents predicted borderline between the ferromagnetic and the antiferromagnetic exchange parameters.



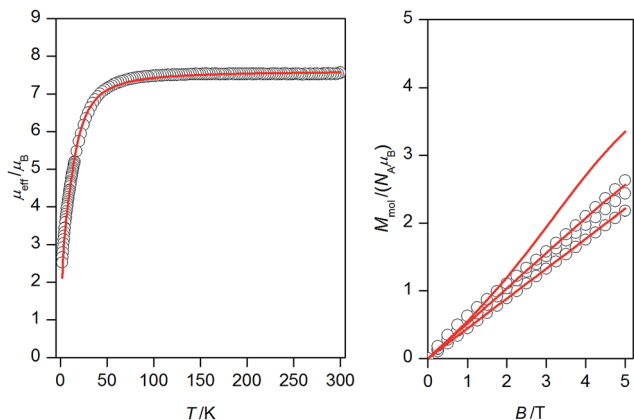


Fig. 7 Magnetic data for **1**: temperature dependence of the effective magnetic moment recorded under 0.1 T (left) and the isothermal magnetizations measured at 2, 5 and 10 K (right). Empty circles – experimental data, full lines – calculated data with  $J_F = +5.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{AF} = -9.2 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.20$ .

$\text{cm}^{-1}$  and  $J_{AF} = -9.2 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.20$  (Fig. 7). Both temperature and field dependent magnetic data are well described by this model, only calculated data for the isothermal magnetization at  $T = 2 \text{ K}$  are a bit higher than the experimental one, which can be due the simplicity of the model and also due to expected significant single-ion zero-field splitting for  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions in deformed octahedral coordination environment, which usually leads to lower saturation values of the isothermal magnetization.<sup>25</sup>

## Conclusions

In conclusion, we have prepared a heterobimetallic complex  $(\text{Pr}_3\text{NH})[\text{Na}_2\text{Ni}_6(\text{L})_4(\text{Bza})_5(\text{HBza})(\text{OH})_2(\text{ace})] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , (**1**). Its crystal structure revealed that the paramagnetic  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms are arranged in two defective dicubane cores. Due to the structural complexity, implying the magnetic exchange interactions in **1**, a few DFT functionals (B3LYP, PBE0, TPSSH, CAM-B3LYP) in combination with the def2-TZVP(-f) and def2-SVP basis sets were utilized for calculations of magnetic coupling parameters. It has been shown that the PBE0 and B3LYP methods provide the best estimates of  $J_{ab}$ . The nature of the magnetic exchanges is governed by the average  $\text{Ni}_a\text{-O-Ni}_b$  angle with the estimated crossing point of the ferromagnetic and antiferromagnetic values at  $\alpha = 98.5^\circ$ , and this value is in good agreement with that obtained using the magneto-structural correlations ( $\alpha \approx 99^\circ$ ) reported for the  $\text{Ni}_4$ -cubane compounds previously. Utilizing the theoretical calculations, the simplification of the spin Hamiltonian parameters was suggested leading to the fitted average isotropic exchange parameters,  $J_F = +5.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{AF} = -9.2 \text{ cm}^{-1}$  confirming the predominant role of the antiferromagnetic coupling in **1**.

## Experimental section

### Synthesis

All used chemicals and solvents were purchased from commercial sources and were used without any further purification. The ligand  $\text{H}_2\text{L}$  was prepared as reported previously.<sup>26</sup>

**(Pr<sub>3</sub>NH)[Na<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>(L)<sub>4</sub>(Bza)<sub>5</sub>(HBza)(OH)<sub>2</sub>(ace)] · Et<sub>2</sub>O (1).** Solid sodium benzoate (1.5 mmol, 0.218 g) was added to a green mixture of  $\text{H}_2\text{L}$  (0.5 mmol, 0.107 g) and  $\text{NiCl}_2$  (0.8 mmol, 0.178 g, used as a hexahydrate) in acetone (20 mL). The resulted mixture was stirred at boiling point for 15 min and then the solution of  $\text{Pr}_3\text{N}$  (1 mmol, 0.143 g) in acetone (5 cm<sup>3</sup>) was added dropwise. Then, the mixture was filtered and left at room temperature to evaporate to dryness. After 3 weeks the greenish solid was obtained. It was dissolved in acetone (20 cm<sup>3</sup>) and left to crystallize by slow diffusion of  $\text{Et}_2\text{O}$  for 2 days. The dark green crystals were collected by filtration. Yield: 24% (63 mg). Anal. Calc. for  $\text{C}_{106}\text{H}_{101}\text{N}_5\text{Na}_2\text{Ni}_6\text{O}_{25}$ : C, 56.8; H, 4.5; N, 3.1. Observed: C, 56.4; H, 4.3; N, 3.1. IR mid/cm<sup>-1</sup>:  $\nu(\text{O-H})$  3411 (w),  $\nu(\text{N-H})$  3179 (w),  $\nu(\text{C}_{\text{ar-H}})$  3058, 3020 (w),  $\nu(\text{C-H})$  2970, 2934, 2876 (w),  $\nu(\text{C=O})$  1614 (vs.),  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=C})$  1597, 1537 (vs.),  $\nu(\text{C-O})$  1223 (s).

### General methods

Elemental analysis (C, H, N) was performed on a ThermoScientific Flash 2000 CHNS-O Analyser. The infrared spectrum of the complex was recorded on a ThermoNicolet NEXUS 670 FT-IR spectrometer using the ATR technique on a diamond plate in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. The magnetic data were measured on powdered samples using a PPMS Dynacool system (Quantum Design) with VSM option. Experimental data were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms by using Pascals' constants and for the diamagnetism of the sample holder.

**X-ray diffraction analysis.** X-ray diffraction experiment on the selected crystal of **1** was performed on an Xcalibur™<sup>2</sup> diffractometer (Oxford Diffraction Ltd.) equipped with a Sapphire2 CCD detector using Mo-K $\alpha$  radiation at 150 K. The CrysAlis program package (version 1.171.33.52, Oxford Diffraction) was used for data collection and reduction.<sup>27</sup> The molecular structure was solved by direct methods SHELXS-2014 and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically on  $F^2$  using full-matrix least-squares procedure SHELXL-2014.<sup>28</sup> The hydrogen atoms were found in differential Fourier maps (except for those mentioned below) and their parameters were refined using a riding model with  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  1.2 (CH, CH<sub>2</sub>, OH) or 1.5 (CH<sub>3</sub>)  $U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Non-routine aspects of the structure refinement are as follows: one propyl group of the  $\text{Pr}_3\text{NH}^+$  cation is disordered over two positions. The positions of the hydrogen atoms belonging to the OH groups were not possible to determine from difference Fourier map reliably. Therefore, the hydrogen atoms were placed to the positions calculated by DFT method and their positions were restrained by SHELXL DFIX instructions between the particular hydrogen atom and hydrogen bonding acceptor atom (in both cases O22).

**Theoretical methods.** The DFT theoretical calculations were carried out with the ORCA 3.0.3 computational package.<sup>39</sup> Several DFT functionals, such as B3LYP,<sup>29</sup> PBE0,<sup>30</sup> TPSSH<sup>31</sup> and CAM-B3LYP<sup>32</sup> were used for calculations of the isotropic exchange constants  $J$ , following Ruiz's approach,<sup>33</sup> by comparing the energies of high-spin (HS) and broken-symmetry spin (BS) states. The polarized triple- $\zeta$  quality basis set def2-



TZVP(-f) proposed by Ahlrichs and co-workers was used for nickel, nitrogen and oxygen atoms and def2-SVP basis set for carbon and hydrogen atoms.<sup>34</sup> The calculations utilized the RI approximation with the decontracted auxiliary def2-TZV/J and def2-SVP Coulomb fitting basis set and the chain-of-spheres (RIJCOSX) approximation to exact exchange<sup>35</sup> as implemented in ORCA. Increased integration grids (Grid5 and Gridx5 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used in all calculations. The molecular fragment used in the calculations was extracted from the experimental X-ray structure and only hydrogen atoms positions were optimized with the PBE functional<sup>36</sup> together with atom-pairwise dispersion correction to DFT energy and the Becke–Johnson damping (D3BJ).<sup>37</sup> The calculated spin density was visualized with VESTA 3 program.<sup>38</sup>

## Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the National Programme of Sustainability I (LO1305) of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and from Palacký University in Olomouc (PrF\_2016\_007).

## Notes and references

- R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- (a) R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 447–452; (b) Y. Wei, H. Hou, Y. Fan and Y. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **19**, 3946–3957; (c) R. Sessoli and A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2328–2341; (d) M. Nakano and H. Oshio, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3239–3248; (e) L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3092–3104; (f) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148; (g) A. K. Bar, C. Pichon and J.-P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 346–380.
- (a) P.-H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker and M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15806–15809; (b) S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde and E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7010–7018; (c) L. Chen, J. Wang, J.-M. Wei, W. Wernsdorfer, X.-T. Chen, Y.-Q. Zhang, Y. Song and Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12213–12216; (d) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392; (e) G. A. Craig and M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2135–2147.
- I. Nemeč, R. Herchel, I. Svoboda, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9551–9960.
- J. Miklovič, D. Valigura, R. Boča and J. Titiš, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12484–12487.
- (a) A. M. Ako, V. Mereacre, Y. Lan, W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. A. Anson and A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1–3; (b) T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10579–10589; (c) M. Ibrahim, Y. Lan, B. S. Bassil, Y. Xiang, A. Suchopar, A. K. Powell and U. Kortz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4708–4711; (d) G. P. Guedes, S. Soriano, N. M. Comerlato, N. L. Speziulli, M. A. Novak and M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **37**, 101–105; (e) A. E. Thuijs, P. King, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9127–9137.
- S. T. Ochsenbein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine and H. U. Gude, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5133–5140.
- J. Ribas-Arino, T. Baruah and M. R. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9497–9505.
- R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18622–18634.
- (a) G. Rogez, J.-N. Rebilly, A.-L. Barra, L. Sorace, G. Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers and T. Mallah, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1876–1879; (b) S. Gómez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde and E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 676–678.
- (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2001, **24**, 2666–2667; (b) A. Bell, G. Aromí, S. T. Teat, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2005, **22**, 2808–2810; (c) G. Aromí, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and J. L. McInnes, *Chem. Commun.*, 2005, **22**, 5038; (d) G. Aromí and E. K. Brechin, *Struct. Bonding*, 2006, **122**, 1–67; (e) R. T. W. Scott, L. F. Jones, I. S. Tidmarsh, *et al.*, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 12389; (f) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A.-L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6645–6654; (g) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, P. Rosa, A.-L. Barra and P. Braunstein, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 1312–1320.
- (a) G. E. Lewis and C. S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2895–2899; (b) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson and R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **20**, 2363–2364; (c) M. L. Tong, M. Monfort, J. M. Clemente-Juan, X.-M. Chen, X.-H. Bu, M. Ohba and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2005, **2**, 233–235; (d) D. Fouguet-Albiol, K. A. Abboud and G. Christou, *Chem. Commun.*, 2005, **34**, 4282–4284.
- (a) V. Niel, V. A. Milway, L. N. Dawe, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 176–189; (b) K. V. Shuvaev, S. S. Tandon, L. N. Dawe and L. K. Thompson, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4755–4757; (c) L. K. Thompson and L. N. Dawe, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 13–31.
- B. A. Breeze, M. Shanmugam, F. Tuna and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2007, **48**, 5185–5187.
- (a) M. Murrie, D. Biner, H. Stoeckli-Evans and H. U. Gudel, *Chem. Commun.*, 2003, **8**, 230–231; (b) J. Zhang, P. Teo, R. Pattacini, A. Kermagoret, R. Welter, G. Rogez, T. S. Andy Hor and P. Braustein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 4443–4446; (c) S. T. Meally, C. McDonnald, G. Karotsis, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, P. W. Dunne, P. McArdle, N. P. Power and L. F. Jones, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4809–4816; (d) S.-H. Zhang, N. Li, C.-M. Ge, C. Feng and L.-F. Ma, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3000–3007.
- M. A. Halcrow, J.-S. Sun, J. C. Huffman and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4167–4177.
- (a) E. Loukopoulos, B. Berkoff, K. Griffiths, V. Keeble, V. N. Dokorou, A. C. Tsiapis, A. Escuer and G. E. Kostakis,



- CrystEngComm*, 2015, **17**, 6753–6764; (b) K. Griffiths, A. Escuer and G. E. Kostakis, *Struct. Chem.*, 2016, **27**, 1703–1714.
- 18 (a) I. Nemeč, M. Machata, R. Herchel, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14603–14610; (b) P. Bag, J. Goura, V. Mereacre, G. Novitchi, A. K. Powell and V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 16366–16376; (c) K. Griffiths, V. N. Dokorou, J. Spencer, A. Abdul-Sada, A. Vargas and G. E. Kostakis, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 704–713; (d) K. Griffiths, G. Novitchi and G. E. Kostakis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 2750–2756; (e) H. Ke, W. Zhu, S. Zhang, G. Xie and S. Chen, *Polyhedron*, 2015, **87**, 109–116; (f) V. Chandrasekhar, P. Bag, W. Kroener, K. Gieb and P. Müller, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13078–13086; (g) W.-W. Kuang, C.-Y. Shao and P.-P. Yang, *J. Coord. Chem.*, 2015, **68**, 1412–1422; (h) E. Loukopoulos, B. Berkoff, A. Abdul-Sada, G. J. Tizzard, S. J. Coles, A. Escuer and G. E. Kostakis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 2646–2649.
- 19 (a) R.-X. Zhang, Y.-X. Chang, H.-Y. Shen, W.-M. Wang, X.-P. Zhou, N.-N. Wang, J.-Z. Cui and H.-L. Gao, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 19117–19126; (b) W.-M. Wang, S.-Y. Wang, H.-X. Zhang, H.-Y. Shen, J.-Y. Zou, H.-L. Gao, J.-Z. Cui and B. Zhao, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, **3**, 133–141; (c) H. Sun, L. Wu, W. Yuan, J. Zhao and Y. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **70**, 164–167; (d) H. Zhang, J. Zhang, Y. Li, Y. Qin, Y. Chen, W. Liu, D. Gao and W. Li, *J. Coord. Chem.*, 2015, **68**, 2798–2809; (e) W.-W. Kuang, L.-L. Zhu, Y. Xu and P.-P. Yang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, **61**, 169–172; (f) W.-M. Wang, S.-Y. Wang, H.-X. Zhang, B. Zhao, J.-Y. Zou, H.-L. Gao and J.-Z. Cui, *Inorg. Chim. Acta*, 2016, **439**, 106–110; (g) W.-M. Wang, H.-X. Zhang, S.-Y. Wang, H.-Y. Shen, H.-L. Gao, J.-Z. Cui and B. Zhao, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10610–10622; (h) K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11604–11611.
- 20 P. J. van Konigsbruggen, Y. Maeda and H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **233**, 259–324.
- 21 (a) S. Saha, S. Pal, C. J. Gómez-García, J. M. Clemente-Juan, K. Harms and H. P. Nayek, *Polyhedron*, 2014, **74**, 1–5; (b) P. S. Perlepe, A. A. Athanasopoulou, K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes and T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 16605–16609.
- 22 K. I. Alexopoulou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5615–5617.
- 23 (a) R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 8625–8638; (b) J.-D. Leng, S.-K. Xing, R. Herchel, J.-L. Liu and T. L. Ming, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5458–5466; (c) L. Mathivathanan, K. Al-Ameed, K. Lazarou, Z. Trávníček, Y. Sanakis, R. Herchel, J. E. McGrady and R. G. Raptis, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 20685–20691.
- 24 A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8141–8149.
- 25 R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757–815.
- 26 T. Tunc, M. Sari, M. Sadikoglu and O. Büyükgüngör, *J. Chem. Crystallogr.*, 2009, **39**, 672–676.
- 27 *CrysAlis CCD and CrysAlis RED, Version 1.171.33.52*, Oxford Diffraction Ltd, England, 2009.
- 28 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 29 (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098–3100; (b) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789; (c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 30 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 31 V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12129–12137.
- 32 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 33 (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1391–1400; (b) E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 982–989.
- 34 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 35 (a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98–109; (b) R. Izsak and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 144105.
- 36 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 37 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 38 K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–127639.
- 39 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.





## **Electronic Supplementary Information**

**(ESI)**

**An octanuclear Schiff-base complex with the  $\text{Na}_2\text{Ni}_6$  core: structure, magnetism and DFT calculations**

**Marek Machata, Ivan Nemeč, Radovan Herchel, Zdeněk Trávníček\***

Department of Inorganic Chemistry, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic.

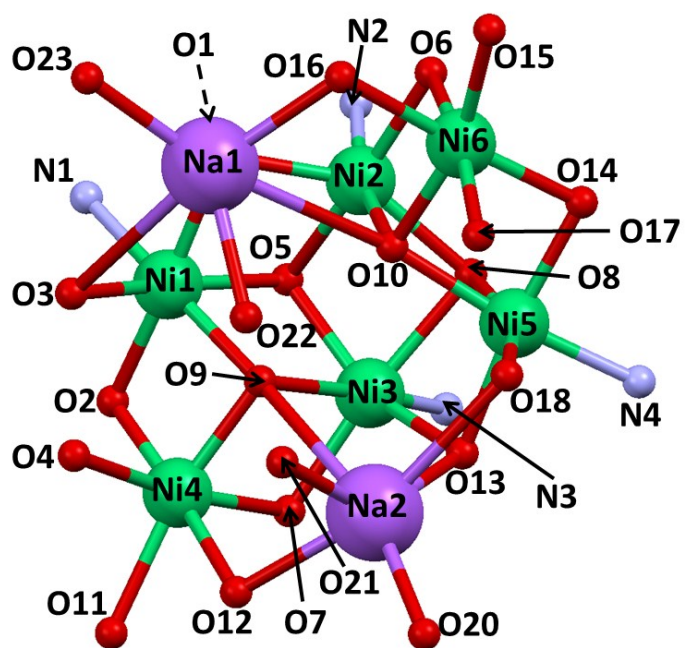
**Table S1** Crystal data and structure refinement parameters for compound **1**.

Formula	C <sub>110</sub> H <sub>107</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>24</sub>
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	2281.19
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
$\lambda$ (Å)	0.71073
<i>a</i> (Å)	17.9459(5)
<i>b</i> (Å)	27.5058(6)
<i>c</i> (Å)	26.7230(7)
$\alpha$ (°)	90.000
$\beta$ (°)	126.788(12)
$\gamma$ (°)	90.000
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	10564.0(14)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	150(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.434
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.131
Data/restraints/ parameters	18415/9/1297
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>R</i> <sub>1</sub> (all)	0.0622/0.1244
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (all)	0.1629/0.1802
Goodness-of-fit	0.938
largest peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.324 and -0.687
CCDC number	1530435

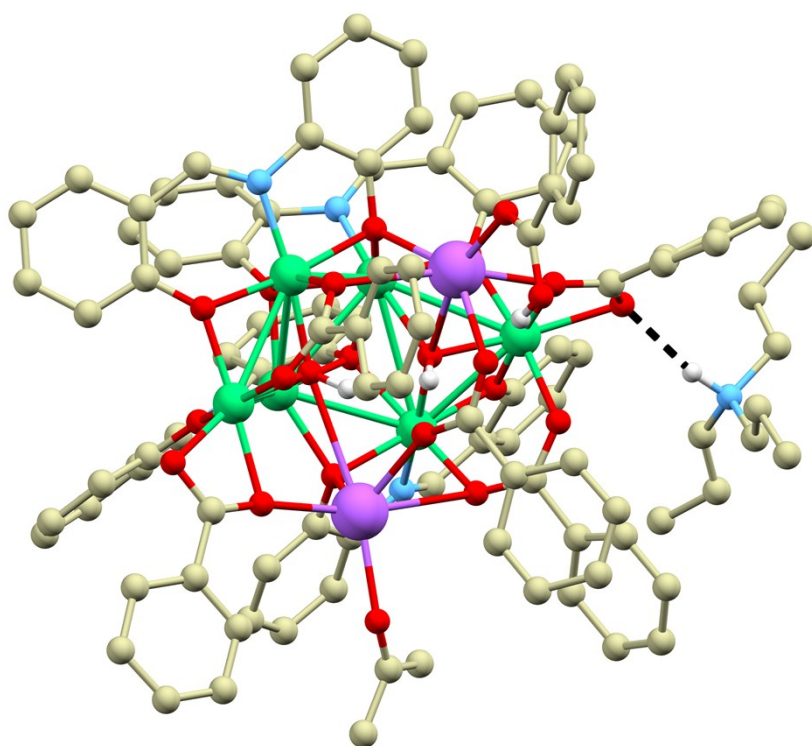
**Table S2** The metal-ligand bond distances (in Å), the Ni–O–Ni bridging angles (in °) and values of angular distortion parameters  $\Sigma^i$  (in °) for Ni<sup>II</sup> atoms in **1**.

Ni1–O1	2.075(4)	Ni4–O2	2.026(4)	Na1–O1	2.303(4)	Ni2–O5–Ni3	90.70(13)
Ni1–O2	1.993(4)	Ni4–O4	2.050(4)	Na1–O3	3.040(4)	Ni2–O8–Ni3	91.18(13)
Ni1–O3	2.035(4)	Ni4–O7	2.086(4)	Na1–O10	3.004(4)	Ni2–O8–Ni5	102.22(15)
Ni1–O5	2.071(3)	Ni4–O9	1.983(4)	Na1–O16	2.334(5)	Ni2–O10–Ni5	104.97(15)
Ni1–O9	2.059(3)	Ni4–O11	2.167(4)	Na1–O22	2.256(5)	Ni2–O6–Ni6	98.98(15)
Ni1–N1	1.996(4)	Ni4–O12	2.107(4)	Na1–O23	2.260(5)	Ni2–O10–Ni6	101.84(15)
Ni2–O1	2.080(4)	Ni5–O8	2.091(3)	Na2–O9	2.987(4)	Ni3–O7–Ni4	100.52(17)
Ni2–O5	2.193(3)	Ni5–O10	2.038(3)	Na2–O12	2.369(4)	Ni3–O9–Ni4	102.06(16)
Ni2–O6	2.028(4)	Ni5–O13	2.064(4)	Na2–O13	2.308(4)	Ni3–O8–Ni5	90.91(13)
Ni2–O8	2.074(4)	Ni5–O14	2.006(4)	Na2–O18	2.777(4)	Ni3–O13–Ni5	94.92(15)
Ni2–O10	2.050(3)	Ni5–O18	2.046(4)	Na2–O20	2.319(5)	Ni5–O10–Ni6	93.85(14)
Ni2–N2	2.010(5)	Ni5–N4	2.002(5)	Na2–O21	2.279(4)	Ni5–O14–Ni6	93.53(14)
Ni3–O5	2.076(3)	Ni6–O6	2.093(4)	Ni1–O1–Ni2	94.43(15)	$\Sigma$ (Ni1)	63.84
Ni3–O7	2.026(4)	Ni6–O10	1.986(3)	Ni1–O5–Ni2	91.29(13)	$\Sigma$ (Ni2)	119.43
Ni3–O8	2.178(4)	Ni6–O14	2.029(4)	Ni1–O5–Ni3	102.40(15)	$\Sigma$ (Ni3)	119.55
Ni3–O9	2.083(4)	Ni6–O15	2.092(4)	Ni1–O9–Ni3	102.56(15)	$\Sigma$ (Ni4)	110.10
Ni3–O13	2.067(3)	Ni6–O16	2.133(4)	Ni1–O2–Ni4	93.91(15)	$\Sigma$ (Ni5)	78.35
Ni3–N3	2.026(5)	Ni6–O17	2.063(4)	Ni1–O9–Ni4	93.18(14)	$\Sigma$ (Ni6)	96.98

<sup>i</sup> The octahedral distortion calculated from 12 *cis* angles found in the coordination polyhedron.



**Fig. S1** The figure of the  $\text{Na}_2\text{Ni}_6$  core showing all the donor atoms in **1**. The remaining atoms are omitted for clarity.



**Fig. S2** Picture showing the N-H...O hydrogen bond (black dashed line) between the tripropylammonium cation and complex anion in **1**. The hydrogen atoms not involved into non-covalent interactions are omitted for clarity.

## **Príloha 2**



Cite this: *New J. Chem.*, 2017, 41, 11258

# Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an $M_4O_6$ defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue†

Ivan Nemeč,  Radovan Herchel,  Marek Machata and Zdeněk Trávníček \*

Two isostructural tetranuclear  $M(II)_4$  complexes with the general formula  $[M_4(L)_4(CH_3OH)_2]$  were prepared by the reaction of  $M(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  and  $H_2L$  in the presence of  $Pr_3N$  ( $M = Ni$  in **1**,  $Co$  in **2**,  $H_2L = 2-((E)-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl)phenol$ ,  $Pr_3N =$  tripropylamine). The crystal structure of **1** was determined by single-crystal X-ray diffraction and it was revealed that it possesses the defective dicubane  $\{Ni_4O_6\}^{2-}$  core with two penta- and two hexacoordinate Ni atoms. The isostructurality of both complexes was confirmed by powder X-ray diffraction measurements. The analysis of the static magnetic data revealed that the prevailing antiferromagnetic interaction leads to the diamagnetic ground state in **1**, whereas the ferromagnetic interactions dominate in **2**. The analysis of magnetic data was supported by broken-symmetry DFT and CASSCF/NEVPT2 calculations, where the latter disclosed large magnetic anisotropy in both compounds. Moreover, the measurements of ac susceptibility in the zero-applied magnetic field confirmed the presence of slow-relaxation of magnetization in **2** and thus, this compound behaves as a single-molecule magnet.

Received 26th June 2017,  
Accepted 28th August 2017

DOI: 10.1039/c7nj02281f

rsc.li/njc

## Introduction

Single molecule magnets (SMMs) are molecular compounds, which are formed due to the existence of an intrinsic energy barrier ( $U$ ) capable of preserving their magnetic moment even after the external magnetic field is removed. Since their discovery,<sup>1</sup> there has been an increasing interest in the preparation of new SMMs with a large  $U$ ,<sup>2</sup> as well as in the understanding and explanation of such behavior.<sup>3</sup> It is well established that the height of  $U$  is defined by the relationship  $U = |D| \times S^2$  for integer spins ( $S$ ) and  $U = |D| \times (S^2 - 1/4)$  for non-integer spins,  $D$  being the axial parameter of magnetic anisotropy. In this class of magnetic materials, synthesis of polynuclear transition metal complexes is a very commonly used approach.<sup>4</sup>

Nickel(II) and cobalt(II) coordination compounds are interesting candidates for SMM preparation, because in certain coordination numbers and coordination polyhedron symmetries they can possess very large magnetic anisotropies with large values of the  $D$  parameter and these can possibly lead to high

values of  $U$ .<sup>5</sup> In particular, the group of polynuclear nickel(II) and cobalt(II) cubane-based compounds have emerged as very interesting candidates for observation of the SMM phenomenon and a large number of such compounds have been reported previously.<sup>6</sup> The central atoms in such compounds are typically bridged by the phenolato (when ligands are Schiff bases) or alkanamine oxygen atoms and the bridging angles are due to the cubane topology being close to  $90^\circ$ . This means that the magnetic orbitals are orthogonal and therefore the magnetic coupling is ferromagnetic thus giving rise to a large spin ground state.<sup>6d,g,7</sup> Among tetranuclear nickel(II) and cobalt(II) compounds, the reports on complexes with defective dicubane-like topology<sup>8,9</sup> are scarcer than those involving complexes with single-cubane topology.<sup>6,7,8e,f,9b,g,m10</sup> Furthermore, when one inspects the coordination polyhedra in such compounds, complexes with purely hexacoordinate or with both penta- and hexacoordinate central atoms can be distinguished. There are several examples of such hexacoordinate compounds,<sup>8e,9</sup> but only a few examples of compounds with mixed coordination numbers<sup>8</sup> and, to the best of our knowledge, no detailed investigations of the magnetic properties have been carried out. Recently, we have reported on two tetranuclear nickel(II) compounds containing a tridentate Schiff base ligand  $H_2L = 2-((E)-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl)phenol$  with cubane and defective dicubane-like topologies and significantly different magnetic behaviours.<sup>11</sup> In the cubane-based complex,

Department of Inorganic Chemistry, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic. E-mail: zdenek.travnicek@upol.cz

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1443521. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7nj02281f



$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , the competing ferro- and anti-ferromagnetic interactions led to the zero spin ground state, but the compound with the defective dicubane topology,  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , exhibited ferromagnetic coupling between the central atoms and slow relaxation of magnetization in the presence of an external magnetic field. As a continuation of our ongoing study of compounds with defective dicubane topology with use of the  $\text{H}_2\text{L}$ -type of tridentate Schiff base ligands, herein we report on the preparation of two isostructural compounds with the general formula  $[\text{M}_4^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  (1),  $\text{Co}$  (2)). The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction for 1, while the isostructurality of 2 was confirmed by a powder X-ray diffraction experiment. The static and dynamic magnetic properties of both compounds were thoroughly studied both experimentally and theoretically. Moreover, slow relaxation of the magnetization in a zero applied dc magnetic field was observed for 2, which is the first example of a single-molecule magnet with the  $\{\text{Co}_4\text{O}_6\}^{2+}$  defective dicubane core and mixed hexa- and pentacoordination of the central atoms.

## Results and discussion

### Synthesis

In our previous work,<sup>11</sup> we reported on the preparation of two  $\text{Ni}_4$  compounds involving the  $\text{H}_2\text{L}$  ligand:  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , (A in Fig. 1), and  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , (B). In their syntheses, the same reactant ratio was employed ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{H}_2\text{L} : \text{Pr}_3\text{N} = 1 : 1 : 2$ ). We revealed that the reaction solvent(s) significantly influenced the structure of the resultant compound. When pure dichloromethane was used, the defective dicubane  $\text{Ni}_4$  compound with all the  $\text{Ni}(\text{II})$  atoms hexacoordinate (B) was prepared, whereas when a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  solvent mixture was used, the cubane  $\text{Ni}_4$  compound (A) was isolated (Fig. 1). Herein we report on the use of pure methanol as a reaction

solvent, which led to the preparation of the third type of the  $\text{Ni}_4$  compound, we report here as compound 1.

Both the herein reported compounds were prepared using a similar synthetic strategy by the reaction of the Schiff base ligand  $\text{H}_2\text{L}$ , metal(II) acetate salt (nickel – 1 or cobalt – 2) and tripropylamine as the base in the molar ratio of 1:1:2 in methanol. The difference was in their reaction atmospheres and temperature conditions. The preparation of 1 was carried out under aerobic conditions and the solution was stirred at its boiling point. The synthesis of 2 was performed under an inert atmosphere ( $\text{N}_2$ ) at laboratory temperature in order to avoid oxidation of the cobalt(II) atoms. Remarkably, unlike in the case of the nickel(II) complexes, the use of any of the three different reaction media (pure  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  mixture and pure  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) for the preparation of the  $\text{Co}(\text{II})$  compound always led to the same product (2) (Fig. 1).

### Crystal structures

The crystal structure of 1 was determined by single crystal X-ray structural analysis and the isostructurality of 2 was confirmed by powder X-ray diffraction measurements (see ESI,† Fig. S1). Therefore, only the structure of 1 will be discussed. The crystal structure of 1 contains electroneutral complex molecules consisting of four nickel(II) atoms, four doubly deprotonated Schiff base ligands  $\text{L}^{2-}$  and two  $\text{CH}_3\text{OH}$  molecules. The molecular structure of 1 consists of two almost coplanar dinuclear subunits (further abbreviated as  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$ ) in a centrosymmetric arrangement with the  $\{\text{Ni}_4\text{O}_6\}^{2+}$  defective dicubane core (Fig. 2a). The coordination environment of the  $\text{Ni}(\text{II})$  atoms within  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  differs and the  $\text{Ni}1$  atoms are pentacoordinate ( $\{\text{NO}_4\}$ , with the coordination geometry close to square-pyramidal, the value of the Addison parameter<sup>12</sup> is  $\tau = 0.39$ )‡ and the  $\text{Ni}2$  atoms are hexacoordinate ( $\{\text{NO}_5\}$ , Fig. 2a). In the equatorial positions/square base plane, the nickel(II) atoms are coordinated by three donor atoms ( $\text{NO}_2$  donor set) from the ligand  $\text{L}^{2-}$  and bridging phenolate oxygen atoms ( $\text{O}_{\text{Ph}}$ ) from the adjacent  $\text{L}^{2-}$  ligand within  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$ . The  $\text{Ni}-\text{O}$  bonds (2.01 to 2.13 Å, besides one exception as explained below) are a bit longer than the  $\text{Ni}-\text{N}$  bonds (2.009(2) and 1.983(4) Å). The rather short  $\text{Ni}-\text{O}$  distance is provided by the  $\text{O}_{\text{Ph}}$  atom, which is the only one not involved in the bridging of the  $\text{Ni}(\text{II})$  atoms ( $\text{O}2$  in Fig. 2b). The axial position for the pentacoordinate  $\text{Ni}1$  central atom is occupied by the  $\mu-\text{O}_{\text{Ph}}$  ( $\text{Ni}1$ ,  $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.0369(18)$  Å) atoms from the symmetrically related  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  subunit. Also, one axial position of the  $\text{Ni}2$  center is occupied by the bridging  $\mu^3-\text{O}_{\text{Ph}}$  ( $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.1332(18)$  Å) atom. The second position is occupied by the oxygen atom of the coordinated  $\text{CH}_3\text{OH}$  molecule ( $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.079(3)$  Å). The  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  separation within  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  is 3.1028(6) Å, while the closest  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  separation between the subunits is a bit shorter (3.0918(5) Å). The  $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$  angles within  $\{\text{Ni}_2(\text{L})_2\}$  are in the range of 98.34(7)–100.07(8)°. The  $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$  angles between the symmetry related nickel(II) atoms adopt a larger range of values: 94.51(7), 98.80(8) and 100.34(7)°.

‡  $\tau = 0$  for ideal square pyramidal and 1 for ideal trigonal bipyramidal geometry.

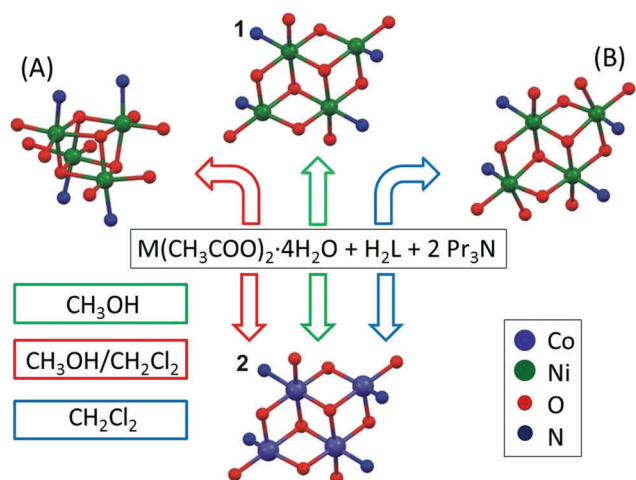


Fig. 1 Scheme of the synthesis of compounds 1, 2 and two other previously published compounds (A) and (B) with the molecular structures of the compounds represented by their  $\text{Ni}_4$  cores, where (A) =  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ . (B) =  $(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $\text{Pr}_3\text{NH}^+$  = the tripropylammonium cation.



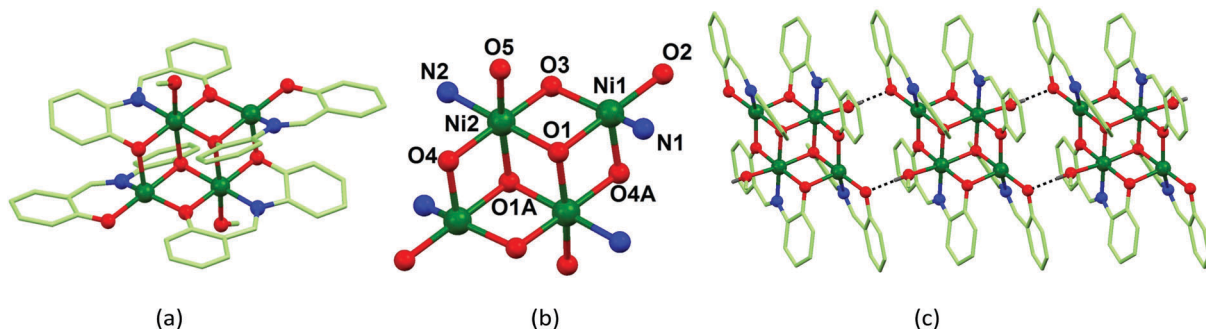


Fig. 2 Molecular (a) and crystal (c) structures of **1** with the depicted defective dicubane core (b). Bond distances (in Å) within the coordination polyhedron of **1**: (Ni1–O1) = 2.0763(17), (Ni1–O2) = 1.9772(17), (Ni1–O3) = 2.0384(18), (Ni1–O4A) = 2.0369(18), (Ni1–N1) = 2.009(2), (Ni2–O1) = 2.0239(17), (Ni2–O1A) = 2.1332(18), (Ni2–O3) = 2.0100(17), (Ni2–O4) = 2.0350(17), (Ni2–O5) = 2.0776(19), (Ni2–N2) = 1.983(4).

The coordinated CH<sub>3</sub>OH molecules form O–H···O hydrogen bonds between the oxygen atom from CH<sub>3</sub>OH and the O<sub>Ph</sub> atom from the complex anion (Fig. 2b) with  $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 2.754(4)$  Å. Thus, the complex molecules are arranged into 1D supramolecular chains (Fig. 2c).

### Magnetic properties

**Description of magnetic properties.** The temperature and field dependent magnetic data of **1** and **2** are depicted in Fig. 3.

The room temperature experimental values,  $6.6 \mu_{\text{B}}$  and  $9.8 \mu_{\text{B}}$ , for **1** and **2**, respectively, are higher than the theoretical values for the four non-interacting Ni(II) (**1**) or Co(II) (**2**) atoms with  $S_i = 1$  (**1**) or  $3/2$  (**2**) equal to  $5.7 \mu_{\text{B}}$  or  $8.7$  for  $g = 2.0$  due to the contribution of the orbital angular momentum to the ground spin state ( $g > 2.0$ ). Temperature dependent data for **1** are almost constant down to 100 K, but then  $\mu_{\text{eff}}$  starts to decrease on further cooling reaching the value of  $1.3 \mu_{\text{B}}$  at 1.9 K. The temperature data for **2** show gradual increase of  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  on lowering the temperature up to the maximal value of 14.3 found at 8.1 K, further cooling leads to a decrease to the value of 10.8 at 1.9 K. The character of the variable temperature data for **1** indicates the prevailing antiferromagnetic intracluster coupling, but in the case of **2** ferromagnetic intracluster coupling dominates.

Before the analysis of the experimental magnetic data of **1** and **2**, the predictive role of *ab initio* calculations in magnetochemistry was utilized with the aim of estimating the principal parameters describing the exchange coupling and the zero-field splitting in these molecular systems.<sup>13–15</sup> Therefore, Density Functional Theory (DFT) was applied to calculate the parameters of the isotropic exchange  $J_{ab}$  between the paramagnetic ions, and the multireference method based on Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) was utilized to derive information about the single-ion zero-field splitting tensor parameters  $D$  and  $E$ . Having such information at our disposal, the trustworthy spin Hamiltonians can be postulated and the calculated parameters can be used as a starting point for fitting of the experimental magnetic data. All theoretical calculations were performed with a freely available computational package ORCA.<sup>16</sup> All the calculations were done for molecular geometries extracted from X-ray data and also for molecular geometries

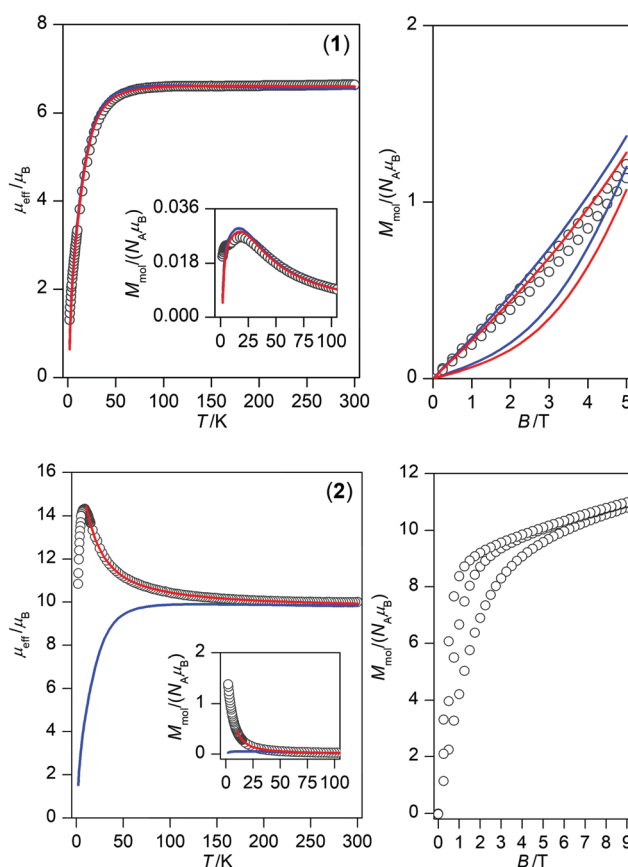


Fig. 3 Temperature and field dependent magnetic data for compounds **1** (top) and **2** (bottom). Experimental data – circles. Calculated data for **1**: BS-DFT:  $J_1 = -10.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = +2.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.28$  (blue line); analysis of experimental data (eqn (3)):  $J_1 = -10.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +15.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 0$ ,  $g = 2.32$  (red line). Calculated data for **2**: BS-DFT:  $J_1 = -6.65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +13.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = +0.127 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.49$  (blue line); analysis of experimental data (eqn (3)):  $J_1 = +1.84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +7.35 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 0$ ,  $g = 2.49$  (red line).

optimized with the BP86 functional (see the Experimental section for more details).

**DFT calculations of the isotropic exchange.** The calculations of  $J_{ab}$  are based on comparing the energy differences between the high spin (HS) and broken-symmetry (BS) spin states.<sup>17</sup>



These energies for tetranuclear molecular fragments were calculated with the B3LYP hybrid functional incorporating also the relativistic effects with the 0th order regular approximation (ZORA) using a relativistic version of the polarized triple- $\zeta$  quality basis set def2-TZVP(-f) for all atoms. In the case of compound **2**, the molecular geometry was constructed from **1** by replacing nickel atoms by cobalt atoms. There are two symmetrically independent metal atoms within the tetramers (Fig. 2) and three different superexchange pathways, which can be described by this spin Hamiltonian

$$\hat{H} = -J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_{1'} \cdot \vec{S}_{2'}) - J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_{2'} + \vec{S}_{1'} \cdot \vec{S}_2) - J_3(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_{2'}) \quad (1)$$

where  $J_1$  corresponds to the M1–M2 and M1<sup>i</sup>–M2<sup>i</sup> pairs with the interatomic distance equal to 3.103 Å,  $J_2$  corresponds to the M1–M2<sup>i</sup> and M1'–M2<sup>i</sup> pairs with the interatomic distance equal to 3.092 Å and  $J_3$  corresponds to the M2–M2<sup>i</sup> pair with the interatomic distance equal to 3.193 Å (Fig. 4). Several BS spin states were calculated, namely BS11', BS12 and BS12', and their energy differences with the HS spin state,  $\Delta_{ab} = \epsilon_{BSab} - \epsilon_{HS}$ , were employed in the calculations of the  $J$ -parameters by applying Ruiz's approach as

$$\begin{aligned} J_1 &= (+\Delta_{11'} - \Delta_{12} + \Delta_{12'})/12 \\ J_2 &= (+\Delta_{11'} + \Delta_{12} - \Delta_{12'})/12 \\ J_3 &= (-\Delta_{11'} + \Delta_{12} + \Delta_{12'})/6 \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} J_1 &= (+\Delta_{11'} - \Delta_{12} + \Delta_{12'})/24 \\ J_2 &= (+\Delta_{11'} + \Delta_{12} - \Delta_{12'})/24 \\ J_3 &= (-\Delta_{11'} + \Delta_{12} + \Delta_{12'})/12 \end{aligned} \quad (2b)$$

where eqn (2a) holds for nickel complex **1** and eqn (2b) holds for cobalt complex **2**. The calculation details are listed in Tables 1 and 2 and the spin densities of the HS spin states are shown in Fig. S2 and S3 (ESI<sup>†</sup>) for **1** and **2**, respectively. The partial spin delocalization from the metal atoms to the respective donor atoms is clearly visible. Next, the  $J$ -parameters calculated according to eqn (2) adopted the values  $J_1 = -10.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20.7 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_3 = +2.51 \text{ cm}^{-1}$  for **1** and  $J_1 = -6.65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +13.0 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_3 = +0.127 \text{ cm}^{-1}$  for **2** for geometries extracted

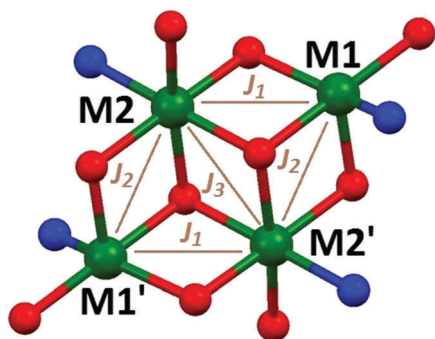


Fig. 4 Scheme of the magnetic exchange pathways in **1** (M = Ni) and **2** (M = Co).

from experimental X-ray data. Analogous calculations for optimized geometries resulted in similar values of the parameters:  $J_1 = -7.73 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +20.6 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_3 = +3.33 \text{ cm}^{-1}$  for **1** and  $J_1 = -6.56 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +12.4 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_3 = +0.175 \text{ cm}^{-1}$  for **2**. Evidently, there are competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions in **1** and **2**, but there is no simple correlation of the calculated  $J$ -parameters with either the M–O–M angle (Fig. S4, ESI<sup>†</sup>), or the M···M distance (Fig. S5, ESI<sup>†</sup>).

**Multi-reference calculations of the single-ion zero-field splitting tensors.** The single-ion zero-field splitting parameters and  $g$ -factors in compounds **1** and **2** were calculated using multireference state average complete active space (SA-CASSCF) wavefunctions complemented by N-electron valence state perturbation theory (NEVPT2) with CAS(8,5) and CAS(7,5) active spaces, respectively. Again, the same basis set was used and also relativistic effects were included with ZORA. This method is generally used to extract information about magnetic anisotropy for transition metal complexes. Herein, we used the molecular geometry of the whole tetranuclear complex and by replacing three of the four metal atoms with diamagnetic zinc atoms, the single-ion ZFS tensors were calculated for individual crystallographically independent Ni or Co atoms.

The results for **1** are summarized in Table 3. The energy levels and the contributions of the excited spin states to the  $D$ -tensor are listed in Tables S2 and S3 (ESI<sup>†</sup>). The individual  $D$ -tensor axes are visualized in Fig. S6 and S7 (ESI<sup>†</sup>) for **1**, and **2**, respectively. The values of the zero-field splitting parameters and  $g$  factors vary over a wider range due to the different coordination numbers of the central atoms (Table 3). The calculated  $D = +26.8 \text{ cm}^{-1}$  for the Ni1 atom with  $\tau = 0.39$  is not in accordance with the recently published magneto-structural correlation of the pentacoordinate Ni(II) complexes,<sup>18</sup> where  $D = 32.7 - 151 \cdot \tau = -26.2 \text{ cm}^{-1}$  would be expected. The discrepancy in the sign of  $D$  could be explained by the different chromophore of Ni1, {NiO<sub>4</sub>N}, as compared to the data in ref. 18, where all the compounds possessed the {NiO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>} chromophore.  $D = -9.47 \text{ cm}^{-1}$  computed for Ni2 is in the range of hexacoordinate Ni(II) complexes.<sup>19</sup> Moreover, both Ni(II) atoms possess a large rhombicity ( $E/D > 0.25$ ), which practically means that the sign of  $D$  becomes irrelevant. The ZFS of pentacoordinate Co(II) complexes was recently studied<sup>20</sup> and it was shown that for  $\tau > 0.29$ , positive  $D$  is expected. Thus,  $D = +48.2 \text{ cm}^{-1}$  for Co1 seems to be in accordance with this prediction. For hexacoordinate Co2, an even larger  $D = +76.0 \text{ cm}^{-1}$  was found, which is in the range of similar Co(II) compounds.<sup>21</sup> Moreover, both Co(II) atoms possess a large rhombicity ( $E/D > 0.19$ ), which practically means that the sign of  $D$  is irrelevant. Thus, the axial type of the magnetic anisotropy should be observed for these ions.<sup>5c,20</sup> However, the CASSCF/NEVPT2 calculations for both Co1 and Co2 atoms also showed that there were close lying excited states with energies equal to 1022 and 678  $\text{cm}^{-1}$  (Table S2, ESI<sup>†</sup>), respectively. Therefore, the spin Hamiltonian formalism is not valid anymore, and the extracted values of the ZFS parameters and  $g$ -tensors must be treated with great care. This is also evident from the calculated value  $g_z = 1.939$  for Co2 (Table 3), which contradicts the expected  $g_i > 2.0$  for the 3d<sup>7</sup> electronic configuration.





**Table 1** The B3LYP/ZORA/def2-TZVP(-f) calculated net Mulliken spin densities, the  $\langle S^2 \rangle$  values and relative energies of the high-spin (HS) and broken-symmetry spin (BS) states for the molecular fragment  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  of **1**<sup>a</sup>

Spin state	$A_{ij}^b$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle$	$\rho(\text{Ni1})$	$\rho(\text{Ni2})$	$\rho(\text{Ni2}')$	$\rho(\text{Ni1}')$
HS, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	0	20.02(20.02)	1.69(1.67)	1.67(1.67)	1.67(1.67)	1.69(1.67)
BS11', $ \beta\alpha\alpha\beta\rangle$	60.708(77.204)	4.01(4.02)	-1.69(-1.68)	1.67(1.66)	1.67(1.66)	-1.69(-1.68)
BS12, $ \beta\beta\alpha\alpha\rangle$	131.824(133.583)	4.02(4.02)	-1.69(-1.68)	-1.67(-1.66)	1.67(1.66)	1.69(1.68)
BS12', $ \beta\alpha\beta\alpha\rangle$	-56.084(-36.429)	4.01(4.01)	-1.69(-1.67)	1.67(1.66)	-1.67(-1.66)	1.69(1.67)

<sup>a</sup> The values in parentheses were calculated for optimized geometries (see Experimental section for more details). <sup>b</sup>  $A_{ij} = \epsilon_{\text{BS}ij} - \epsilon_{\text{HS}}$ .

**Table 2** The B3LYP/ZORA/def2-TZVP(-f) calculated net Mulliken spin densities, the  $\langle S^2 \rangle$  values and relative energies of the high-spin (HS) and broken-symmetry spin (BS) states for the molecular fragment  $[\text{Co}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  of **2**<sup>a</sup>

Spin state	$A_{ij}^b$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle$	$\rho(\text{Co1})$	$\rho(\text{Co2})$	$\rho(\text{Co2}')$	$\rho(\text{Co1}')$
HS, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	0(0)	42.04(42.04)	2.74(2.73)	2.73(2.72)	2.73(2.72)	2.74(2.73)
BS11', $ \beta\alpha\alpha\beta\rangle$	75.773(69.719)	6.03(6.03)	-2.73(-2.72)	2.73(2.73)	2.73(2.73)	-2.73(-2.72)
BS12, $ \beta\beta\alpha\alpha\rangle$	156.312(149.526)	6.04(6.03)	-2.74(-2.73)	-2.73(-2.72)	2.73(2.72)	2.74(2.73)
BS12', $ \beta\alpha\beta\alpha\rangle$	-79.021(-77.703)	6.03(6.03)	-2.73(-2.72)	2.72(2.71)	-2.72(-2.71)	2.73(2.72)

<sup>a</sup> The values in parentheses were calculated for optimized geometries (see Experimental section for more details). <sup>b</sup>  $A_{ij} = \epsilon_{\text{BS}ij} - \epsilon_{\text{HS}}$ .

**Table 3** The CASSCF/NEVPT2/ZORA/def2-TZVP(-f) calculated ZFS parameters and g-factors for the Ni(II) and Co(II) atoms in compounds **1** and **2**<sup>a</sup>

	Atom	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$E/D$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>1</b>	Ni1	+26.8(+27.7)	0.256(0.229)	2.353(2.347)	2.441(2.431)	2.189(2.173)
	Ni2	-9.47(+9.37)	0.294(0.246)	2.213(2.219)	2.167(2.163)	2.259(2.254)
<b>2</b>	Co1	+48.2(-22.4)	0.301(0.304)	2.401(2.287)	2.787(2.129)	2.031(2.500)
	Co2	+76.0(+79.5)	0.191(0.245)	2.410(2.314)	2.769(2.806)	1.939(1.994)

<sup>a</sup> The values in italics must be taken with great care, because the first excited state is relatively close to the ground state.

Actually, it seems that the <sup>4</sup>F atomic term of Co(II) is split into a set of close-lying Kramers doublets (Table S2, ESI<sup>†</sup>), which resembles the situation generally found for other lanthanide-based Kramers ions, such as Dy(III) or Er(III). To evaluate the magnetic anisotropy in such systems, the individual Kramers doublets are usually treated with the effective spin Hamiltonian for  $S_{\text{eff}} = 1/2$ , which results in  $g_{\text{eff}}$ -tensors. Then, the  $g$ -anisotropy is a measure of the magnetic anisotropy. Such a procedure applied for the ground Kramers doublets of Co1 and Co2 revealed  $g_{\text{eff},x} = 1.622$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2.626$ ,  $g_{\text{eff},z} = 7.422$  and  $g_{\text{eff},x} = 2.097$ ,  $g_{\text{eff},y} = 3.349$ ,  $g_{\text{eff},z} = 6.751$ , respectively. Obviously, there is the axial type of the magnetic anisotropy ( $g_{\text{eff},z} \gg g_{\text{eff},x,y}$ ), but with a significant rhombic character ( $g_{\text{eff},x,y} > 0$ ). In the case of the BP86-optimized geometries of **1** and **2**, the hexacoordinate M2 and M2' metal atoms are little affected by a small change of the coordination geometry, and the CASSCF/NEVPT2 calculated ZFS parameters,  $|D|$  and  $E/D$ , are very similar to those calculated for the geometries extracted from X-ray data, see Table 3 and Tables S6, S7 (ESI<sup>†</sup>). The same also holds for the pentacoordinate Ni1 (Ni1') atoms where upon geometry optimization the  $\tau$  shifted from 0.39 to the value of 0.41, hence the ZFS parameters are almost the same, e.g.  $D$  changed from +26.8 cm<sup>-1</sup> to +27.7 cm<sup>-1</sup>, see Table 3. In contrast, the coordination geometry of pentacoordinate Co1 (Co1') atoms considerably changed as manifested by the increase of  $\tau$  from 0.39 to 0.57. This significant distortion can be attributed to the Jahn-Teller effect, which operates for square-pyramid geometry due to the <sup>4</sup>E ground state. Such a large

change of  $\tau$  is reflected also in the ZFS parameters,  $D$  changed from +48.2 cm<sup>-1</sup> to -22.4 cm<sup>-1</sup>, but leaving the rhombicity still very large,  $E/D = 0.30$ . Analogous analysis of the ground Kramers doublets with the effective spin  $S_{\text{eff}} = 1/2$  for Co1 and Co2 centers resulted in  $g_{\text{eff},x} = 1.478$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2.112$ ,  $g_{\text{eff},z} = 6.920$  and  $g_{\text{eff},x} = 2.170$ ,  $g_{\text{eff},y} = 2.916$ ,  $g_{\text{eff},z} = 7.058$ , respectively. Thus, the results obtained for the optimized geometry of **2** also show the axial type of the magnetic anisotropy ( $g_{\text{eff},z} \gg g_{\text{eff},x,y}$ ) with a substantial rhombic character ( $g_{\text{eff},x,y} > 0$ ).

**Analysis of the experimental magnetic data.** Based on the molecular structures of **1** and **2**, the following spin Hamiltonian can be postulated

$$\hat{H} = -J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_{1'} \cdot \vec{S}_{2'}) - J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_{2'} + \vec{S}_{1'} \cdot \vec{S}_2) - J_3(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_{2'}) + \sum_{i=1}^4 D_i'(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + E_i'(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B_a \sum_{i=1}^4 g \hat{S}_a \quad (3)$$

where the isotropic exchange, the zero-field splitting and Zeeman terms were included. Evidently, there are too many free parameters ( $J_1, J_2, J_3, D_1, E_1, D_2, E_2, g$ ) to fit the experimental magnetic data. To avoid over-parameterization, firstly, we focused on the temperature-dependent data of **1**, where the prevailing antiferromagnetic exchange should lead to the non-magnetic ground spin state little affected by the zero-field splitting. As a result, there are only four parameters ( $J_1, J_2, J_3, g$ )



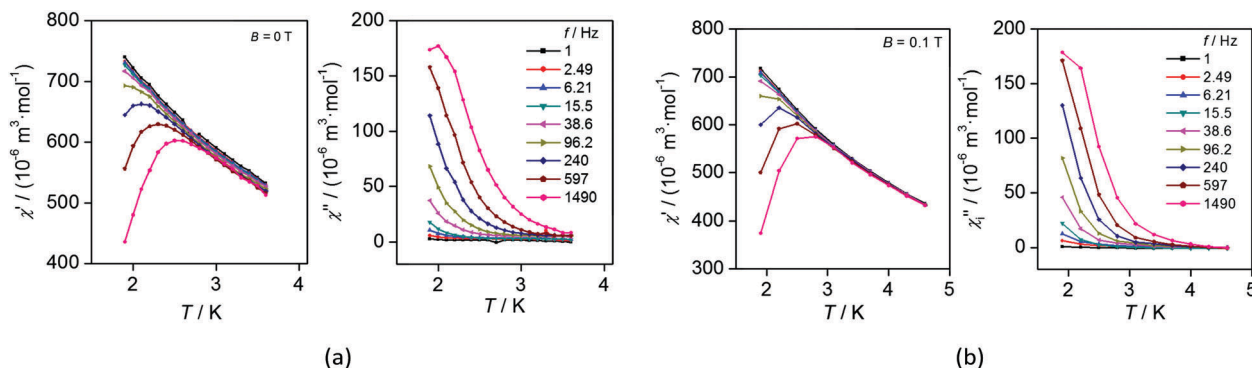


Fig. 5 AC susceptibility measurements in zero (a) and non-zero ( $B = 0.1$  T) applied magnetic field (b) for **2**.

to vary. Interestingly, the DFT-calculated  $J$ -parameters ( $J_1 = -10.6$  cm $^{-1}$ ,  $J_2 = +20.7$  cm $^{-1}$ ,  $J_3 = +2.51$  cm $^{-1}$ ,  $g = 2.28$ ) describe the magnetic data of **1** very well (Fig. 3). Actually, a good fit was already obtained for the case where we neglected the smallest exchange parameter ( $J_3 = 0$ ) and we found  $J_1 = -10.1$  cm $^{-1}$ ,  $J_2 = +15.5$  cm $^{-1}$ ,  $J_3 = 0$  (fixed), and  $g = 2.32$  (Fig. 3). These parameter's sets describe also the isothermal magnetization data fairly well, especially at  $T = 5$  K (Fig. 3). Further improvement would be obtained by introducing also ZFS parameters ( $D_1$ ,  $E_1$ ,  $D_2$ ,  $E_2$ ), however, this would lead to over-parameterization and thus would result in untrustworthy parameters. A similar approach was adopted for **2**. At first, the  $J$ -parameters calculated from DFT were used to simulate magnetic data (Fig. 3), but there was a surprisingly large discrepancy. This can be explained by the fact that CASSCF/NEVPT2 calculations showed that the spin Hamiltonian is not applicable for the cobalt ions due to low-lying excited states.

We encountered a similar inconsistency between the DFT-calculated  $J$ -parameters and experimental magnetic data for the dinuclear compound  $[\text{Co}_2(\text{bedmpzp})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$  (bedmpzp = bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl-1-ethyl)(2-pyridylmethyl)amine), where CASSCF/NEVPT2 calculations were also performed and indicated the presence of close-lying excited states.<sup>22</sup> Of course, we tried to fit the magnetic data of **2** with the spin Hamiltonian in eqn (3) neglecting the zero-field splitting terms in the temperature range from 10 to 300 K and good fits were obtained with  $J_1 = +1.41$  cm $^{-1}$ ,  $J_2 = +7.30$  cm $^{-1}$ ,  $J_3 = +0.84$ ,  $g = 2.49$  or also for  $J_1 = +1.84$  cm $^{-1}$ ,  $J_2 = +7.35$  cm $^{-1}$ ,  $J_3 = 0$  (fixed),  $g = 2.49$  (Fig. 3). Nevertheless, we must stress here that despite the fact that the magnetic data of **2** can be fitted within the spin Hamiltonian formalism, a more sophisticated model including the contribution of the orbital angular momentum is needed to properly describe the experimental data. Such an approach, known as the Griffith-Figgis formalism, is only available for (pseudo)-octahedral Co(II) complexes<sup>23</sup> and is completely missing for pentacoordinate Co(II) compounds. Furthermore, there is an unsolved problem, *i.e.* how to treat magnetic exchange among Co(II) atoms in the situation where the spin Hamiltonian is not applicable. Usually, in the case of the Kramers ions, the exchange can be treated with the Ising model, however, this is not permitted in our case, because according to CASSCF/NEVPT2 calculations, the effective  $g$ -factors for  $S_{\text{eff}} = 1/2$  are

all non-zero. Thus, we must conclude that the analysis of the magnetic data for polynuclear complexes with a large contribution of the angular momentum is still a great challenge for magnetochemistry.

**Dynamic magnetic data.** The ferromagnetic coupling and significant magnetic anisotropy found in **2** encouraged us to study also the dynamic magnetic properties. Therefore, AC susceptibility measurements in the frequency range from 1 to 1500 Hz were performed in zero and non-zero static magnetic fields (Fig. 5). Evidently, there is a frequency-dependent non-zero out-of-phase signal for AC susceptibility below 3.5 K for both measurements. However, there is only one maximum for  $B_{\text{dc}} = 0$  T, and therefore we cannot estimate  $U_{\text{eff}}$  by fitting AC susceptibility data to the one-component Debye model and Arrhenius plot. Therefore, the data for  $B_{\text{dc}} = 0$  T were analyzed using the approximate relationship<sup>24</sup>

$$\ln(\chi''/\chi') = \ln(2\pi f\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT \quad (4)$$

giving the following values of the energy barrier ( $U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$ ) and relaxation time ( $\tau/10^{-6}$  s): 8.9, 0.35 for  $f = 15.5$  Hz, 8.4, 1.2 for  $f = 38.6$  Hz, 9.3, 1.1 for  $f = 96.2$  Hz, 9.8, 1.3 for  $f = 240$  Hz, 12, 0.51 for  $f = 597$  Hz, 12, 1.4 for  $f = 1490$  Hz (Fig. 6). The slight variation

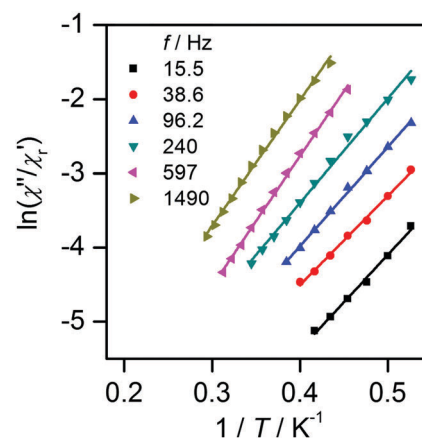


Fig. 6 Analysis of the AC susceptibility data measured in a zero static external field according to eqn (4).



of the fitted parameters ( $U_{\text{eff}} = 8.4\text{--}12 \text{ cm}^{-1}$ ) is most likely caused by omitting the distribution of the relaxation processes.

## Conclusions

In this work, we reported on the synthesis, structural and magnetic properties of two isostructural compounds  $[\text{M}_4^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  (**1**),  $\text{Co}$  (**2**)). The crystal structure of **1** revealed that this compound possesses a  $\{\text{Ni}_4\text{O}_6\}^{2-}$  core with a defective dicubane topology and with mixed penta- and hexa-coordination. The isostructurality of **2** was confirmed by powder X-ray diffraction measurements. The analysis of variable temperature magnetic data by applying the spin Hamiltonian formalism revealed competing ferro- and antiferromagnetic interactions leading to the  $S = 0$  ground state in **1**, but in **2** the exchange interactions are of ferromagnetic nature providing thus the  $S = 6$  ground state. The analysis of experimental data was supported by theoretical calculations and the use of BS-DFT calculations resulted in prediction of the magnetic exchange coupling constants, which agree rather well with those obtained from the experiment in the case of compound **1**. In **2**, the calculated exchange couplings were also predicted to be of prevailing antiferromagnetic nature and this is in stark contrast to the results of the fitting of the experimental data. With the aim to elucidate this contradiction and to obtain magnetic anisotropy parameters for each metal atom in **1** and **2**, multiconfigurational CASSCF/NEVPT2 calculations were performed. As a result, large magnetic anisotropy both for penta- and hexa-coordinate Ni(II)/Co(II) atoms was predicted. More importantly, it was revealed that the first excited states in **2** are very close to the ground state and thus the spin Hamiltonian formalism is not valid anymore. In other words, the magnetism of Co(II) atoms in **2** cannot be adequately described by a well-separated spin state with  $S = 3/2$ . Therefore, in **2**, all the fitted or computed magnetic parameters derived within the spin Hamiltonian formalism must be taken with great care. Thus, the above-mentioned discrepancy between the DFT-calculated  $J$ -parameters of **2** and the experimental magnetic data stem from the fact that single-determinant calculations, such as those based on DFT, cannot properly account for the multiconfigurational character of the Co(II) atoms in **2** and the large contribution of the angular momentum to the ground state. Furthermore, the large magnetic anisotropy in **2** resulted also in the observation of the slow relaxation of the magnetization in the zero-applied static magnetic field, which makes **2** only the first example of a single-molecule magnet with the  $\{\text{Co}_4\text{O}_6\}^{2+}$  defective dicubane core and mixed hexa- and pentacoordination of the central atoms.

## Experimental

### Synthesis

All used chemicals and solvents were purchased from commercial sources and used without any further purification.

$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**1**). An orange solution of  $\text{H}_2\text{L}$  (0.05 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $30 \text{ cm}^3$ ) was mixed with a green solution

of  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.06 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $10 \text{ cm}^3$ ) and the resultant red solution was stirred for 15 min. Tripropylamine (0.07 g, 0.48 mmol in 3 ml of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) was then added dropwise. The reaction mixture was refluxed for next 15 minutes and the brownish orange precipitate was filtered off. The mother liquor was left undisturbed at room temperature, and dark green prism shaped crystals were obtained after a few days. Yield: 61%. Elemental analysis (crystalline phase): Anal. calcd for  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ni}_4$  (1143.74): C, 56.7; H, 3.9; N, 4.9. Found: C, 56.8; H, 3.9; N, 4.8. FT-IR (ATR;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055(m), 3002(m), 2909(m), 2835(m), 2774(m), 1617(s), 1587(s), 1538(m), 1439(s), 1380(m), 1336(w), 1296(s), 1253(s), 1220(m), 1169(w), 1153(m), 1124(w), 1109(w), 1024(m), 919(w), 828(m), 737(s), 618(w), 517(w), 492(w), 450(w).

$[\text{Co}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (**2**). The synthesis was performed under an inert  $\text{N}_2$  atmosphere. An orange solution of  $\text{H}_2\text{L}$  (0.05 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $30 \text{ cm}^3$ ) was mixed with a red solution of  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.06 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $10 \text{ cm}^3$ ) and the resultant brown orange solution was stirred for 15 min. Tripropylamine (0.07 g, 0.48 mmol in 3 ml of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) was then added dropwise. The reaction mixture was stirred for next 15 minutes and a brownish orange precipitate was filtered off. The mother liquor was left undisturbed at room temperature and a red microcrystalline powder was obtained after a few days. Yield: 69%. Anal. calcd for  $\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_9\text{Co}_4$  (1112.66): C, 57.2; H, 3.6; N, 5.0. Found: C, 57.3; H, 3.3; N, 4.9. FT-IR (ATR;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060(m), 3015(m), 2917(m), 1600(s), 1581(s), 1542(m), 1434(s), 1378(m), 1328(w), 1278(s), 1235(s), 1214(m), 1168(w), 1144(m), 1125(w), 1106(w), 1035(m), 920(w), 826(m), 739(s), 606(w), 511(w), 489(w), 446(w).

### Equipment, measurements and software

Elemental analysis was performed on a Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS-O Analyzer. Infrared spectra of the compounds were recorded with a Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR spectrometer using the ATR technique on a diamond plate in the region of  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . Temperature dependent ( $T = 1.9\text{--}300 \text{ K}$ ,  $B = 0.1 \text{ T}$ ) and field dependent ( $B = 0\text{--}7 \text{ T}$ ,  $T = 2$  and  $5 \text{ K}$ ) magnetic measurements were carried out on powder samples on a SQUID magnetometer MPMS-XL7 (Quantum Design) for **1** and a PPMS Dynacool system (Quantum Design) with the VSM option for **2**. The data were corrected for the diamagnetism of the constituents.

**X-ray diffraction analysis.** Single crystal X-ray diffraction data are listed in Table S1 (ESI<sup>†</sup>). The data were acquired using an Oxford diffraction Xcalibur 2 CCD diffractometer with a Sapphire CCD detector, a sealed tube ( $\text{Mo K}\alpha$  radiation,  $K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and equipped with an Oxford Cryosystems nitrogen gas-flow apparatus. The CrysAlis program package (version 1.171.33.52, Oxford Diffraction) was used for data collection and reduction.<sup>25</sup> The molecular structures were solved by direct methods SHELX-2014 and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically on  $F^2$  using the full-matrix least-squares procedure SHELXL-2014.<sup>26</sup> All the hydrogen atoms were found in differential Fourier maps and their parameters were refined using a riding model with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2$  (CH,  $\text{CH}_2$ , OH) or  $1.5U_{\text{eq}}(\text{CH}_3)$ . The X-ray



powder diffraction patterns of all solid samples were recorded on a Mini-Flex600 (Rigaku) instrument equipped with Bragg-Brentano geometry, and with iron-filtered Cu  $K\alpha$  1,2 radiation.

**Theoretical methods.** *Ab initio* theoretical calculations were performed with an ORCA 3.0.3 computational package.<sup>16</sup> Single point DFT energy calculations based on X-ray geometries were done using the B3LYP functional.<sup>27</sup> The isotropic exchange constants  $J$  were calculated by comparing the energies of high-spin (HS) and broken-symmetry spin (BS) states using Ruiz's approach.<sup>28</sup> Calculations of the ZFS parameters were performed using the state average complete active space self-consistent field (SA-CASSCF)<sup>29</sup> wave functions complemented by N-electron valence second order perturbation theory (NEVPT2).<sup>30</sup> The active spaces of the CASSCF calculations comprise five metal-based d-orbitals and eight electrons for nickel atoms, and seven electrons for cobalt atoms, CAS(8,5) and CAS(7,5), respectively. In the state averaged approach all multiplets for the given electron configuration were equally weighted, which means 10 triplet and 15 singles states for nickel atoms, and 10 quartet and 40 doublet states for cobalt atoms. The ZFS parameters, based on dominant spin-orbit coupling contributions from excited states, were calculated through the quasi-degenerate perturbation theory (QDPT),<sup>31</sup> in which approximations to the Breit-Pauli form of the spin-orbit coupling operator (SOMF approximation)<sup>32</sup> and the effective Hamiltonian theory<sup>33</sup> were utilized. In DFT calculations, the relativistic version of the polarized triple- $\zeta$  quality basis set (def2-TZVP(-f)) proposed by Ahlrichs and coworkers was used for all atoms, whereas in the case of CASSCF calculations the relativistic version of def2-TZVP(-f) was used for Co/Ni, N, O atoms and def2-SVP was used for C and H atoms.<sup>34</sup> We also used the RI approximation with the decontracted auxiliary def2-TZV/J or def2-TZV/C Coulomb fitting basis sets and the chain-of-spheres approximation to exact exchange.<sup>35</sup> Increased integration grids (Grid5 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used in all calculations. Analogous calculations were also done for the optimized geometries of **1** and **2**, where the respective geometries were optimized using the BP86 functional and ZORA with the relativistic version def2-TZVP(-f) for Ni/Co, N, O atoms and def2-SVP for C and H atoms. Atom pairwise dispersion correction to the DFT energy with Becke-Johnson damping (D3BJ) was also included.<sup>36</sup> The list of optimized atomic coordinates is available in the ESI† in Tables S4 and S5.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support from the National Programme of Sustainability I (LO1305) of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and from Palacký University in Olomouc (PrF\_2016\_007 and PrF\_2017\_018).

## Notes and references

- 1 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- 2 (a) C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, E. K. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2754–2755; (b) Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru and A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11948–11951; (c) R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru and R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 673–678; (d) J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Reken, P. P. Power, F. Neese and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 125–138; (e) 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 and S. Gao, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1802–1806.
- 3 (a) S. K. Singh, M. F. Beg and G. Rajaraman, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 672–680; (b) C. Das, A. Upadhyay, S. Vaidya, S. K. Singh, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6137–6140; (c) S. K. Singh, T. Gupta and G. Rajaraman, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10835–10845; (d) K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Y. Horii, T. Morita, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7716–7725; (e) M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean and G. J. Long, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13123–13131; (f) K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda and M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2124–2148.
- 4 (a) I. A. Kuhne, N. Magnani, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, C. Anson and A. K. Powell, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1882–1885; (b) J.-L. Liu, W.-Q. Lin, Y.-C. Chen, J.-D. Leng, F.-S. Guo and M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 457–463; (c) G. P. Guedes, S. Soriano, N. M. Comerlato, N. L. Speziali, M. A. Novak and M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **37**, 101–105; (d) M. Ibrahim, Y. Lan, B. S. Bassil, Y. Xiang, A. Suchopar, A. K. Powell and U. Kortz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4708–4711.
- 5 (a) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392; (b) S. Gómez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde and E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 676–678; (c) R. Herchel, L. Váhovská, I. Potočník and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5896–5898.
- 6 (a) M. Pait, A. Bauzá, A. Frontera, E. Colacio and D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 4709–4723; (b) Y.-Z. Gao, Y.-A. Zhang and J. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, **54**, 85–88; (c) P. S. Perlepes, A. A. Athanasopoulou, K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes and T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 16605–16609; (d) S.-H. Zhang, Y. D. Zhang, H. H. Zou, J. J. Guo, H. P. Li, Y. Song and H. Liang, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **396**, 119–125; (e) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A.-L. Barra, A. B. Antunes and W. Wernsdorfer, D: Luneau, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6645–6654; (f) S.-H. Zhang, L.-F. Ma, H.-H. Zou, Y. G. Wang, H. Liang and M. H. Zeng, *Dalton Trans.*, 2011,



- 40, 11402–11409; (g) A. Scheurer, A. M. Ako, R. W. Saalfrank, F. W. Heinemann, F. Hampel, K. Petukhov, K. Gieb, M. Stocker and P. Muller, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 4784–4792; (h) L. Zhao, J. Wu, H. Ke and J. Tang, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3519–3525; (i) H. Ke, L. Zhao, Y. Guo and J. Tang, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2699–2705.
- 7 (a) F. J. Klinke, A. Das, S. Demeshko, S. Dechert and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 2976–2982; (b) A. Ghisolfi, K. Y. Monakhov, R. Pattacini, P. Braunstein, X. López, C. de Graaf, M. Speidrich, J. van Leusen, H. Schilder and P. Kogerler, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7847–7859; (c) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer and P. Braunstein, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5013–5024; (d) G. Aromí, E. Bouwman, E. Burzurí, C. Carbonera, J. Krzystek, F. Luis, C. Schlegel, J. van Slageren, S. Tanase and S. J. Teat, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 11158–11166; (e) P. L. Feng, C. C. Beedle, C. Koo, J. Lawrence, S. Hill and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 3465–3480; (f) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill and M. Murrie, *Dalton Trans.*, 2008, 6409–6414; (g) E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G.-D. Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 529–546; (h) M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Riviere, W. Wernsdorfer, E. Brechin and T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2219–2222.
- 8 (a) P. Khakhlary, C. E. Anson, A. Mondal, A. K. Powell and J. B. Baruah, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2964–2969; (b) S. Liu, S. Wang, F. Cao, H. Fu, D. Li and J. Dou, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 1310–1313; (c) S. Banerjee, M. Nandy, S. Sen, S. Mandal, G. M. Rosair, A. M. Z. Slawin, C. J. Gómez-García, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidolin and S. Mitra, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1652–1661; (d) R. Pattacini, P. Teo, J. Zhang, Y. Lan, A. K. Powell, J. Nehr Korn, O. Waldmann, T. S. Andy Hor and P. Braumstein, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10526–10534; (e) S. G. Telfer, R. Kuroda, J. Lefebvre and D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4592–4601; (f) M. Koikawa, M. Ohba and T. Tokii, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2257–2262.
- 9 (a) I. Oyarzabal, J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Diéguez, J. M. Seco and E. Colacio, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6825–6838; (b) D. Das, G. Mahata, A. Adhikary, S. Konar and K. Biradha, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 4132–4141; (c) L. Botana, J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Diéguez, J. M. Seco, I. Oyarzabal and E. Colacio, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 13509–13524; (d) T. Nakajima, K. Seto, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, T. Tanase, M. Mikuriya and H. Sakiyama, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5021–5033; (e) R. Modak, Y. Sikdar, S. Mandal, C. J. Gómez-García, S. Benmansour, S. Chatterjee and S. Goswami, *Polyhedron*, 2014, **70**, 155–163; (f) H.-H. Chen, J. Yang, Y.-Y. Liu and J.-F. Ma, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5168–5178; (g) H.-S. Wang and Y. Song, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **35**, 86–88; (h) J.-P. Zhao, R. Zhao, Q. Yang, B.-W. Hu, F.-C. Liu and X.-H. Bu, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 14509–14515; (i) P.-P. Yang, C.-Y. Shao, Y. Xu and L.-L. Zhu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 548–551; (j) S.-Y. Lin, G.-F. Xu, L. Zhao, Y.-N. Guo, J. Tang, Q.-L. Wang and G.-X. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **373**, 173–178; (k) A. N. Georgopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Ballesteros, B. Abarca and A. K. Boudalis, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3167–3176; (l) A. K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca and R. Ballesteros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3796–3801; (m) C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Boča, M. Korabic, J. Mrozinski, S. P. Perlepes and E. G. Bakalbassis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2236–2252; (n) P. King, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Dalton Trans.*, 2004, 2670–2676.
- 10 (a) M. Cindrić, G. Pavlović, D. Pajić, K. Zadro, D. Cinčić, T. Hrenar, E. Lekšić, A. Belen Pinar Prieto, P. Lazić and D. Šišak Jung, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6604–6614; (b) J. Wang, C. Feng, C. M. Ge, S. Zhang and H. Hai, *J. Cluster Sci.*, 2016, **27**, 2001–2011; (c) R. Modak, Y. Sikdar, A. E. Thuijs, G. Christou and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10192–10202; (d) E. Loukopoulos, B. Berkoff, K. Griffiths, V. Keebić, V. N. Dokorou, A. C. Tsipis, A. Escuer and G. E. Kostakis, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 6753–6764.
- 11 R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18622–18634.
- 12 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanriijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 13 R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 8625–8638.
- 14 J.-D. Leng, S.-K. Xing, R. Herchel, J.-L. Liu and M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5458–5466.
- 15 M. Machata, I. Nemeč, R. Herchel and Z. Trávníček, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 25821–25827.
- 16 F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 17 F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 526–563.
- 18 I. Nemeč, R. Herchel, I. Svoboda, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9551–9560.
- 19 J. Titiš and R. Boča, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3971–3973.
- 20 I. Nemeč, R. Herchel, X. Zhang and Z. Trávníček, *Synth. Met.*, 2016, **215**, 158–163.
- 21 J. Titiš and R. Boča, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11838–11845.
- 22 R. Herchel, Z. Dvořák, Z. Trávníček, M. Mikuriya, R. R. Louka, F. A. Mautner and S. S. Massoud, *Inorg. Chim. Acta*, 2016, **451**, 102–110.
- 23 R. Boča, *A Handbook of Magnetochemical Formulae*, Elsevier, 2012.
- 24 (a) J. Bartolomé, G. Filoti, V. Kuncser, G. Schinteie, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, D. Prodius and C. Turta, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 014430; (b) R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8300–8302.
- 25 CrysAlis software package, Version 1.171.33.52, Agilent Technologies, Yarnton, England.
- 26 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 27 (a) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789; (b) A. D. Becke,



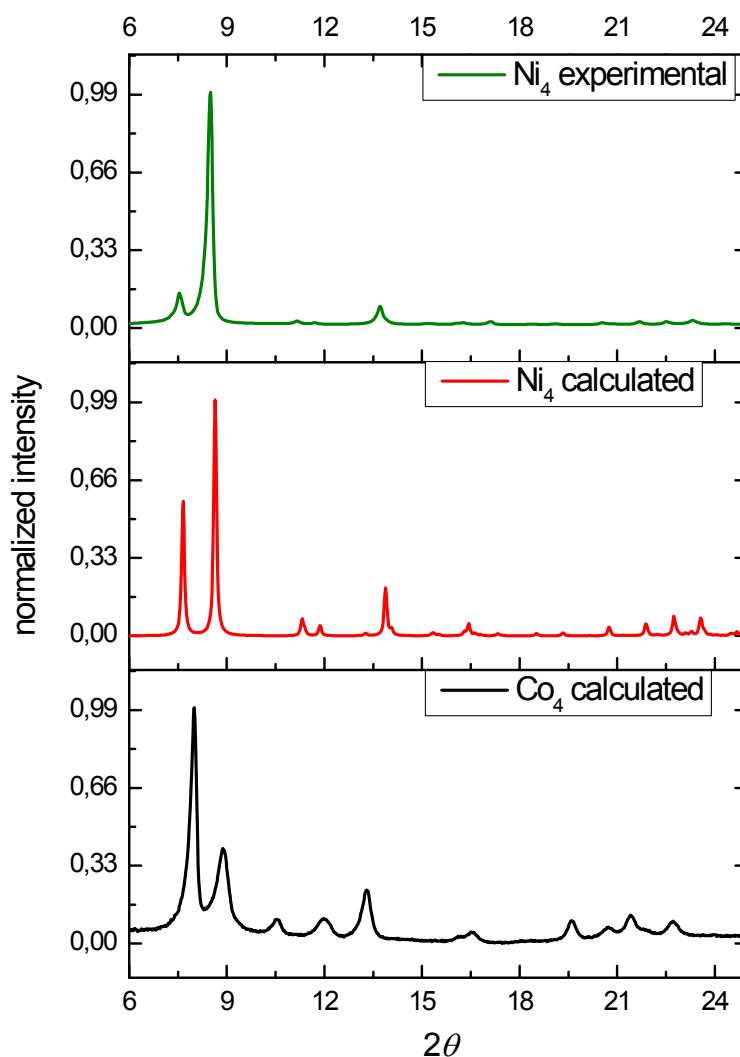
- J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377; (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652; (d) P. L. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 28 (a) E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 982–989; (b) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1391–1400.
- 29 P. A. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 189–194.
- 30 (a) C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10256; (b) C. Angeli, R. Cimiraglia and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297–305; (c) C. Angeli, R. Cimiraglia and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138–9153; (d) S. Borini, M. Cestari and R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4043–4049; (e) C. Angeli, B. Bories, A. Cavallini and R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 054108.
- 31 D. Ganyushin and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 024103.
- 32 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 034107.
- 33 R. Maurice, R. Bastardis, C. Graaf, N. Suaud, T. Mallah and N. Guihéry, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2977–2984.
- 34 (a) A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571–2577; (b) A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835; (c) F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 35 (a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98–109; (b) R. Izsak and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 144105.
- 36 (a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104; (b) S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.



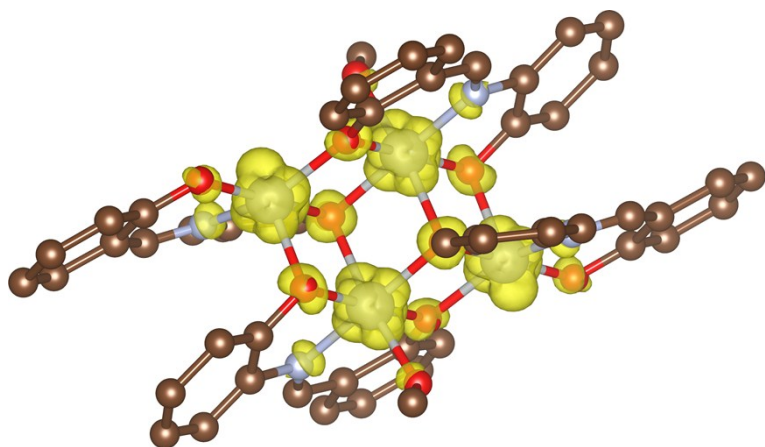
## Electronic Supplementary Information (ESI)

### Tetranuclear Ni(II) and Co(II) Schiff-base complexes with an $M_4O_6$ defective dicubane-like core: zero-field SMM behavior in the cobalt analogue

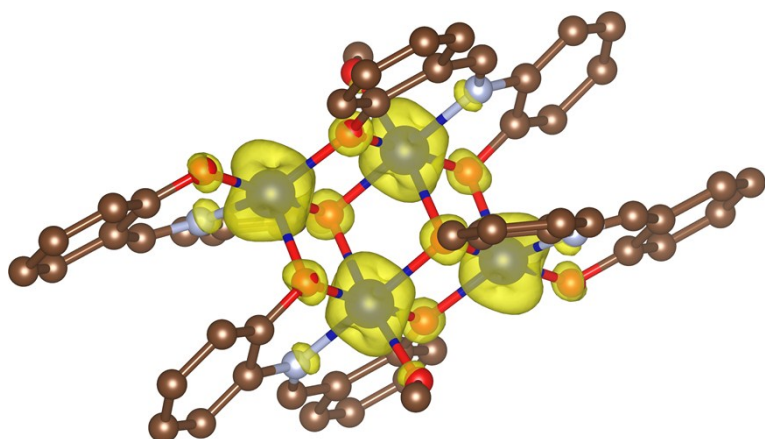
Ivan Nemeč, Radovan Herchel, Marek Machata and Zdeněk Trávníček\*



**Fig. S1** Comparison of the calculated powder diffraction pattern for **1** (red line) with the experimental diffraction patterns collected for **1** (green) and **2** (black). Note: temperature of the single-crystal measurement was 150 K, while temperature of the powder diffraction experiments was 298 K.

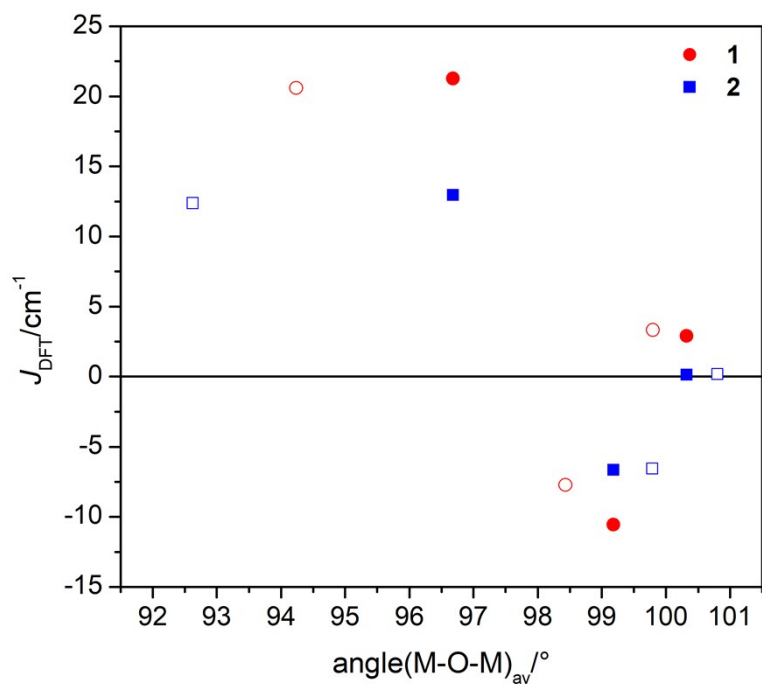


**Fig. S2** The calculated the isodensity surfaces of the HS spin states using B3LYP/ZORA/def2-TZVP(-f) for **1**. The spin density is represented by yellow surface with the cutoff values of  $0.01 \text{ e}\cdot\text{boh}^{-3}$ . Hydrogen atoms were omitted for clarity.

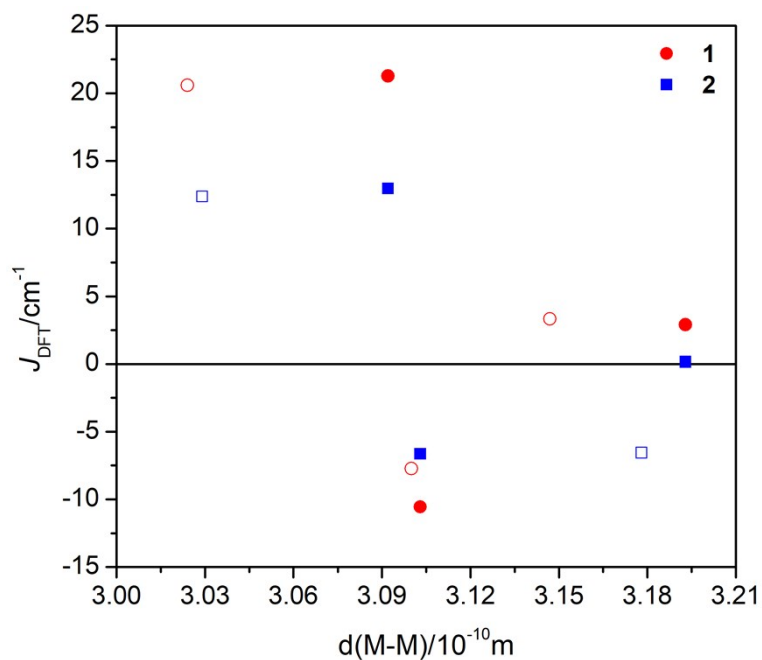


**Fig. S3** The calculated the isodensity surfaces of the HS spin states using B3LYP/ZORA/def2-TZVP(-f) for **2**. The spin density is represented by yellow surface with the cutoff values of  $0.01 \text{ e}\cdot\text{boh}^{-3}$ . Hydrogen atoms were omitted for clarity.



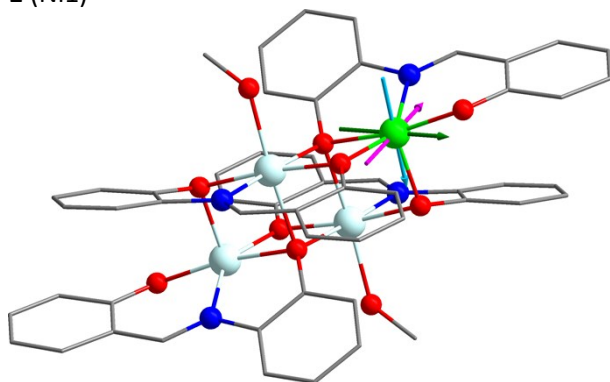


**Fig. S4** The DFT derived  $J_{ab}$ -parameters for compounds **1** and **2** vs. average  $M-O-M_b$  angles. Full symbols calculated for X-ray derived molecular geometries, empty symbols for BP86-optimized geometries.

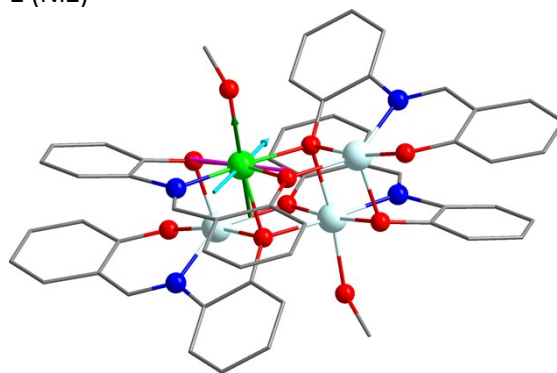


**Fig. S5** The DFT derived  $J_{ab}$ -parameters for compounds **1** and **2** vs. interatomic distance  $d(M \cdots M_b)$ . Full symbols calculated for X-ray derived molecular geometries, empty symbols for BP86-optimized geometries.

1 (Ni1)

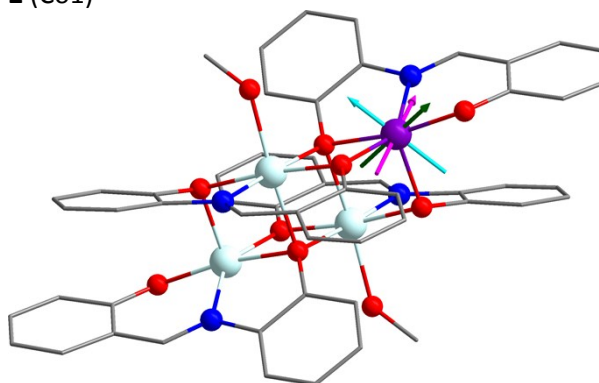


1 (Ni2)

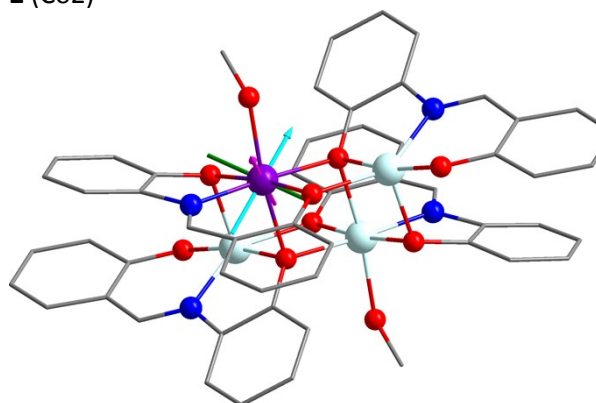


**Fig. S6** The CASSCF/NEVPT2 principal axes of ZFS *D*-tensors (DX - magenta, DY – dark green, DZ – cyan) visualized together with the molecular structure  $[\text{NiZn}_3(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  derived from X-ray data of compound **1**. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

2 (Co1)



2 (Co2)



**Fig. S7** The CASSCF/NEVPT2 principal axes of ZFS *D*-tensors (DX - magenta, DY – dark green, DZ – cyan) visualized together with the molecular structure  $[\text{CoZn}_3(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  derived from X-ray data of compound **1**. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

**Table S1.** Basic crystallographic data for compound **1**

<b>1</b>	
Formula	C <sub>54</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	1143.74
Crystal system	Triclinic
Space group	$\bar{P}1$
$\lambda$ (Å)	0.71073
<i>a</i> (Å)	8.4860(4)
<i>b</i> (Å)	12.0008(7)
<i>c</i> (Å)	12.9636(7)
$\alpha$ (°)	112.276(5)
$\beta$ (°)	97.062(4)
$\gamma$ (°)	108.048(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1117.36(11)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> (K)	150
$\rho_{\text{calcd}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.700
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.730
Data/restraints/parameters	3932/9/345
Goodness-of-fit	0.975
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0407/0.0523
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]/ <i>R</i> <sub>1</sub> (all)	0.0340/0.0505
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (all)	0.0713/0.0767
Maximum peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.568 and -0.669
CCDC number	1443521

**Table S2.** Energy levels (cm<sup>-1</sup>) of ligand field multiplets in zero magnetic field derived from CASSCF/NEVPT2/ZORA/def2-TZVP(-f) calculations for **1-2** using molecular geometries from X-ray data.

	<b>1</b> (Ni1)	<b>1</b> (Ni2)	<b>2</b> (Co1)	<b>2</b> (Co2)
0:	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1:	19.9124	5.5776	0.0000	0.0000
2:	33.6048	12.2600	108.6404	160.1502
3:	4649.5372	8828.6879	108.6404	160.1502
4:	4749.4851	8939.8416	1021.7460	677.9864
5:	4939.7037	9033.2666	1021.7460	677.9864
6:	5931.1779	10147.2092	1169.4523	951.2741
7:	5972.9875	10174.4712	1169.4523	951.2741
8:	6105.5744	10259.1703	2242.9614	1370.9282
9:	10524.9791	13091.6143	2242.9614	1370.9282
10:	10581.7591	13228.5985	2320.1414	1491.2767
11:	10860.2768	13236.7928	2320.1414	1491.2767
12:	11403.8269	14759.4480	4725.0934	6402.4954
13:	11440.4924	16427.3591	4725.0934	6402.4954
14:	11662.9975	16966.0539	4827.1980	8942.2090
15:	13050.2594	16987.9052	4827.1980	8942.2090
16:	14295.3390	17093.8339	8666.3008	8999.3739
17:	14355.0085	18710.5261	8666.3008	8999.3739

18:	14509.6350	18907.0724	8697.5106	11048.8589
19:	15165.1431	18971.0673	8697.5106	11048.8589
20:	15372.8663	19843.3780	9033.4350	11490.1681
21:	15384.5953	19884.9074	9033.4350	11490.1681
22:	16426.4193	20010.0515	10464.3633	11556.4711
23:	20334.1239	24648.8873	10464.3633	11556.4711
24:	21024.0061	25696.2082	10577.2027	12813.1363
25:	23639.1967	28348.4117	10577.2027	12813.1363
26:	23779.2594	29031.0805	14061.9996	12907.0795
27:	23809.2132	29166.4345	14061.9996	12907.0795
28:	25190.4965	29231.6830	15539.7321	15861.9516
29:	26480.8494	29687.3520	15539.7321	15861.9516
30:	26930.5434	30743.2555	16005.7541	17221.9311
31:	27028.6116	30786.4542	16005.7541	17221.9311
32:	27320.3165	30875.7524	16166.3072	18513.7906
33:	28286.1938	31041.2147	16166.3072	18513.7906
34:	28357.8953	32302.7354	16211.2479	19023.2684
35:	28478.1506	32324.3565	16211.2479	19023.2684
36:	29421.9424	32413.1454	18651.6918	19677.5032
37:	31779.2298	34813.2335	18651.6918	19677.5032
38:	32824.6376	34929.4847	19574.8707	21401.9660
39:	34707.7461	40441.7819	19574.8707	21401.9660
40:	35213.6933	40781.0836	19665.0612	22188.0003
41:	35664.5122	41476.1374	19665.0612	22188.0003
42:	36634.3485	42281.2755	19714.4345	22665.9791
43:	36985.7438	42592.1095	19714.4345	22665.9791
44:	62162.2165	67092.0313	19834.9353	22937.5653
45:			19834.9353	22937.5653
46:			20087.5457	23052.5231
47:			20087.5457	23052.5231
48:			21898.2344	23258.6506
49:			21898.2344	23258.6506
50:			22175.6480	23505.0438
51:			22175.6480	23505.0438
52:			22242.4870	23677.2247
53:			22242.4870	23677.2248
54:			22639.2923	24368.4840
55:			22639.2923	24368.4840
56:			23057.5519	24590.9532
57:			23057.5519	24590.9532
58:			23265.9135	26812.1502
59:			23265.9135	26812.1502
60:			25946.2395	27335.2051
61:			25946.2395	27335.2051
62:			26037.6005	27403.8286
63:			26037.6005	27403.8286
64:			26847.9900	29310.9376
65:			26847.9900	29310.9376
66:			27514.6632	29806.4614
67:			27514.6632	29806.4614
68:			28189.5221	30297.9765
69:			28189.5221	30297.9765
70:			28886.9392	31280.8307
71:			28886.9392	31280.8307
72:			29754.6857	32548.9823
73:			29754.6857	32548.9823
74:			30809.8497	33133.7949

75:			30809.8497	33133.7949
76:			31502.7698	33502.4233
77:			31502.7698	33502.4233
78:			32264.0568	34712.5924
79:			32264.0568	34712.5924
80:			32428.3719	36374.4375
81:			32428.3719	36374.4375
82:			32707.9534	36975.0474
83:			32707.9534	36975.0474
84:			33429.3408	37200.7597
85:			33429.3408	37200.7597
86:			34028.1827	38764.8918
87:			34028.1827	38764.8918
88:			34522.0079	39675.9500
89:			34522.0079	39675.9500
90:			35688.3771	40652.8072
91:			35688.3771	40652.8072
92:			36047.9359	40878.4091
93:			36047.9359	40878.4091
94:			36767.2083	41252.1356
95:			36767.2083	41252.1356
96:			41431.2846	42910.1222
97:			41431.2846	42910.1222
98:			42701.5538	44707.8409
99:			42701.5538	44707.8409
100:			42912.6509	45332.6626
101:			42912.6509	45332.6626
102:			44954.6833	46870.1898
103:			44954.6833	46870.1898
104:			45055.4289	47906.3039
105:			45055.4289	47906.3039
106:			45511.2530	48209.4437
107:			45511.2530	48209.4437
108:			45691.6028	48312.0540
109:			45691.6028	48312.0540
110:			61431.8172	65552.8222
111:			61431.8172	65552.8222
112:			62913.8331	67084.0735
113:			62913.8331	67084.0735
114:			65211.0795	68213.7704
115:			65211.0795	68213.7704
116:			66403.0738	69429.1413
117:			66403.0738	69429.1413
118:			67567.4404	69830.5383
119:			67567.4404	69830.5383

**Table S3.** Individual contributions to *D*-tensor for **1** and **2** using molecular geometries from X-ray data calculated by CASSCF/NEVPT2/ZORA/def2-TZVP(-f).

		<b>1 (Ni1)</b>		<b>1 (Ni2)</b>				<b>2 (Co1)</b>		<b>2 (Co2)</b>	
(2S+1)	Root	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	(2S+1)	Root	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
3	0	0.000	-0.000	-0.000	0.000	4	0	-0.000	0.000	0.000	0.000
3	1	37.865	38.849	-41.759	-1.276	4	1	37.019	37.017	39.575	35.801
3	2	31.607	-31.892	14.855	-17.637	4	2	16.778	-16.771	24.592	-20.115
3	3	-27.094	1.192	15.014	15.151	4	3	5.621	-5.627	4.316	0.734
3	4	-5.807	0.066	-0.030	0.028	4	4	-11.784	0.036	-7.567	-0.146
3	5	0.916	-0.913	-0.163	-0.098	4	5	1.087	-1.117	0.954	0.367
3	6	-0.257	0.273	0.062	-0.072	4	6	-0.392	-0.001	-0.011	-0.002
3	7	-0.020	0.003	0.009	-0.003	4	7	0.001	-0.001	0.030	-0.046
3	8	0.088	-0.090	0.015	-0.015	4	8	-0.135	0.018	0.045	0.038
3	9	0.046	0.044	-0.030	-0.002	4	9	0.054	-0.054	0.072	-0.005
1	0	-0.239	0.249	0.027	0.001	2	0	-0.067	-1.949	-4.197	1.496
1	1	-0.025	0.011	-0.001	0.001	2	1	-0.090	0.111	2.313	0.256
1	2	-7.814	-7.887	14.614	0.015	2	2	-0.002	-0.294	0.009	-0.002
1	3	-7.552	7.567	-6.570	6.545	2	3	-0.904	-1.332	-0.487	-0.003
1	4	10.860	-0.020	-5.943	-5.877	2	4	-0.350	0.339	-0.551	-0.186
1	5	0.915	-0.162	-0.004	-0.001	2	5	-0.084	0.022	-0.548	-0.179
1	6	-0.014	0.009	-0.033	-0.047	2	6	-0.706	-0.799	-0.805	0.398
1	7	0.018	0.049	-0.114	0.117	2	7	-1.350	1.185	-0.143	-0.070
1	8	0.502	-0.002	-0.031	0.051	2	8	1.502	-0.573	0.013	-0.049
1	9	-0.202	0.152	-0.040	-0.006	2	9	0.335	0.006	0.353	0.055
1	10	-0.099	-0.137	-0.302	0.145	2	10	-0.165	0.166	2.499	-0.019
1	11	-0.616	-0.216	-0.295	0.274	2	11	-0.025	0.024	0.025	0.013
1	12	-0.694	0.366	0.627	-0.150	2	12	-0.107	0.103	-0.309	0.140
1	13	1.755	0.035	-0.254	-0.424	2	13	-0.162	-0.167	-0.188	-0.256
1	14	-0.002	0.003	0.001	-0.000	2	14	-0.103	0.111	0.026	-0.017
						2	15	-0.241	0.246	-0.044	-0.000
						2	16	-0.050	-0.138	0.086	-0.031
						2	17	0.282	-0.094	0.063	-0.005
						2	18	-0.238	0.176	0.198	-0.113
						2	19	0.197	-0.214	-0.400	0.323
						2	20	-0.124	0.178	0.484	-0.064
						2	21	1.801	-0.038	-0.177	-0.002
						2	22	-0.062	-0.082	0.034	-0.080
						2	23	-0.042	0.000	0.177	0.074
						2	24	-0.135	0.046	0.083	-0.014
						2	25	0.110	-0.056	-0.232	0.085
						2	26	-0.039	-0.039	-0.000	0.010
						2	27	0.001	0.005	-0.053	0.025
						2	28	-0.167	0.175	-0.138	-0.071
						2	29	0.001	-0.000	0.104	0.028
						2	30	0.118	-0.057	-0.012	0.020
						2	31	0.016	-0.035	-0.008	-0.015
						2	32	-0.007	0.008	-0.032	0.033
						2	33	-0.033	0.032	-0.028	-0.015
						2	34	-0.017	-0.010	-0.011	-0.015
						2	35	0.002	-0.019	0.041	0.002
						2	36	-0.000	0.000	-0.006	0.003
						2	37	0.001	-0.009	0.002	0.001
						2	38	-0.006	0.007	-0.005	-0.001
						2	39	-0.005	-0.022	-0.031	0.014

**Table S4.** The list of atomic coordinates of BP86/ZORA/def-TZVP(-f)/def2-SVP optimized geometry of the molecular fragment of **1**.

Ni	0.00190587860946	-0.11605254110058	2.62613171366988
Ni	1.57555364021958	-0.06702626224518	-0.04479291203122
Ni	-1.56696764016682	0.06317731164228	0.04785582651282
Ni	0.00598620258434	0.11257188143881	-2.62294853452867
C	3.32163395246037	2.19809057816675	-0.37081725170023
H	3.96465520604265	2.84121691151235	-0.99820873660409
C	2.71712602036261	-0.64816086642276	-2.50022237442526
C	3.99296977007183	-2.03485313435534	0.32700093362050
H	3.57130249830589	-2.67062586409402	-0.46542832275373
H	4.56485120173981	-2.66095912983098	1.03517440535449
H	4.65160483046233	-1.27822781127765	-0.13463754999668
O	2.86802896528876	-1.42633298301085	0.99550457951572
H	3.17884054092140	-0.78934603025615	1.66975726958800
C	-0.10996933247855	-2.40350200889226	0.94674773777588
C	0.20817349939176	-3.32234341739416	-0.06658253278337
H	0.64468621421731	-2.94255919806368	-0.99670757161578
C	-0.06834630749451	-4.68237208611525	0.13036886774129
H	0.15775019701224	-5.39972458766146	-0.66649888170430
C	-0.64915446088546	-5.12551474837679	1.33552682085747
H	-0.86169106562216	-6.19087881970934	1.48309408777165
C	-0.92957830439428	-4.21473893036132	2.36553501088438
H	-1.32599614060198	-4.57589049745628	3.32190939508864
C	-0.65260030949772	-2.84340493221280	2.18632692341693
C	-1.53665393068159	-1.96267220475903	4.23105881569666
H	-2.13785344315095	-2.88034033471805	4.36179944152814
C	-1.64087461324032	-0.98416915829383	5.27236357591368
C	-2.59684265674077	-1.22618815190782	6.29994354116329
H	-3.20447438414225	-2.13825671749143	6.22979298175394
C	-2.78895224595296	-0.34214248594022	7.35468980339157
H	-3.54040529073163	-0.54742947290126	8.12525206980282
C	-1.98816421499305	0.82654436356666	7.42244664996828
H	-2.12193564689090	1.53063784065349	8.25388505089827
C	-1.03499150025938	1.09497637054231	6.44596455224123
H	-0.41502899463086	1.99814849957625	6.48773279359159
C	-0.83538439803607	0.22593591720367	5.32616294757721
C	2.00655297749092	2.16381377623495	1.84151535348611
C	1.59128197406321	2.92262392894212	2.96712533125632
H	0.95690118702647	2.41590773826840	3.70470196016070
C	1.97189088526658	4.25529680116946	3.12058807119052
H	1.62554407523522	4.81351528021183	3.99975039103423
C	2.79179525146696	4.89113988898135	2.16033616827259
H	3.08384721132050	5.94033758471093	2.28040854406020
C	3.22030196109882	4.16109513118719	1.05658700147113
H	3.84543108680495	4.64035528138200	0.29200599915038
C	2.85366239326278	2.79926473337772	0.85430038404560
C	3.49855746385795	0.44336862429791	-2.00171211780241
C	4.66993062144021	0.83479361851631	-2.67965034448975
H	5.28244241904469	1.65488499429806	-2.28525293751984
C	5.07612525554428	0.14802538039424	-3.83422482101683
H	5.99141318036766	0.45349117055511	-4.35428796428402
C	4.32397171218947	-0.94434169300900	-4.30923169792944
H	4.64216047024561	-1.47863781280840	-5.21145416130889
C	3.15441164206586	-1.34212694243090	-3.64774812653111
H	2.54427618724918	-2.17427734403810	-4.01353327737538
N	-0.81013443285642	-1.82816413457278	3.14919169456366

N	3.00970682812379	1.00724806762662	-0.80964730682671
O	0.04505592324059	-1.06336129610593	0.79406512606003
O	0.04707923411350	0.57316336048436	4.42283905050778
O	1.59886938021679	0.89803703795446	1.73377774601273
O	1.57155430964882	-0.97701193914597	-1.86458236704224
C	-3.31352659057820	-2.20165558276440	0.37372568312523
H	-3.95711296753304	-2.84435919195548	1.00098075228847
C	-2.70930503804437	0.64512968401119	2.50258576618466
C	-3.98079459020475	2.03564210794273	-0.32302983042429
H	-3.55578677696604	2.67127556189463	0.46772375510184
H	-4.55235636181805	2.66239932784904	-1.03088211341984
H	-4.64051007295349	1.28129451439676	0.14078977823329
O	-2.85864789310884	1.42344229397897	-0.99287991892968
H	-3.17227257081212	0.78684815774281	-1.66613463485608
C	0.11835301255030	2.39980576193982	-0.94330572274088
C	-0.19934083434069	3.31851427077661	0.07031300696785
H	-0.63506442531884	2.93853305853146	1.00072638702838
C	0.07659975399586	4.67865300415621	-0.12668411097041
H	-0.14919927922787	5.39584712930507	0.67041090413293
C	0.65648030401718	5.12207774518978	-1.33218607080431
H	0.86857055964367	6.18751856352836	-1.47984195654619
C	0.93647599640880	4.21145268884348	-2.36244292780029
H	1.33203321237539	4.57281402413887	-3.31909474663344
C	0.65993060658042	2.84002755683775	-2.18323068244985
C	1.54320108220007	1.95978199053043	-4.22850334877643
H	2.14393473612982	2.87770320928910	-4.35953776923139
C	1.64714604795104	0.98142559062664	-5.26995668554549
C	2.60234005061298	1.22411089548516	-6.29810339738368
H	3.20949131881361	2.13651778976409	-6.22819448135914
C	2.79439985935986	0.34023196467062	-7.35300535706486
H	3.54535475128195	0.54595481207935	-8.12393322314136
C	1.99423508353463	-0.82889523074983	-7.42032682505139
H	2.12812303041904	-1.53295220498931	-8.25178366955336
C	1.04175180541252	-1.09796747528311	-6.44336155322712
H	0.42236238702312	-2.00155368620606	-6.48468759735687
C	0.84230565476290	-0.22916150963009	-5.32331176493718
C	-1.99766188793995	-2.16795840977595	-1.83805094226126
C	-1.58211412128921	-2.92691330460393	-2.96345737248513
H	-0.94756050778015	-2.42023586574268	-3.70090617630449
C	-1.96274301901554	-4.25957736034961	-3.11688946717735
H	-1.61620228918882	-4.81793161129308	-3.99588584658244
C	-2.78296984411269	-4.89524309106469	-2.15677548700244
H	-3.07502888042862	-5.94444417706548	-2.27681014345602
C	-3.21178987897478	-4.16504915298183	-1.05324635165572
H	-3.83724158016543	-4.64417099881667	-0.28884078868523
C	-2.84512080400472	-2.80323365999324	-0.85101533394020
C	-3.49081732860301	-0.44626624528720	2.00391619309544
C	-4.66263745727951	-0.83718088857466	2.68137807258647
H	-5.27517325868496	-1.65724672521201	2.28696466822587
C	-5.06920694727252	-0.15004563602707	3.83560530553070
H	-5.98468741204026	-0.45533337791745	4.35543345775810
C	-4.31703474033875	0.94229424670933	4.31068011331612
H	-4.63539432922635	1.47667447922015	5.21278941884989
C	-3.14693419505257	1.33943615682644	3.64976395752125
H	-2.53697560000381	2.17182677226733	4.01531109518860
N	0.81721101079086	1.82493879274673	-3.14629406057974
N	-3.00140199820634	-1.01082605457174	0.81242247029201



O	-0.03635410749595	1.05964068799314	-0.79054622530390
O	-0.03966343771006	-0.57672427183200	-4.41967315397311
O	-1.58997314489401	-0.90223017500633	-1.73027772766914
O	-1.56338624604010	0.97350721746652	1.86734141050829

**Table S5.** The list of atomic coordinates of BP86/ZORA/def-TZVP(-f)/def2-SVP optimized geometry of the molecular fragment of **2**.

Co	-0.11630024411217	0.06397717789635	2.66027716922900
Co	1.59497337404468	-0.12661735290340	-0.00991584947513
Co	-1.58858094833846	0.12320360421243	0.01209731547844
Co	0.12457424191310	-0.06705806773740	-2.65778878960423
C	3.33337310317440	2.15795506337089	-0.34835075187504
H	3.93856282481635	2.82735568689164	-0.98548404637528
C	2.80608368498450	-0.69386611902684	-2.48811863393338
C	4.00164068147349	-2.12554084711624	0.38446541690377
H	3.62537159355800	-2.72050666900396	-0.46073877327409
H	4.56768704029672	-2.78041544352505	1.07116869120243
H	4.65431330244371	-1.32400187807616	-0.00543543592395
O	2.83764082027605	-1.58710414453967	1.04602709883404
H	3.11198142482048	-1.00617910998977	1.78271179198968
C	-0.14233047305078	-2.38559728393014	0.99557156085814
C	0.13788196507300	-3.32775149959346	-0.01002408288268
H	0.53206465851266	-2.97392495307373	-0.96832885506311
C	-0.10692793267029	-4.68527497804748	0.23294137169367
H	0.08920591671246	-5.41783435623512	-0.55827037248013
C	-0.60796353815342	-5.10923952395730	1.48075513266067
H	-0.78826318757041	-6.17430697123230	1.66804947265528
C	-0.84264793197594	-4.17651887547438	2.50164441939934
H	-1.17039120078770	-4.51972030627708	3.49015904038472
C	-0.60556110004774	-2.80499778684655	2.26981123416899
C	-1.47631661369761	-1.90881475932299	4.29192864261427
H	-2.07643929013155	-2.83019664824248	4.39299118750418
C	-1.62325956880425	-0.95962066595434	5.35576954407370
C	-2.53410023906867	-1.28707957896033	6.40101636602840
H	-3.06977598013670	-2.24342272614045	6.33545973241332
C	-2.76274138750599	-0.43366262632585	7.47437100190283
H	-3.47316193388537	-0.70764129839286	8.26231248473943
C	-2.05647438253971	0.79364869789585	7.53815466273707
H	-2.22238493856235	1.47430112514596	8.38302055466822
C	-1.15744302799265	1.15069929795650	6.53694442640387
H	-0.61541787575744	2.10295838567033	6.56970780924909
C	-0.92524917760270	0.30926188860804	5.40769707205967
C	2.04917836801382	2.09756091283374	1.89188135854131
C	1.66070863095308	2.84913831693889	3.02958928861991
H	1.03889531866633	2.35109877176914	3.78295542235538
C	2.03954551950829	4.18336408525028	3.18591041728510
H	1.70757128622018	4.73332658106711	4.07542866630459
C	2.83890127200580	4.82405821491810	2.21430072529555
H	3.13284755176301	5.87301262862818	2.33258450656496
C	3.24756116872823	4.09809461926728	1.10054643305892
H	3.85907484244468	4.58152573637462	0.32780466197812
C	2.87877679967389	2.73721821733408	0.89290327569241
C	3.54033156152898	0.43006493866637	-1.99389442160431
C	4.66925226538433	0.89047240516340	-2.69987547113442
H	5.24918188694663	1.73686515557649	-2.31217643157619
C	5.07606046670002	0.24366860689689	-3.87746549806400
H	5.95689824272049	0.60570514049784	-4.42018501312635
C	4.36777272841203	-0.87841331393370	-4.34836494649222
H	4.68209368096175	-1.37889156441559	-5.27117713501043
C	3.24306386142250	-1.34945873261426	-3.65611225671534
H	2.66526337432987	-2.20600347997960	-4.01848301658058

N	-0.73288862802179	-1.76931408288181	3.21595604091350
N	3.04691012638191	0.95746557786766	-0.78556974042369
O	-0.01082579564382	-1.05293157987000	0.80132272174780
O	-0.11901438272586	0.73220993721990	4.46099852009905
O	1.61775480541982	0.82819964482591	1.77155779722198
O	1.68978663932574	-1.08331862694530	-1.82036154853142
C	-3.32639323095412	-2.16137060973291	0.35030155918833
H	-3.93166731146655	-2.83093074095684	0.98716398283073
C	-2.79838984307129	0.68982575045677	2.49085031241457
C	-3.99241582354924	2.12595734582454	-0.37890587143807
H	-3.61393472720288	2.71969481359037	0.46615958049850
H	-4.55772330613444	2.78240073639637	-1.06469953409792
H	-4.64637345124435	1.32563342321176	0.01133692419379
O	-2.83031598511339	1.58518330501691	-1.04204810212738
H	-3.10692143868570	1.00633945687024	-1.77946277165300
C	0.14947362984603	2.38241186379269	-0.99295221395292
C	-0.13120509941095	3.32445732096609	0.01259840475183
H	-0.52568576805744	2.97040561277942	0.97070464849343
C	0.11352553329476	4.68203788433779	-0.23016887240953
H	-0.08310185585287	5.41452161906264	0.56099036969695
C	0.61498770986894	5.10616380186008	-1.47773657261509
H	0.79514191376301	6.17127415779220	-1.66491929620405
C	0.85027720469152	4.17351974171463	-2.49858246752909
H	1.17834501536280	4.51677486185397	-3.48696875365218
C	0.61317388278031	2.80196726367859	-2.26696639880032
C	1.48498445351895	1.90596799233720	-4.28879912673247
H	2.08489947742949	2.82751950457231	-4.38968962026994
C	1.63255654317407	0.95689424783934	-5.35260441095839
C	2.54377996798193	1.28436837723888	-6.39750520717913
H	3.07933469693648	2.24076787193510	-6.33174592744688
C	2.77300741125267	0.43088873983395	-7.47063027576304
H	3.48385524783891	0.70485259783436	-8.25819637215490
C	2.06689196525844	-0.79650434596954	-7.53473880613540
H	2.23348019253082	-1.47730458867030	-8.37934875795803
C	1.16737444571365	-1.15355572292268	-6.53395952468559
H	0.62558441772952	-2.10593841055366	-6.56684701040111
C	0.93470294593634	-0.31207905378661	-5.40480309591991
C	-2.04156148321804	-2.10061174946725	-1.88973429397898
C	-1.65337135065904	-2.85187901193457	-3.02773463691237
H	-1.03118120349305	-2.35381598783161	-3.78077936731368
C	-2.03291586992703	-4.18583046769024	-3.18467131621151
H	-1.70116380629759	-4.73555440208525	-4.07442335041190
C	-2.83267822767912	-4.82656456315177	-2.21344836017131
H	-3.12713877867194	-5.87531506594519	-2.33224260791775
C	-3.24111997847711	-4.10087027820672	-1.09940345757766
H	-3.85301066759195	-4.58432909253394	-0.32698020330641
C	-2.87174555066986	-2.74024163906291	-0.89115279740370
C	-3.53292131601926	-0.43385626948616	1.99647811473164
C	-4.66161676318868	-0.89441752873421	2.70274150189347
H	-5.24168115777576	-1.74070336589741	2.31500239002118
C	-5.06797189475283	-0.24797807021477	3.88065807602825
H	-5.94857078557956	-0.61022194810269	4.42362982384929
C	-4.35951984158530	0.87398524855352	4.35162069554437
H	-4.67341605273444	1.37413257629233	5.27475968147347
C	-3.23497500710519	1.34515153003495	3.65918118719697
H	-2.65720579079861	2.20174234320962	4.02148102964675
N	0.74114550197060	1.76637803790567	-3.21314356742348

N	-3.03983773253684	-0.96099567452742	0.78788832233330
O	0.01782196291701	1.04972281679378	-0.79880061053213
O	0.12763749688997	-0.73489510868364	-4.45872731851043
O	-1.60930053662522	-0.83166711712460	-1.76876036228229
O	-1.68213712618907	1.07936294521541	1.82304859029576

**Table S6.** Energy levels (cm<sup>-1</sup>) of ligand field multiplets in zero magnetic field derived from CASSCF/NEVPT2/ZORA/def2-TZVP(-f) calculations for optimized geometries of **1** and **2**.

	<b>1 (Ni1)</b>	<b>1 (Ni2)</b>	<b>2 (Co1)</b>	<b>2 (Co2)</b>
0:	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1:	21.3810	7.0626	0.0000	0.0000
2:	34.0850	11.6681	50.5862	173.4563
3:	4728.1611	8774.7291	50.5862	173.4563
4:	4830.0626	8893.6497	1980.5939	646.9658
5:	5019.9839	8985.4476	1980.5939	646.9658
6:	6013.2399	10124.6247	2087.8967	991.6236
7:	6061.8224	10156.1605	2087.8967	991.6236
8:	6194.1269	10246.5955	3694.5185	1189.1843
9:	10870.7909	13315.8535	3694.5185	1189.1843
10:	11211.6470	13476.6937	3818.5298	1359.9945
11:	11416.6945	13486.3411	3818.5298	1359.9945
12:	11935.9354	14479.4105	4983.1081	6627.2494
13:	12496.3035	16379.6097	4983.1081	6627.2494
14:	12628.6394	17067.9627	5124.1003	8120.0568
15:	12949.7427	17122.6894	5124.1003	8120.0568
16:	15201.8863	17174.7629	7549.7026	8181.5547
17:	15324.9878	18994.6675	7549.7026	8181.5547
18:	15502.9715	19189.3710	7621.2264	10892.4309
19:	15862.5169	19254.6935	7621.2264	10892.4309
20:	16256.5449	19961.7512	11283.4988	10959.6303
21:	16343.2054	20005.2862	11283.4988	10959.6303
22:	16820.3780	20141.2694	11338.4882	11751.3199
23:	20439.7012	24637.9504	11338.4882	11751.3199
24:	21096.8308	25534.3083	11538.7943	12332.4446
25:	24063.3638	28603.4214	11538.7943	12332.4446
26:	24184.1812	29115.6156	14349.3723	12425.6884
27:	24201.1658	29239.4813	14349.3723	12425.6884
28:	25651.7587	29320.0196	14483.7641	15416.8511
29:	26966.5683	29840.8778	14483.7641	15416.8511
30:	27917.0099	30645.1897	14613.6528	16843.1659
31:	28006.5000	31371.3015	14613.6528	16843.1659
32:	28264.8757	31556.1886	17423.4126	18457.2550
33:	29242.6119	31671.5027	17423.4126	18457.2550
34:	29338.4247	31934.5506	18118.7352	18969.3854
35:	29457.5088	32026.7306	18118.7352	18969.3854
36:	30305.4200	32079.2287	19092.9205	19671.2668
37:	32394.3853	34808.1826	19092.9205	19671.2668
38:	33887.4956	35403.1718	19293.2839	21215.3309
39:	35443.3389	40703.1789	19293.2839	21215.3309
40:	36150.7967	41225.6923	19349.3740	21819.7530
41:	36931.2812	41629.7181	19349.3740	21819.7530
42:	37686.6067	42242.0670	19881.8275	21991.8584
43:	38106.9950	42623.0358	19881.8275	21991.8584
44:	62878.6029	67157.3723	20584.2900	22111.3478
45:			20584.2900	22111.3478
46:			20917.3870	22384.6983
47:			20917.3870	22384.6983
48:			22029.6689	22947.6227
49:			22029.6689	22947.6227
50:			22414.7789	23163.8929
51:			22414.7789	23163.8929
52:			22624.6513	23325.7693

53:			22624.6513	23325.7694
54:			22748.1535	23893.8713
55:			22748.1535	23893.8713
56:			23404.9877	24147.6368
57:			23404.9877	24147.6368
58:			24004.1645	25437.3391
59:			24004.1645	25437.3391
60:			24974.2862	26929.0313
61:			24974.2862	26929.0313
62:			25075.4738	26999.7031
63:			25075.4739	26999.7031
64:			26854.0549	29073.5019
65:			26854.0549	29073.5019
66:			27013.1134	29305.3574
67:			27013.1134	29305.3574
68:			28524.1043	29693.7320
69:			28524.1043	29693.7320
70:			29173.7402	30628.0554
71:			29173.7402	30628.0554
72:			29680.4309	32085.0758
73:			29680.4309	32085.0758
74:			30515.3214	32634.9222
75:			30515.3214	32634.9222
76:			31082.0525	33062.5394
77:			31082.0525	33062.5394
78:			31367.3296	34233.5178
79:			31367.3296	34233.5178
80:			31649.0077	35898.2176
81:			31649.0077	35898.2176
82:			31893.5547	36040.4073
83:			31893.5547	36040.4073
84:			32658.5186	36431.7324
85:			32658.5186	36431.7324
86:			33247.3863	38044.4541
87:			33247.3863	38044.4541
88:			33760.0150	39107.0070
89:			33760.0150	39107.0070
90:			35066.5118	39343.7438
91:			35066.5118	39343.7438
92:			35520.7961	39912.1843
93:			35520.7961	39912.1843
94:			36051.2024	40371.6928
95:			36051.2024	40371.6928
96:			41459.7427	42544.1856
97:			41459.7427	42544.1856
98:			42249.7782	44377.7584
99:			42249.7782	44377.7584
100:			42493.7965	45159.3965
101:			42493.7965	45159.3965
102:			44349.8044	46274.8552
103:			44349.8044	46274.8552
104:			44589.9833	47116.4854
105:			44589.9833	47116.4855
106:			45048.4708	47524.2571
107:			45048.4708	47524.2571
108:			45190.7928	47664.5454
109:			45190.7928	47664.5454

110:			61522.8344	64839.7765
111:			61522.8344	64839.7765
112:			62193.1914	66645.0790
113:			62193.1914	66645.0790
114:			64416.0524	67707.1085
115:			64416.0524	67707.1085
116:			66053.3646	68450.1743
117:			66053.3646	68450.1743
118:			66712.7501	69052.7150
119:			66712.7501	69052.7150

**Table S7.** Individual contributions to *D*-tensor for optimized geometries of **1** and **2** calculated by CASSCF/NEVPT2/ZORA/def2-TZVP(-f).

		<b>1 (Ni1)</b>		<b>1 (Ni2)</b>				<b>2 (Co1)</b>		<b>2 (Co2)</b>	
(2S+1)	Root	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	(2S+1)	Root	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
3	0	0.000	0.000	0.000	-0.000	4	0	0.000	0.000	0.000	0.000
3	1	37.694	38.277	22.608	21.449	4	1	-44.922	-0.037	42.538	41.920
3	2	30.471	-30.841	18.537	-17.969	4	2	8.307	-8.338	21.202	-19.032
3	3	-17.822	0.974	-28.755	-0.335	4	3	5.190	-5.366	-9.518	1.500
3	4	-12.586	-0.325	-0.167	-0.027	4	4	6.847	6.857	3.482	-3.592
3	5	0.948	-0.901	0.220	-0.121	4	5	0.686	-0.536	0.799	-0.819
3	6	-0.229	0.191	0.140	-0.026	4	6	0.268	0.286	0.023	0.025
3	7	-0.033	-0.002	-0.004	-0.006	4	7	0.001	-0.000	0.131	-0.135
3	8	0.108	-0.109	0.025	-0.025	4	8	0.032	0.048	0.062	-0.060
3	9	0.049	0.048	0.017	0.014	4	9	0.048	-0.044	0.092	0.092
1	0	-0.289	0.136	-0.019	-0.018	2	0	0.814	-0.682	3.525	0.253
1	1	-0.040	0.006	-0.003	-0.001	2	1	-0.296	0.223	-0.753	-2.893
1	2	-7.908	-7.956	-7.322	-7.288	2	2	0.740	-0.075	-0.124	0.124
1	3	-7.421	7.418	-6.430	6.539	2	3	1.978	-0.029	-0.423	0.421
1	4	8.797	-0.066	11.301	0.068	2	4	-0.077	0.076	-1.221	-1.220
1	5	2.672	-0.049	0.238	0.004	2	5	0.261	0.008	-0.105	0.059
1	6	-0.028	0.007	0.025	-0.004	2	6	1.854	-0.154	-0.804	0.802
1	7	0.051	0.124	-0.143	0.143	2	7	-1.616	1.710	0.214	-0.049
1	8	0.334	0.006	-0.069	-0.026	2	8	0.045	-1.170	-0.003	-0.000
1	9	-0.198	0.006	-0.134	-0.096	2	9	-0.169	-0.151	1.064	0.001
1	10	-0.153	-0.186	-0.014	0.047	2	10	-0.142	0.141	2.694	-0.003
1	11	-0.471	-0.049	0.094	0.370	2	11	0.000	0.000	-0.040	-0.040
1	12	-0.429	0.301	-0.303	-0.360	2	12	-0.050	0.043	-0.176	-0.182
1	13	1.560	0.140	0.772	0.149	2	13	0.325	0.002	-0.223	0.203
1	14	-0.002	0.002	-0.001	-0.001	2	14	-0.191	0.182	0.024	0.100
						2	15	0.016	0.071	-0.002	0.005
						2	16	-0.157	0.159	0.032	-0.003
						2	17	-0.069	-0.017	-0.088	-0.086
						2	18	0.006	-0.010	-0.410	-0.675
						2	19	0.078	0.056	0.150	0.028
						2	20	-0.629	-0.485	-0.317	0.347
						2	21	-0.584	-0.473	-0.005	-0.009
						2	22	0.056	0.039	0.213	0.051
						2	23	0.393	0.008	-0.323	0.381
						2	24	-0.164	0.170	0.044	0.000
						2	25	0.007	-0.085	-0.019	0.037
						2	26	-0.003	0.002	0.129	-0.003
						2	27	-0.003	-0.007	-0.133	-0.110
						2	28	-0.144	0.126	0.242	-0.046
						2	29	-0.004	0.005	-0.134	0.152
						2	30	0.008	-0.088	-0.007	0.007
						2	31	0.061	-0.016	-0.004	-0.003
						2	32	-0.007	0.005	-0.009	0.009
						2	33	-0.008	0.020	-0.027	-0.027
						2	34	0.002	0.000	-0.042	-0.046
						2	35	0.032	-0.001	-0.010	-0.045
						2	36	-0.000	0.000	0.003	0.000
						2	37	0.004	-0.003	-0.002	-0.002
						2	38	-0.013	-0.002	0.001	0.001
						2	39	0.018	-0.001	0.040	0.005



## **Príloha 3**

Cite this: *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18622

# Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology†

Radovan Herchel, Ivan Nemeč, Marek Machata and Zdeněk Trávníček\*

Two tetranuclear Ni<sup>II</sup> complexes, namely [Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·CH<sub>3</sub>OH (**1**) and (Pr<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] (**2**, Pr<sub>3</sub>N = tripropylamine), were synthesized from a tridentate Schiff base ligand H<sub>2</sub>L (2-[(E)-(2-hydroxybenzylidene)amino]phenol) and Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, using different solvents and their ratios (CH<sub>3</sub>OH and/or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The prepared Ni<sub>4</sub> complexes are of different structural types, involving an Ni<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cubane-like core (**1**) and Ni<sub>4</sub>O<sub>6</sub> defective dicubane-like core (**2**), with all the Ni atoms hexacoordinated. The complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR spectroscopy, variable temperature and field magnetic measurements, and single crystal X-ray analysis. The DFT and CASSCF/NEVPT2 theoretical calculations were utilized to reveal information about the isotropic exchange parameters ( $J_{ij}$ ) and single-ion zero-field splitting parameters ( $D_i$ ,  $E_i$ ). The variable temperature magnetic data suggested the competition of the antiferromagnetic and ferromagnetic intracluster interactions in compound **1**, which is in contrast to compound **2**, where all intracluster interactions are ferromagnetic resulting in the ground spin state  $S = 4$  with an easy-axis type of anisotropy quantified by the axial zero-field splitting parameter  $D = -0.81 \text{ cm}^{-1}$ . This resulted in the observation of a field-induced slow-relaxation of magnetization ( $U = 3.3\text{--}6.7 \text{ K}$ ), which means that the complex **2** represents the first Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with the defective dicubane-like topology.

Received 9th September 2016,  
Accepted 19th October 2016

DOI: 10.1039/c6dt03520e

www.rsc.org/dalton

## Introduction

Polynuclear coordination compounds with paramagnetic metal centers have attracted much attention over the last few decades due to their potential application as a new type of magnetic material. Such molecular compounds may exhibit slow-relaxation of magnetization of the molecular origin and thus they can behave as single-molecule magnets (SMMs).<sup>1</sup> Interesting quantum phenomena such as quantum tunneling of magnetization (QTM),<sup>1b</sup> quantum coherence<sup>1g</sup> and quantum interference<sup>1i</sup> have been found in such compounds. SMMs have the potential to be utilized in ultra-high density data storage devices,<sup>1aj</sup> quantum computing<sup>1c</sup> or molecular spintronics.<sup>1h</sup> Despite the recent achievements in the research of SMMs with one paramagnetic metal center (so called single-

ion magnets),<sup>2</sup> in order to obtain SMMs, the synthesis of high-spin polynuclear metal complexes is the most used approach at all.<sup>3</sup> For obtaining such compounds it is essential to modulate molecular properties so that the coupling between neighboring metal centers results in the non-zero ground spin state with  $S > 1/2$ , and most importantly, the metal centers should have non-negligible magnetic anisotropy.

In designing SMMs, coordination compounds involving Ni<sup>II</sup> metal centers are particularly attractive because they can possess large magnetic anisotropy on their central atoms.<sup>4</sup> Furthermore, it is of interest that multiple polynuclear Ni<sup>II</sup> compounds have often been shown to exhibit slow-relaxation of magnetization.<sup>5,6</sup> Among such polynuclear Ni<sup>II</sup> complexes, compounds belonging to the class containing a tetranuclear Ni–O–Ni bridged cubane-like core have been intensively studied for the last few decades.<sup>6k,7–11</sup> For this type of compound a correlation between the sign and value of the magnetic exchange constant ( $J$ ) and structural properties has been established.<sup>8</sup> According to these studies the Ni–O–Ni angle has been recognized as the most important parameter.<sup>8a</sup> The magnetic exchange is expected to be ferromagnetic, when the bond angle is close to 90°, while as the Ni–O–Ni angle increases, the value of  $J$  decreases following a linear relationship. When the

Department of Inorganic Chemistry, Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic. E-mail: zdenek.travniczek@upol.cz

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional X-ray data, magnetic data and analysis, and details of theoretical calculations. CCDC 1443519–1443520. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6dt03520e



angle is close to 99° the magnetic coupling between the Ni<sup>II</sup> atoms becomes antiferromagnetic. In some of the cases, the absolute value of  $|J|$  can exceed 20 cm<sup>-1</sup>.<sup>7</sup> However, some examples can be found which do not follow the above-mentioned relationship.<sup>12,17b</sup> This can be explained by additional structural factors influencing exchange interactions such as the Ni–O bond distance, the dihedral angle within the Ni<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unit and the Ni–O–R angle (R = substituent covalently bound to the bridging oxygen atom) or the presence of an additional bridging group which may also affect the character and strength of the exchange coupling.<sup>11,17b</sup>

While numerous studies have recently investigated cubane-like Ni<sup>II</sup> complexes,<sup>5f,8,9,10</sup> which in some cases showed slow-relaxation of magnetization,<sup>5</sup> only a few studies have focused on Ni<sup>II</sup> complexes with a defective dicubane-like Ni<sub>4</sub>O<sub>6</sub> core with one shared face and one vertex missing from each cube (Fig. 1).<sup>8e,13</sup> Interestingly, both mentioned types of Ni<sup>II</sup> complexes can be advantageously obtained by the reaction of a Ni<sup>II</sup> salt and polydentate ligands such as Schiff bases, in which oxygen atoms of phenoxo, alkoxo or hydroxo groups can act as μ<sup>2</sup> or μ<sup>3</sup> bridging atoms incorporated in the cubane/defective dicubane core.<sup>5d,8d,e,10</sup> Furthermore, minor ligand changes can significantly affect the Ni–O–Ni bond angles and Ni...Ni distances across the faces of the distorted cube significantly and thus, they can change the magnetic properties of the prepared complexes considerably.<sup>8c,16d</sup> In this context, polydentate Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and its derivatives are good candidates to be used for the synthesis of novel cubane-like Ni<sup>II</sup> complexes,<sup>14,15b,17d</sup> and also, for the study of not so well explored defective dicubane-like Ni<sup>II</sup> complexes.<sup>13c,d</sup> The assembly process is also dependent upon the crystallization conditions, such as temperature, solvent, pH and concentration of reagents.<sup>8c,e,13c,d</sup> All these factors can also significantly influence both the structure and magnetic properties of the resulting compounds. For example, Meyer and co-workers showed how the incorporation of different solvent molecules in the coordination sphere of Ni<sup>II</sup> atoms within a distorted cubane core resulted in the switching paramagnetic  $S = 4$  ground state into the diamagnetic  $S = 0$  ground state.<sup>8c</sup>

Herein, we report the preparation, structural and magnetic properties of two tetranuclear Ni<sup>II</sup> complexes with different

topologies depending on different preparation conditions (solvents' ratio, Fig. 1): a cubane-like complex [Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 3 : 1) and a defective dicubane-like complex (Pr<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] (2, Pr<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> = tri-propylammonium cation, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> only). As a ligand the Schiff base H<sub>2</sub>L (2-[(E)-(2-hydroxybenzylidene)amino]phenol) with the {NO<sub>2</sub>} donor set was used.

## Results and discussion

### Synthesis

Two different tetranuclear Ni<sub>4</sub> complexes were successfully synthesized by the reaction of a tridentate Schiff base ligand H<sub>2</sub>L and Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in the molar ratio of 1 : 1 in the presence of Pr<sub>3</sub>N as a base using distinct reaction media (Fig. 1): a cubane complex 1 (CH<sub>3</sub>OH–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in the volume ratio 1 : 3) and a defective dicubane complex 2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> only). The fact that the reactions in different solvents resulted in the formation of different complexes can be reasonably explained on the basis of their crystal structures. In particular, the way how the solvent molecule is involved (or not involved) in the molecular structure of each compound affects the resulting composition significantly (*vide infra*).

### Description of structures

**General features.** The utilized ligand H<sub>2</sub>L (and its derivatives) coordinates usually metal atoms in a tridentate manner (the NO<sub>2</sub> atom donor set) by one imine nitrogen atom (N<sub>Im</sub>) and two phenolate oxygen atoms which can act also as bridging atoms (Fig. 2).<sup>8e,15</sup>

The ligands are asymmetric and can be divided into the salicylaldehydic and aminophenolic parts respective to the reactants they originate from. The ligand asymmetry is apparent when inspecting the bridging function of the oxygen atoms. For example, previously reported Fe<sup>III</sup> complexes involve both types of the oxygen atoms in their structure (O<sub>Sal</sub> in the salicylaldehydic part, O<sub>A</sub> in the aminophenolic part) as donor atoms, but only the O<sub>A</sub> atoms serve as the bridging ones.<sup>15a–g</sup> However, the further examples involving Ni<sup>II</sup>,<sup>15k</sup> Ni<sup>II</sup>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub><sup>15h</sup> and Fe<sup>III</sup>Ln<sup>III</sup> (ref. 15i,m) complexes (where Ln = Gd, Tb, Dy) with L<sup>2-</sup> or 3m-L<sup>2-</sup> ligands (H<sub>2</sub>-3m-L = (2-[(E)-(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidene)amino]phenol)) possessed the O<sub>Sal</sub> atoms also in a bridging function. In both compounds (1–2),

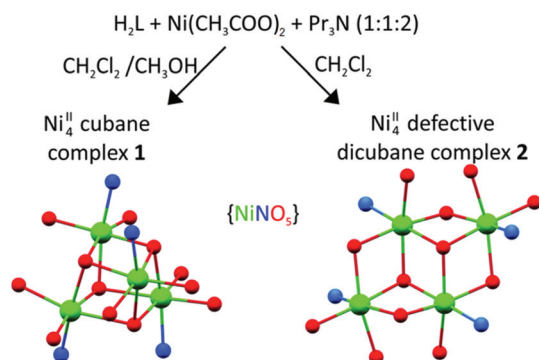


Fig. 1 The scheme describing the preparation of compounds 1–2.

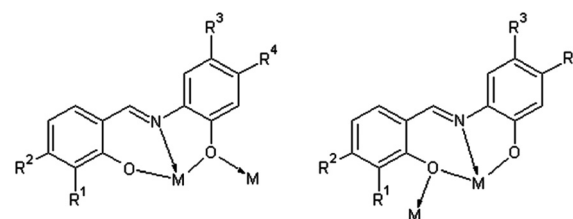


Fig. 2 Schematic representations of the binding abilities of the ligand H<sub>2</sub>L and its derivatives.



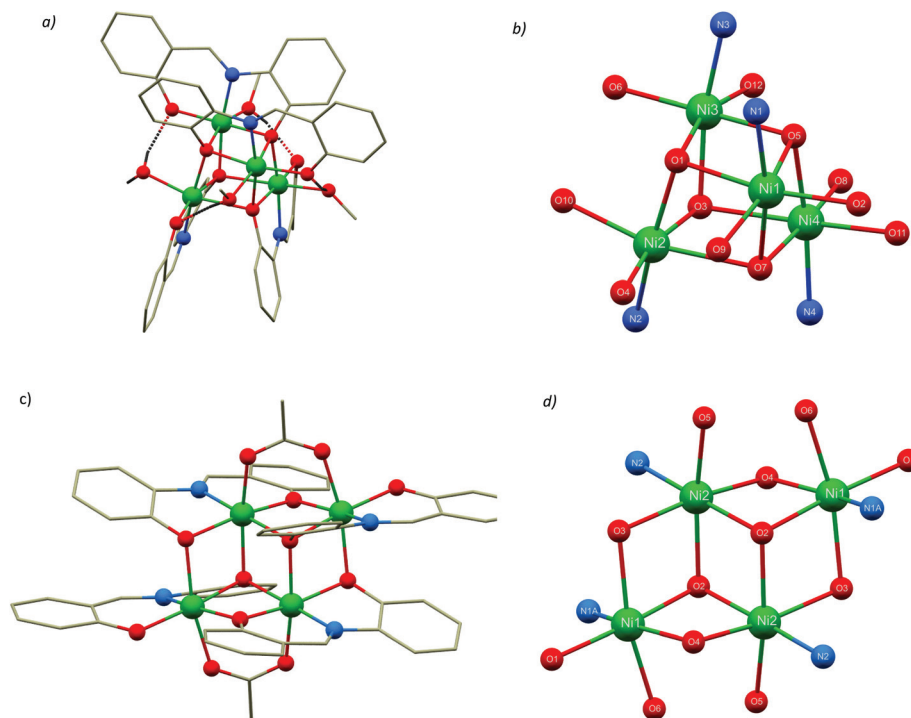
the complex moieties contain four Ni<sup>II</sup> atoms and four doubly deprotonated Schiff base ligands L<sup>2-</sup>. Basic differences between the crystal structures of **1** and **2** can be summarized into several points. Firstly, a cubane-like core can be found in **1**, whereas compound **2** contains a defective dicubane core. Secondly, despite the same reactants used in the preparation of **1** and **2** their composition differs significantly. In **1**, methanol molecules are incorporated both into the complex molecule as ligands and into the crystal structure as lattice solvent molecules, with important consequences for crystal packing (*vide infra*). In **2**, two CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> anions are incorporated in the molecular structure. Finally, it can be seen that the metal centers in both **1** and **2** are hexacoordinated with the {NiNO<sub>5</sub>} chromophores (Fig. 1 and 3).

[Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·CH<sub>3</sub>OH (**1**). Complex **1** crystallizes in the triclinic space group *P* $\bar{1}$  (Table S1<sup>†</sup>). The asymmetric unit comprises one electroneutral tetranuclear [Ni<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] molecule (Fig. 3a) and one lattice CH<sub>3</sub>OH molecule. The [Ni<sub>4</sub>(μ<sup>3</sup>-O<sub>A</sub>)<sub>4</sub>] cubane core (Fig. 3b) consists of the O<sub>A</sub> atoms of the Schiff base ligand and the Ni<sup>II</sup> atoms occupying the alternating vertices of the distorted cube, similarly to other Schiff base Ni<sup>II</sup> cubane-like core com-

pounds.<sup>8d,e,16,17</sup> Each hexacoordinated Ni<sup>II</sup> atom in the complex molecule of **1** involves the same coordination environment with similar bond lengths. The axial positions in the coordination polyhedron are occupied by the oxygen atoms from the coordinated solvent molecules (O<sub>Solv</sub>) and by the μ<sup>3</sup>-O<sub>A</sub> atoms from the adjacent L<sup>2-</sup> ligands.

In three cases, the O<sub>Solv</sub> atoms originate from the CH<sub>3</sub>OH molecules ( $d(\text{Ni}-\text{O}_{\text{Solv}})$  = from 2.10 to 2.11 Å) and in one case from H<sub>2</sub>O molecules ( $d(\text{Ni}-\text{O}_{\text{Solv}})$  = 2.085(3) Å). The axial Ni-O<sub>A</sub> bonds are the longest with bond distances ranging from 2.22 to 2.28 Å. Each Ni atom in **1** has the equatorial positions occupied by three donor atoms from chelating ligand L<sup>2-</sup> (μ<sup>3</sup>-O<sub>A</sub>, O<sub>Sal</sub> and N<sub>Im</sub> atoms) and the fourth position is occupied by the μ<sup>3</sup>-O<sub>A</sub> atom from the adjacent L<sup>2-</sup> ligand. The Ni-N<sub>Im</sub> bonds adopt the shortest lengths:  $d(\text{Ni}-\text{N}_{\text{Im}})$  = 1.97–1.98 Å. The Ni-O<sub>A</sub> bonds within the chelate ring of the L<sup>2-</sup> ligand are significantly longer (from 2.04 to 2.07 Å) than the Ni-O<sub>Sal</sub> bonds (from 1.95 to 1.97 Å).

The coordinated solvent molecules are involved in the stabilization of the cubane core as it was observed previously in other cubane-based Ni<sup>II</sup> compounds.<sup>5d,8a,c,e,16,18</sup> The hydrogen bonds between the solvent molecules (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O as hydrogen



**Fig. 3** Molecular structure of the complex molecule in **1** (a) and view on a cubane-like core of **1** (b). Hydrogen atoms were omitted for clarity, except for those which are involved in intramolecular hydrogen bonding (O–H...O black dashed lines). Bond distances (in Å) within the coordination polyhedra: (Ni1–O1) = 2.052(2), (Ni1–O2) = 1.957(2), (Ni1–O5) = 2.234(2), (Ni1–O7) = 2.069(2), (Ni1–O9) = 2.111(2), (Ni1–N1) = 1.978(3), (Ni2–O1) = 2.037(2), (Ni2–O3) = 2.067(2), (Ni2–O4) = 1.955(2), (Ni2–O7) = 2.283(2), (Ni2–O10) = 2.085(3), (Ni2–N2) = 1.967(3), (Ni3–O1) = 2.248(2), (Ni3–O3) = 2.055(2), (Ni3–O5) = 2.049(2), (Ni3–O6) = 1.953(2), (Ni3–O12) = 2.111(2), (Ni3–N3) = 1.968(3), (Ni4–O3) = 2.221(2), (Ni4–O5) = 2.055(2), (Ni4–O7) = 2.044(2), (Ni4–O8) = 1.974(2), (Ni4–O11) = 2.097(2), (Ni4–N4) = 1.975(3). Molecular structures of the complex anion in **2** (c) and view on a defective dicubane core of **2** (d). Bond distances (in Å) within the coordination polyhedra for **2**: (Ni1–O1) = 2.0076(19), (Ni1–O2A) = 2.0474(17), (Ni1–O3) = 2.1810(16), (Ni1–O4) = 2.0387(16), (Ni1–O6) = 2.1050(16), (Ni1–N1) = 2.030(5), (Ni2–O2) = 2.1396(15), (Ni2–O2A) = 2.0549(16), (Ni2–O3) = 2.0580(17), (Ni2–O4) = 2.9994(17), (Ni2–O5) = 2.0534(16), (Ni2–N2) = 1.989(2).



bonding donors) and the adjacent  $O_{\text{Sal}}$  atoms are of significant strength with donor...acceptor distances from a very narrow range (from 2.63 to 2.69 Å). This fact has a crucial influence on the deformation of the cubane core; the Ni...Ni distances are significantly shorter between the atoms lying within the hydrogen bond bridged faces (3.06–3.10 Å) than those without such intramolecular interaction (3.36 and 3.38 Å). The shorter Ni...Ni separations resulted in smaller Ni– $O_{\text{A}}$ –Ni bond angles: 90.7–98.7° vs. 102.6–104.0°. Such a structural relationship between the intramolecular hydrogen bonding and Ni...Ni distances was also found in previously reported  $Ni_4$  cubane compounds.<sup>16</sup>

The intermolecular contacts in **1** are mediated mainly by two hydrogen bonds between the coordinated  $H_2O$  molecule and non-coordinated  $CH_3OH$  molecule ( $d(O\cdots O) = 2.731(4)$  Å) and between the non-coordinated  $CH_3OH$  molecule and the  $O_{\text{Sal}}$  atom from the complex molecule ( $d(O\cdots O) = 2.887(4)$  Å). These two hydrogen bonds form linear supramolecular 1D chains along the crystallographic axis  $a$  (Fig. S1†).

$(Pr_3NH)_2[Ni_4(L)_4(CH_3COO)_2]$  (**2**). Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that **2** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The molecular structure comprises centrosymmetric tetranuclear  $[Ni_4(L)_4(CH_3COO)_2]^{2-}$  complex anions (Fig. 3c) and two  $Pr_3NH^+$  cations. It should be noted that the structural motif of the defective dicubane  $[Ni_4O_6]$  core was found in several previously reported compounds,<sup>8e,12</sup> but to the best of our knowledge, compound **2** represents the very first example of a defective dicubane  $[Ni_4O_6]$  compound with only hexacoordinated  $Ni^{II}$  atoms of the  $\{NiNO_3\}$  chromophores in the complex molecule (Fig. 3d).

The complex anion in **2** can be also viewed as two parallel and almost planar dinuclear  $\{Ni_2(L)_2\}$  subunits symmetrically related to an inversion center. Both subunits are slightly shifted with respect to each other, so the metal atoms are in a rhomb-like arrangement (Fig. 3c). The acetato ligand is bridging the Ni1 and Ni2 atoms (by the oxygen atoms,  $O_{\text{Ac}}$ ) in a *syn-syn* manner (Fig. 3c). The  $O_{\text{Ac}}$  atoms occupy one of the axial positions in the coordination polyhedra of the Ni1 and Ni2 atoms ( $d(Ni-O_{\text{Ac}}) = 2.1050(16)$  and  $2.0534(16)$  Å). The remaining axial positions are occupied by the  $\mu-O_{\text{A}}$  atoms (in the case of Ni1,  $d(Ni1-O_{\text{A}}) = 2.1810(16)$  Å) or  $\mu^3-O_{\text{A}}$  atoms (Ni2,  $d(Ni2-O_{\text{A}}) = 2.1396(10)$  Å) from the symmetry related dinuclear subunit. The equatorial planes within the coordination polyhedra of the Ni1 and Ni2 atoms are formed by three donor atoms from the chelating ligand  $L^{2-}$  ( $O_{\text{A}}$ ,  $O_{\text{Sal}}$  and  $N_{\text{Im}}$  atoms) and by one bridging  $O_{\text{Sal}}$  (in the case of Ni1,  $d(Ni1-O_{\text{Sal}}) = 2.0387(15)$  Å) or  $O_{\text{A}}$  (Ni2,  $d(Ni1-O_{\text{A}}) = 2.0549(16)$  Å) atom from the adjacent  $L^{2-}$  ligand within the dinuclear subunit.

The Ni...Ni separations in **2** are in all cases shorter than the sum of van der Waals radii ( $r_{\text{vdW}}(Ni) = 1.63$  Å). They are shorter within the  $\{Ni_2(L)_2\}$  subunit ( $d(Ni1\cdots Ni2) = 3.0030(4)$  Å) than between the  $Ni^{II}$  atoms which belong to different dimers ( $d(Ni2\cdots Ni2^i) = 3.1662(2)$  Å and  $d(Ni1\cdots Ni2^i) = 3.1971(6)$  Å, symmetry code: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ). The Ni–O–Ni angles are (94.12(7) and 96.10(7)°) within the  $\{Ni_2(L)_2\}$  subunit smaller than those between the symmetry related Ni atoms in the complex molecule (97.87(7), 97.99(7) and 99.54(7)°).

In the crystal structure of **2**, only one type of significant intermolecular interaction is present: the N–H...O hydrogen bond between the  $Pr_3NH^+$  cation and the  $O_{\text{Sal}}$  atom from the complex anion with the donor...acceptor distance 2.820(3) Å.

### Theoretical calculations of magnetic parameters

The *ab initio* calculations have become an integral part of the deep-aimed studies of various physical properties of transition metal complexes. Recently, we demonstrated that *ab initio* methods can be successfully used in the predictive role in magnetochemistry, thus helping in postulating trustworthy spin Hamiltonians and guide the theoretical analysis of the experimental magnetic data.<sup>19</sup> Herein, we used the freely available computational package ORCA<sup>20</sup> to predict the dominant terms defining the magnetism of compounds **1** and **2**, that is the magnetic exchange among nickel atoms and also their single-ion contributions to magnetic anisotropy.

**DFT calculations of the isotropic exchange.** The well-established B3LYP functional together with the polarized triple- $\zeta$  quality basis set def2-TZVP(-f) for all atoms was used to evaluate the isotropic exchange constants  $J$  by comparing the energy differences between the high spin (HS) and broken-symmetry (BS) spin states. In compound **1**, there are four symmetrically independent nickel atoms with various interatomic distances, so in general, we may expect six different isotropic exchange parameters defined by the following spin Hamiltonian:

$$\hat{H} = -J_{12}(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) - J_{13}(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3) - J_{14}(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4) - J_{23}(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) - J_{24}(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4) - J_{34}(\vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4) \quad (1)$$

by the following Ruiz's approach<sup>27</sup> for the calculation of the  $J$ -parameters, the expressions for individual  $J$ -values were derived as

$$\begin{aligned} J_{12} &= (\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_{12})/6 \\ J_{13} &= (\Delta_1 + \Delta_3 - \Delta_{13})/6 \\ J_{14} &= (-\Delta_2 - \Delta_3 + \Delta_{12} + \Delta_{13})/6 \\ J_{23} &= (\Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_{14})/6 \\ J_{24} &= (-\Delta_1 - \Delta_3 + \Delta_{12} + \Delta_{14})/6 \\ J_{34} &= (-\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_{13} + \Delta_{14})/6 \end{aligned} \quad (2)$$

where the energy differences  $\Delta_{ij}$  are listed in Table S2.† Then, the calculated  $J_{ij}$  parameters have the following values:  $J_{12} = +8.63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6.71 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9.90 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6.30 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{34} = +9.67 \text{ cm}^{-1}$ . It was already demonstrated by Halcrow *et al.*<sup>8a</sup> and later by Meyer *et al.*<sup>8c</sup> that the isotropic exchange in  $Ni_4$ -cubanes correlates with the Ni–O–Ni angle. This is also supported by the herein performed DFT calculations where the linear magneto-structural dependence was found in the form

$$J(\text{cm}^{-1}) = 171(1) - 1.72(4) \cdot \alpha(\text{Ni-O-Ni}) \quad (3)$$

as visualized in Fig. 4.

In compound **2**, there are two symmetrically independent nickel atoms and three different superexchange pathways. Therefore, this spin Hamiltonian:



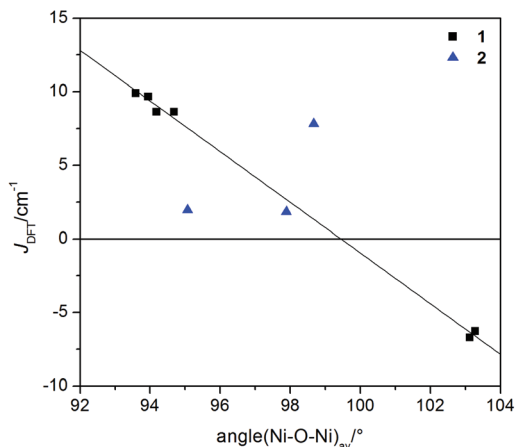


Fig. 4 The DFT derived  $J$ -parameters for compounds **1** and **2** (full points). The full line corresponds to eqn (3).

$$\hat{H} = -J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2') - J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2' + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2) - J_3(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_2') \quad (4)$$

can be used to describe the isotropic exchange within the tetramer of **2**, where  $J_1$  corresponds to the Ni1...Ni2 and Ni1'...Ni2' pairs with the interatomic distance equal to 3.003 Å,  $J_2$  corresponds to the Ni1...Ni2' and Ni1'...Ni2 pairs with the interatomic distance equal to 3.197 Å and  $J_3$  corresponds to the Ni2...Ni2' pair with the interatomic distance equal to 3.166 Å. Again, Ruiz's approach<sup>27</sup> was applied for the calculation of the  $J$ -parameters as

$$\begin{aligned} J_1 &= (\Delta_{11} + \Delta_{22} - \Delta_{12})/6 \\ J_2 &= (\Delta_{11} - \Delta_{22} + \Delta_{12})/6 \\ J_3 &= (\Delta_{22} - \Delta_{11})/3 \end{aligned} \quad (5)$$

where the energy differences  $\Delta_{ij}$  are listed in Table S3† and the calculated  $J$ -parameters adopted the values  $J_1 = +1.97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +7.83 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_3 = +1.82 \text{ cm}^{-1}$ . All the  $J$ -values suggest ferromagnetic coupling between the nickel atoms in **2**. However, there is no evident correlation between the molecular structure parameters like the Ni–O–Ni angle (Fig. 4) or Ni...Ni distance and the isotropic exchange parameters (Fig. S2, ESI†).

**Multi-reference calculations of the single-ion zero-field splitting tensors.** The progress in theoretical methods enabled us to analyze also single-ion zero-field splitting in compounds **1** and **2** by multireference state average complete active space self-consistent field (SA-CASSCF) wavefunctions complemented by the N-electron valence state perturbation theory (NEVPT) with CAS(8,5) active space. We used this method successfully to analyze the magnetic anisotropy in other 3d metal complexes.<sup>21</sup> However, the analysis of ZFS in polynuclear species is not an easy task and usually is done either by substituting some paramagnetic metal atoms by diamagnetic ones, or by extracting molecular fragments with only one metal atom. Herein, we tested these approaches for compound **2** and calculated the  $D$ - and  $g$ -tensors on the Ni1 atom using the molecular fragments (a)  $[\text{NiZn}_3(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-}$ , (b)  $[\text{Ni}(\text{L})_3(\text{CH}_3\text{COO})]^{5-}$ , (c)  $[\text{Ni}(\text{L})$

$(\text{PhO})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^{3-}$  and (d)  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^{3-}$  (see Fig. S3 for details, ESI†).

We used the fact that only one  $\text{L}^{2-}$  ligand binds in a tridentate fashion to the Ni1 atom, so in the molecular fragments (c) and (d) the monodentate ligands L were replaced either by  $\text{PhO}^-$  or  $\text{CH}_3\text{O}^-$  moieties (Fig. S3, ESI†). Reducing the number of atoms involved in the molecular fragments of **2** resulted in speeding up the CASSCF/NEVPT2 calculations in the following order (a) < (b) < (c) < (d). The effect of reducing the size of the molecular fragment on the calculations of the  $D$ -tensor parameters  $D$  and  $E$  is documented as:  $D = +9.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.18$  for (a),  $D = +9.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.21$  for (b),  $D = +9.58 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.21$  for (c) and  $D = +8.02 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.19$  for (d). Thus, the calculations proved that the approaches (a–c) resulted in almost the same ZFS parameters, only in the case of (d) the  $D$ -parameter is slightly lower, which can be explained by the difference in the electronic properties of phenyl/methyl groups (–I/+I inductive effect), hence different electron densities on the oxygen donor atom. Therefore, the justified approach (c) based on using mononuclear fragments where monodentate ligands  $\text{L}^{2-}$  are replaced by phenolato ligands was used to calculate the ZFS parameters for all the nickel atoms in compounds **1** and **2** and the results are summarized in Table 1.

The absolute value of the axial single-ion parameter  $|D|$  varies between 8.5 and 13.5  $\text{cm}^{-1}$  and also considerable rhombicity ( $E/D$ ) was found for all the nickel atoms in the studied compounds **1** and **2** (Table 1). The calculated  $g$ -parameters are in a narrow interval,  $g = 2.18$ – $2.30$ . The individual  $g$ -tensor and  $D$ -tensor axes are visualized in Fig. S4.† In all the molecular fragments, the  $g$ -tensor axes coincide with the  $D$ -tensor axes, and under conditions that the ZFS-tensor defines the coordination axes  $X$ ,  $Y$  and  $Z$ , the following relationships hold true for the  $g$ -components:  $g_x = g_2$ ,  $g_y = g_3$ ,  $g_z = g_1$  for  $D > 0$ , and  $g_x = g_2$ ,  $g_y = g_1$ ,  $g_z = g_3$  for  $D < 0$ . This is in agreement with the simplified relationships (eqn (6)) derived from ligand field theory using second-order perturbation theory and so called  $\Lambda$ -tensor<sup>22</sup>

$$\begin{aligned} D &= -\lambda(g_x + g_y - 2g_z)/4 \\ E &= -\lambda(g_y - g_x)/4 \end{aligned} \quad (6)$$

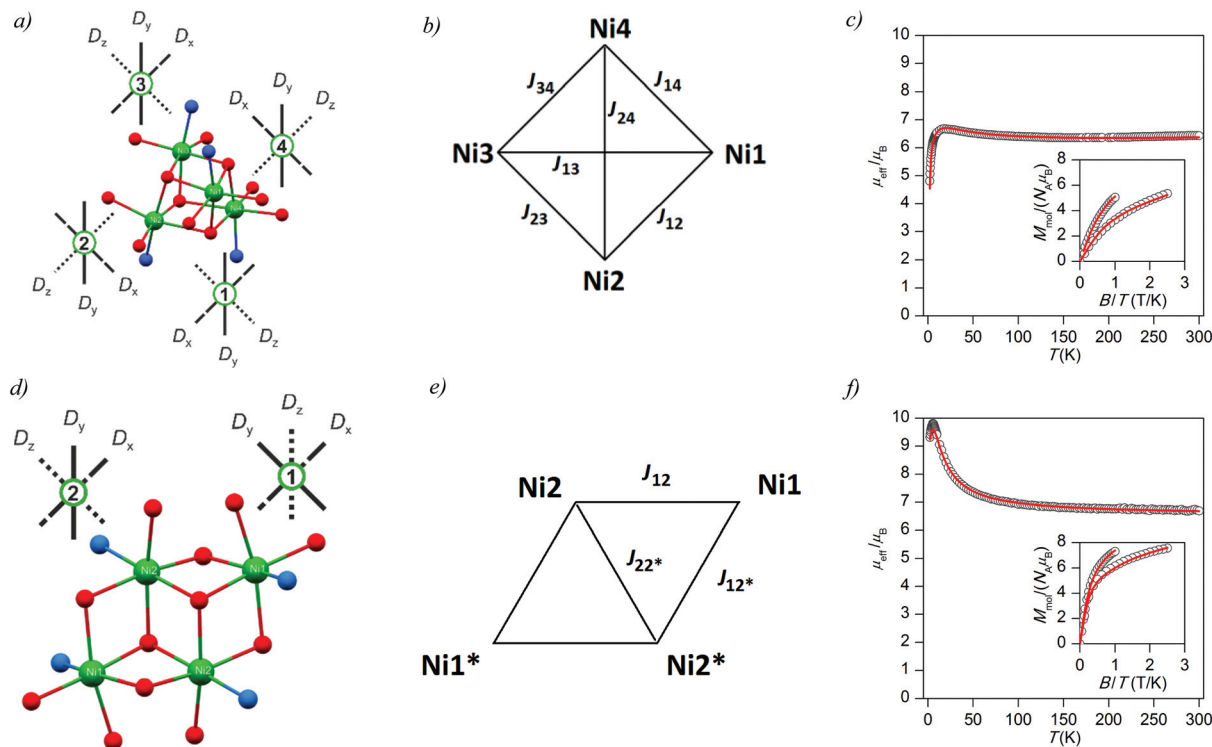
where  $\lambda$  is the spin-orbit splitting parameter,  $\lambda(\text{Ni}^{2+}) = -315 \text{ cm}^{-1}$ .

Next, we need to discuss thoroughly the  $D$ -tensor orientations in each studied compound, because within the spin

Table 1 The CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP(-f) calculated ZFS parameters for the nickel atoms in compounds **1**–**2**

	Atom	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E/D$	$g_1$	$g_2$	$g_3$
<b>1</b>	Ni1	+12.4	0.194	2.185	2.265	2.297
	Ni2	+12.3	0.315	2.177	2.245	2.298
	Ni3	+13.5	0.189	2.176	2.263	2.298
	Ni4	+12.5	0.197	2.181	2.260	2.294
<b>2</b>	Ni1	+9.58	0.209	2.206	2.264	2.292
	Ni2	–8.45	0.309	2.199	2.236	2.279





**Fig. 5** Magnetic data for compounds **1** (c) and **2** (f) showing the temperature dependence of the effective magnetic moment calculated from molar magnetization measured at  $B = 0.1$  T and reduced isothermal magnetizations measured at  $T = 2$  and  $5$  K in the insets; full lines correspond to the calculated data with parameters in text. Representations of the structural cores and *ab initio* calculated single-ion zero-field splitting tensor axes for **1** (a) and **2** (d). Schemes of the magnetic exchange pathways in cubane-like compound **1** (b) and defective dicubane-like compound **2** (e).

Hamiltonian formalism, the co-linearity of the local  $D$ -tensors is generally assumed. The inspection of the local  $D$ -tensor axes labelled as  $DX$ ,  $DY$  and  $DZ$  in **1** (Fig. S4†) showed that for all four nickel atoms ( $Ni1 \cdots Ni4$ ), the  $DX$  axis coincides with  $O_L-Ni-O_L$ , the  $DY$  axis coincides with  $N_{Im}-Ni-O_{Ph}$  and the  $DZ$  axis coincides with  $O_{Ph}-Ni-O_{Solv}$ , where  $O_L$  is the oxygen donor atom from the  $L^{2-}$  ligand bound in the terminal tridentate fashion to the nickel atom,  $O_{Ph}$  is the oxygen donor atom from the  $L^{2-}$  ligand bound in the bridging monodentate fashion to the nickel atom and  $O_{Solv}$  is the oxygen donor atom from the  $CH_3OH/H_2O$  ligand. If we assume idealized  $S_4$  symmetry of the  $Ni_4$  molecular fragment of **1**, then we can schematically visualize in Fig. 5a the orientation of the local axes of all the nickel atoms. Under this assumption holds  $D_1 \equiv D_3$  and  $D_2 \equiv D_4$ . If the molecular axes are made identical to  $D_1$  (or  $D_3$ ), then the local axes of  $D_2$  are transformed into the molecular coordinate system ( $D'_2$ ) using  $C_4(y)$  operation of the symmetry as

$$\mathbf{D}_2 \xrightarrow{C_4(y)} \mathbf{D}'_2 \quad \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \xrightarrow{C_4(y)} \begin{pmatrix} D_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{xx} \end{pmatrix} \quad (7)$$

and analogously for  $D_4$ . Then, the axial ( $D$ ) and rhombic ( $E$ ) ZFS parameters, which are defined as

$$\begin{aligned} D &= (3/2)D_{zz} \\ E &= (D_{xx} - D_{yy})/2 \end{aligned} \quad (8)$$

are transformed for the  $Ni2$  and  $Ni4$  atoms into the molecular coordination system as

$$\begin{aligned} D' &= (-D + 3E)/2 \\ E' &= (D + E)/2 \end{aligned} \quad (9)$$

where these general relationships

$$\begin{aligned} D_{xx} &= -D/3 + E \\ D_{yy} &= -D/3 - E \\ D_{zz} &= 2D/3 \end{aligned} \quad (10)$$

were utilized. The tetranuclear molecular fragment of **2** possesses the  $C_i$  point group symmetry and the examination of the local  $D$ -tensor axes revealed that for the  $Ni1$  atom (similarly to  $Ni1^i$ ), the  $DX$  axis coincides with  $O_L-Ni-O_L$ , the  $DY$  axis coincides with  $N_{Im}-Ni-O_{Ph}$  and the  $DZ$  axis coincides with  $O_{Ph}-Ni-O_{ac}$ , where  $O_{ac}$  is the oxygen donor atom from the acetato ligand. In the case of the  $Ni2$  atom (similarly to  $Ni2^i$ ),  $DY$  and  $DZ$  axes are interchanged (Fig. S4, ESI†). The orientation of these local axes of all nickel atoms is schematically visualized in Fig. 5d. Again, if the molecular axes are made identical to  $D_1$ , then the local axes of  $D_2$  are transformed into



the molecular coordinate system ( $\mathbf{D}'_2$ ) using  $C_4(x)$  operation of the symmetry as

$$\mathbf{D}_2 \xrightarrow{C_4(x)} \mathbf{D}'_2 \quad \left( \begin{array}{ccc} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{array} \right) \xrightarrow{C_4(x)} \left( \begin{array}{ccc} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & D_{yy} \end{array} \right). \quad (11)$$

Now, the local  $D$  and  $E$  ZFS parameters for the Ni2 atom are transformed into the molecular coordination system as

$$\begin{aligned} D' &= (-D - 3E)/2 \\ E' &= (-D + E)/2. \end{aligned} \quad (12)$$

As the operation of inversion has no effect on the  $D$ -tensor, the local  $D$ -tensors of Ni1<sup>i</sup> and Ni2<sup>i</sup> atoms have the same properties as for Ni1 and Ni2 atoms.

**Description of magnetic properties.** The temperature and field dependent magnetic properties of **1** and **2** are depicted in Fig. 5. Variable temperature measurements of  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  vs.  $T$  for compounds **1** and **2** show a similar trend. The room temperature experimental values,  $6.7\mu_{\text{B}}$  for **1** and **2**, are higher than the theoretical value of the effective magnetic moment for four non-interacting Ni<sup>II</sup> atoms with  $S_i = 1$  is equal to  $5.7\mu_{\text{B}}$  for  $g = 2.0$  due to the contribution of the angular momentum to the ground spin state ( $g > 2.0$ ). On lowering the temperature,  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  gradually increases reaching the value of 6.7 (compound **1**) and 9.8 (compound **2**). Further cooling leads to a decrease of the  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  value to 4.8 (compound **1**) and 9.3 (compound **2**) at 1.9 K. The high temperature behavior for compounds **1** and **2** is typical of compounds with prevailing intracuster ferromagnetic coupling and low temperature data suggest the presence of magnetic anisotropy of the Ni<sup>II</sup> atoms. The lower effective magnetic moment at low temperature in **1** than in **2** can be explained by the presence of intracuster antiferromagnetic coupling as derived from DFT calculations. Moreover, from the field-dependent magnetization data shown in Fig. 5 we can deduce that the ferromagnetic coupling is dominant in compound **2**, where  $M_{\text{mol}}/N_A\mu_{\text{B}}$  almost reaches the value of 8.0 while the high-field limit is lower in compound **1** due to the presence of intracuster antiferromagnetic coupling and zero-field splitting.

The analysis of the magnetic data for compound **1** is based on the following spin Hamiltonian (Fig. 5b)

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + \sum_{i=1}^4 \vec{S}_i \cdot \vec{D}_i \cdot \vec{S}_i + \mu_{\text{B}} B_a \sum_{i=1}^4 g \hat{S}_a \quad (13)$$

where the isotropic, ZFS and Zeeman terms were included. In order to reduce the number of free parameters, and inspired by the results of the above-mentioned *ab initio* calculations, we parametrized the  $J_{ij}$ -value analogously to eqn (3) using

$$J(\text{cm}^{-1}) = a - b \cdot \alpha(\text{Ni-O-Ni}) \quad (14)$$

Furthermore, the CASSCF/NEVPT2 calculations showed that the local ZFS parameters are very similar for all four symmetrically independent nickel atoms (Table 1), so the following

restriction was applied:  $D_1 = D_2 = D_3 = D_4 = D_{\text{loc}}$  and  $E_1 = E_2 = E_3 = E_4 = E_{\text{loc}}$ . Also, the local ZFS parameters of  $\mathbf{D}_2$  and  $\mathbf{D}_4$  were transformed according to eqn (9) in the spin Hamiltonian (eqn (13)). Moreover, only the isotropic  $g$ -value was assumed, because the *ab initio* calculated  $g$ -parameters do not possess large anisotropy. Thus, we are left with only five independent parameters for the fitting procedure, in which simultaneously both temperature and field dependent data were analyzed. As a result, the best-fitted parameters were obtained:  $a = 171.0$ ,  $b = -1.721$ ,  $g = 2.147$ ,  $D_{\text{loc}} = +14.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{loc}}/D_{\text{loc}} = 0.267$  and  $\chi_{\text{TIP}} = 12.9 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Fig. 5c), where  $\chi_{\text{TIP}}$  stands for temperature-independent paramagnetism (*note*: the estimation of the standard deviations resulted in:  $a = 171(9)$ ,  $b = -1.72(9)$ ,  $g = 2.147(4)$ ,  $D_{\text{loc}} = +14.5(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{loc}} = 3.9(2) \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>23</sup> Then, the individual  $J$ -values were calculated as  $J_{12} = +8.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -6.48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{14} = +8.91 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = +9.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -6.74 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{34} = +9.32 \text{ cm}^{-1}$ . All the fitted parameters are in very good concordance with the theoretical ones showing the power of *ab initio* theoretical calculations in the analyses of such complicated systems.

The analysis of the magnetic data for compound **2** is based on the slightly modified spin Hamiltonian (Fig. 5e)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -J_1 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2') - J_2 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2' + \vec{S}_1' \cdot \vec{S}_2) - J_3 (\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_2') \\ &+ \sum_{i=1}^4 \vec{S}_i \cdot \vec{D}_i \cdot \vec{S}_i + \mu_{\text{B}} B_a \sum_{i=1}^4 g \hat{S}_a. \end{aligned} \quad (15)$$

The situation in this complex is more complicated by the fact that there is no magneto-structural correlation for the  $J$ -parameters. From the DFT calculations of the  $J$ -values, we can conclude that  $J_1$  and  $J_3$  are almost equal, so we can apply the restriction that  $J_1 = J_3$ , and that  $J_2$  is four-times larger than  $J_1$  or  $J_3$ , so we also applied the restriction that  $J_2 = 4J_1$ . In order to further reduce the number of free parameters, the CASSCF/NEVPT2 calculations were also utilized in such a way that based on the opposite values of the local  $D_1$  and  $D_2$  parameters, these simplifications were used:  $D_1 = D_1' = D_{\text{loc}}$ ,  $D_2 = D_2' = -D_{\text{loc}}$  and analogously  $E_1 = E_1' = E_{\text{loc}}$ ,  $E_2 = E_2' = -E_{\text{loc}}$ . Then, the transformation of  $\mathbf{D}_2$  and  $\mathbf{D}_2'$  tensors was applied using eqn (12) similarly as in the case of **1**. The fitting procedure resulted in  $J_1 = J_3 = +2.61 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +10.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{\text{loc}} = +8.60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{loc}}/D_{\text{loc}} = 0.277$  and  $g = 2.309$  (Fig. 5f) (*note*: the estimation of the standard deviations resulted in:  $J_1 = J_3 = +2.61(4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{\text{loc}} = +9(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{loc}} = 2(3) \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.309(3)$ ).<sup>22</sup> These derived parameters are in good conformity with the theoretically predicted values, however, the estimated standard deviations of ZFS parameters  $D_{\text{loc}}$  and  $E_{\text{loc}}$  are rather large showing smaller sensitivity of the experimental magnetic data to the variation of these parameters. Nevertheless, such uncertainty of the fitted ZFS parameters underlines the importance of *ab initio* methods in the theoretical analysis of the magnetic properties of polynuclear species.

It is evident from the magnetic analysis that the structural variations found in compounds **1** and **2** led to enhanced differences in their magnetic behavior despite a very similar chemical





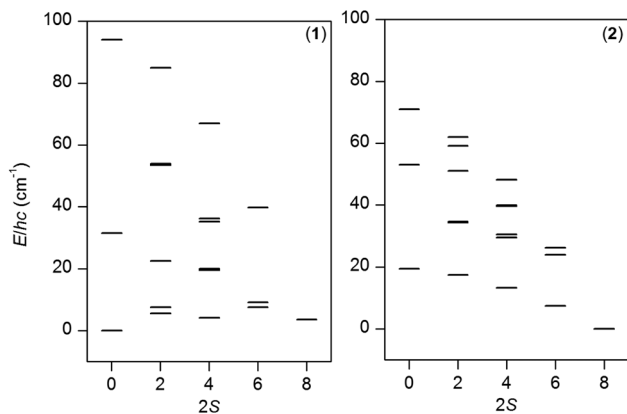


Fig. 6 The energy patterns for compounds 1 and 2 calculated within the isotropic exchange limit with the  $J_{ij}$ -parameters listed in the text and setting all  $D$  and  $E$  parameters to zero.

composition. In order to better understand the interplay between the ferromagnetic and antiferromagnetic exchange interactions within these compounds, the energy levels were plotted as a function of the final spin  $S$  under the condition that the spin Hamiltonian is isotropic (all ZFS parameters are zero) – Fig. 6.

From this plot it is obvious that the ground state for compound 1 is  $S = 0$  and there are close-lying states ( $<5 \text{ cm}^{-1}$ ) with  $S = 4$  and  $S = 2$ . In contrast, ferromagnetic interactions in compound 2 led to the ground state with the maximum spin,  $S = 4$ , and the first excited state with  $S = 3$  is separated by energy difference  $\Delta E = 7.4 \text{ cm}^{-1}$  (10.7 K). Furthermore, we have depicted a three-dimensional plot of the molar magnetization for 2 (Fig. 7a) from which is evident that there is an axial type of the magnetic anisotropy with a small rhombicity. Therefore, it seems appropriate to utilize giant spin approximation and fit the isothermal magnetization data for 2 with the spin Hamiltonian for the ground spin state  $S = 4$  in order to alternatively determine the magnetic anisotropy of the ground spin state with eqn (16)

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + \mu_B B_a g \hat{S}_a. \quad (16)$$

The results of the analysis are shown in Fig. 7b and the obtained parameters are  $D = -0.81 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.17$  (note: the estimation of the standard deviation resulted in:  $D = -0.81(3) \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.17(1)$ ).<sup>22</sup> These values are comparable to the previously reported  $\text{Ni}_4$  SMMs as outlined in Table 2. However, such large  $D$ -values result in ZFS of the  $S = 4$  spin state into  $|4,0\rangle$ ,  $|4,\pm 1\rangle$ ,  $|4,\pm 2\rangle$ ,  $|4,\pm 3\rangle$  and  $|4,\pm 4\rangle$  states with the energy separations equal to 0,  $D$ ,  $4D$ ,  $9D$ , and  $16D$ , respectively. Thus, the ground state  $|4,\pm 4\rangle$  is separated from the highest excited state  $|4,0\rangle$  by energy equal to  $16D = 13.0 \text{ cm}^{-1}$  and this value is larger than calculated separation  $7.4 \text{ cm}^{-1}$  between  $S = 4$  and  $S = 3$  states in the isotropic limit (Fig. 6). Indeed, the detailed inspection of the low-lying energy levels resulting from full multi-spin Hamiltonian in eqn (15) and from giant spin

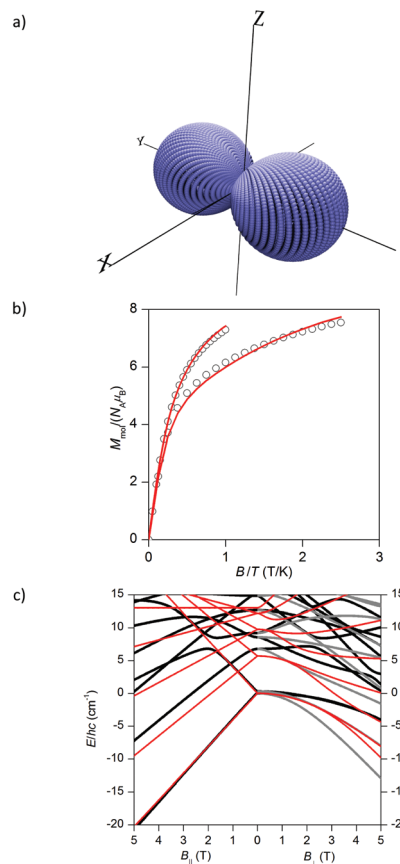


Fig. 7 (a) The 3D plot of the molar magnetization calculated for 2 with multi-spin Hamiltonian in eqn (15) for  $B = 0.5 \text{ T}$  at  $T = 2 \text{ K}$ . (b) The reduced isothermal magnetization data for 2 measured at  $T = 2$  and  $5 \text{ K}$  fitted with the single-ion zero-field splitting spin Hamiltonian for  $S = 4$  (eqn (16)). Empty circles – experimental data, full lines – calculated data with  $D = -0.81 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.17$ . (c) The comparison of the lowest energy levels of 2 calculated with multi-spin Hamiltonian in eqn (15) (black and grey lines) and with giant spin approximation Hamiltonian in eqn (16) (red lines). The  $B_{\parallel}$  indicates the direction of the magnetic field parallel to the easy axis, whereas  $B_{\perp}$  indicates the direction of the magnetic field perpendicular to the easy axis of the system.

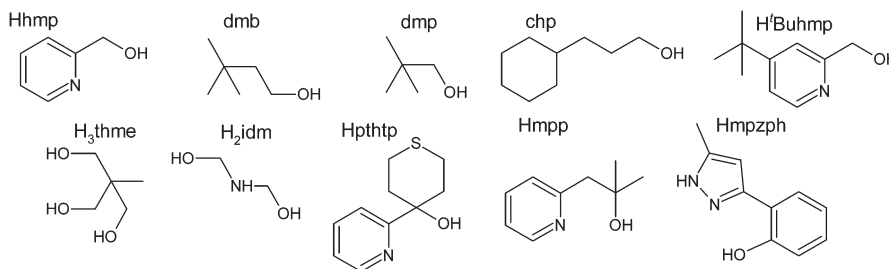
approximation Hamiltonian in eqn (16) shows that only the lowest energy levels are well recovered by the latter model (Fig. 7c). Moreover, it is evident that there is a strong mixing of different spin levels due to ZFS terms, so called  $S$ -mixing,<sup>24</sup> and therefore the giant spin approximation would require inclusion of the higher order Steven's operators for ZFS to achieve even better description of low-lying states, which was also discussed for another  $\text{Ni}_4$  compound,  $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4(\text{dmb})_4\text{Cl}_4]$ .<sup>25</sup> To conclude, both the analyses showed that there is the axial type of the magnetic anisotropy in 2, however the utilization of the giant spin approximation is on the edge due to large mixing of the ground state  $S = 4$  with the excited state  $S = 3$  induced by ZFS.

The above discussed analysis of the static magnetic properties of 1–2, encouraged us to measure also AC susceptibility data for compound 2, but there was no out-of-phase signal in zero static magnetic field. However, the field dependent



**Table 2** List of the published Ni<sup>II</sup> SMMs with their basic SMM characteristics<sup>a</sup>

Compound	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	$U_{\text{eff}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	Ref.
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.60			5a
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ]	-0.60	5.00	$9.5 \times 10^{-8}$	5a and 6g
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (dmb) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ]	-0.61	1.39	$6.3 \times 10^{-3}$	5a,d
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (dmp) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.61			5f
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (chp) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.59			5d
[Ni <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (dmb) <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.56			5d
[Ni <sub>4</sub> ( <sup>t</sup> Buhmp) <sub>4</sub> (dmb) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.68			5d
[Ni <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> thme) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·1.33NaNO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	-0.43			5b
[Ni <sub>4</sub> (Hidm) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.75			5e
[Ni <sub>4</sub> (Hpthtp) <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ]	-0.44	20.1	$1.64 \times 10^{-9}$	6k
[Ni <sub>4</sub> (Hmpp) <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>b</sup>	-0.88			6j
[Ni <sub>4</sub> (Hmpp) <sub>4</sub> OH <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	-0.63			6j
[Ni <sub>4</sub> (mpzph) <sub>4</sub> (OH)(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>3</sub> ](CH <sub>3</sub> OH) <sup>b</sup>	-0.26		$1.50 \times 10^{-6}$	17a
(Pr <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> [Ni <sub>4</sub> (L) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> (2)	-0.81	2.3–4.7	$79.7\text{--}0.261 \times 10^{-6}$	This work



<sup>a</sup> SMM behavior confirmed by magnetic hysteresis measurement, AC susceptibility data not available. <sup>b</sup> Hhmp = (pyridin-2-yl)methanol; dmb = 3,3-dimethylbutan-1-ol; dmp = 2,2-dimethylpropan-1-ol; chp = 3-cyclohexylpropan-1-ol; H'Buhmp = (4-*tert*-butylpyridine-2-yl)methanol; H<sub>3</sub>thme = 2-(hydroxymethyl)-2-methylpropane-1,3-diol; H<sub>2</sub>idm = iminodimethanol; Hpthtp = 4-(pyridin-2-yl)tetrahydro-2H-thiopyran-4-ol; Hmpp = 2-methyl-1-(pyridin-2-yl)propan-2-ol; Hmpzph = 2-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)phenol.

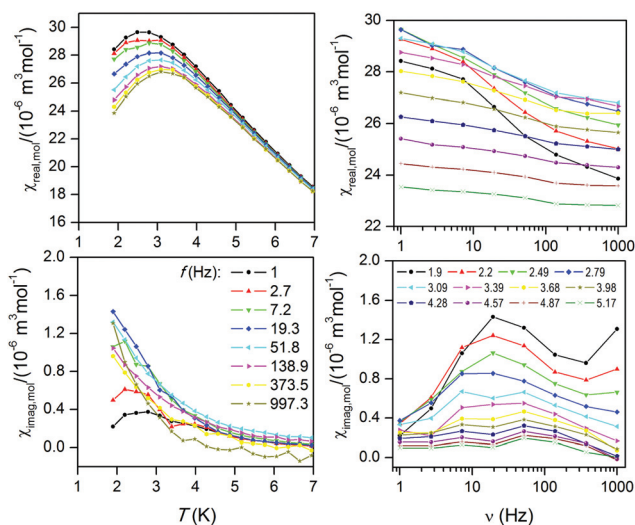
measurement performed at  $T = 1.9$  K confirmed a slow-relaxation of magnetization only in **2** (Fig. S5, ESI<sup>†</sup>) and for that reason, AC susceptibility was acquired in the non-zero static field,  $B_{\text{dc}} = 0.5$  T at low temperatures as shown in Fig. 8. Note: AC susceptibility data were also taken for compound **1** in zero and non-zero static fields, but no out-of-phase signal was

detected, which indirectly confirmed our outcomes from magnetic analysis.

Unfortunately, we did not observe clear maxima on out-of-phase susceptibilities for **2** down to 1.9 K, so the standard procedure for constructing the Argand (Cole-Cole) diagram was not applicable. However, at least the approximate relationship<sup>26</sup>

$$\ln(\chi''/\chi') = \ln(2\pi f\tau_0) + U/kT \quad (17)$$

for the extraction of the relaxation time and spin reversal barrier ( $U$ ) was applied to very low temperature data and higher applied frequencies as visualized in Fig. S6.† As a result, we obtained sets of the following parameters:  $\tau_0 = 7.97 \times 10^{-5}$  s,  $U = 3.3$  K for  $f = 19.3$  Hz,  $\tau_0 = 2.44 \times 10^{-5}$  s,  $U = 3.6$  K for  $f = 51.8$  Hz,  $\tau_0 = 7.83 \times 10^{-6}$  s,  $U = 3.5$  K for  $f = 138.9$  Hz,  $\tau_0 = 1.85 \times 10^{-6}$  s,  $U = 4.2$  K for  $f = 373.5$  Hz,  $\tau_0 = 2.61 \times 10^{-7}$  s, and  $U = 6.7$  K for  $f = 997.3$  Hz. The variation of the fitted parameters can be explained by the distribution of relaxation processes, which is usually treated by the parameter  $\alpha$  in one-component Debye's model<sup>1</sup> and which is absent in this simplified model. The spin reversal barrier  $U$  spans the interval of 3.3–6.7 K (2.3–4.7 cm<sup>-1</sup>), which is close to those reported for the cubane-like Ni<sub>4</sub> SMMs listed in Table 2, except for the compound [Ni<sub>4</sub>(Hpthtp)<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>] in the literature,<sup>6k</sup> where reported  $U = 20.1$  cm<sup>-1</sup> is much larger than the theoretically predicted value,  $U = |D| \cdot S^2 = |-0.44| \cdot 4^2 = 7.04$  cm<sup>-1</sup>. In the case of compound **2**, the determined barrier is lower than theoretically



**Fig. 8** In-phase  $\chi'_{\text{real}}$  and out-of-phase  $\chi''_{\text{imag}}$  molar susceptibilities for **2** at the applied external field  $B_{\text{dc}} = 0.5$  T shown as a function of temperature (left) and ac frequency  $\nu$  (right). Lines serve as guide to the eye.



predicted,  $U = |D| \cdot S^2 = |-0.81| \cdot 4^2 = 13.0 \text{ cm}^{-1}$ , which may be explained by simplicity of the giant spin approximation model in deriving the  $D$ -parameter as discussed above and also due to more complex relaxation phenomena taking place (combination of Orbach, Raman and direct processes), as was already observed in the other previously reported  $\text{Ni}_4$  SMMs (Table 2).

## Conclusions

To conclude, the utilization of the tridentate Schiff base ligand  $\text{H}_2\text{L}$  (2-hydroxy-phenylsalicylaldimine) and  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , in different reaction solvent ratios, led to the synthesis of two structurally different tetranuclear complexes **1** and **2**. Single-crystal X-ray structural analysis revealed that compound **1** contains a cubane-like  $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$  core (a mixture of  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$  in vol. ratio 1 : 3 was used), while compound **2** involves a defective dicubane-like  $[\text{Ni}_4\text{O}_6]$  core ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  only). Consequently, the solvent molecules were incorporated in the structure of compound **1** and they are involved in mediation of intra and intermolecular hydrogen bonds. Compound **2** represents the very first example of tetranuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complex with a defective dicubane core and with all the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  atoms being hexacoordinate.

The variable temperature magnetic data suggested the presence of prevailing intracluster ferromagnetic coupling (**1** and **2**). However, more thorough analysis revealed the competition between the antiferromagnetic and ferromagnetic intracluster interactions in compound **1** which resulted in the  $S = 0$  ground spin state. This is in stark contrast to **2** with its  $S = 4$  ground spin state due to solely ferromagnetic coupling. Furthermore, the energy states in both compounds are affected by significant magnetic anisotropy of the metal atoms, which reflects the structural variations in **1** and **2**. The *ab initio* CASSCF/NEVPT2 calculations of the isotropic exchange parameters ( $J_{ij}$ ) using the DFT and single-ion zero-field splitting parameters ( $D_i$ ,  $E_i$ ) played the key role in the advanced magnetic analysis of these compounds, which resulted in the trustworthy parameter set. This was also achieved by simultaneous fitting of temperature and field dependent magnetic data.

This work clearly shows the difficulty in the rational design of highly anisotropic polynuclear complexes as candidates for SMMs. Nevertheless, the field induced SMM behavior found in compound **2** opens a new perspective for the preparation of tetranuclear compounds with a defective dicubane-like topology and ferromagnetic exchange interactions acting as nanomagnets.

## Experimental section

### Synthesis

All used chemicals and solvents were purchased from commercial sources and used without any further purification.

$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**1**). A green solution of  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.06 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (10  $\text{cm}^3$ )

was added to an orange solution of the  $\text{H}_2\text{L}$  ligand (0.05 g, 0.23 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30  $\text{cm}^3$ ). The dark red reaction mixture was stirred for 15 minutes after which a solution of tripropylamine (0.07 g, 0.48 mmol) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2  $\text{cm}^3$ ) was slowly added. The resultant mixture was stirred and refluxed for additional 15 minutes and then it was filtered. The mother liquor was then allowed to evaporate slowly at room temperature. After a few days, brownish green prism shaped crystals were collected by filtration, washed with diethyl ether and dried in a vacuum desiccator. Yield: 50% (36 mg). Elemental analysis (crystalline phase): Anal. Calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Ni}_4$  (1225.84): C, 54.9; H, 4.4; N, 4.6. Found: C, 55.2; H, 4.0; N, 4.7. FT-IR, (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3606(w), 3500(w), 3338(w), 3055(m), 3007(m), 2927(m), 1613(s), 1598(s), 1586(s), 1533(m), 1477(m), 1462(s), 1437(m), 1382(m), 1340(m), 1289(m), 1238(s), 1218(m), 1170(m), 1148(s), 1124(m), 1107(m), 1035(m), 918(m), 824(m), 739(s), 649(w), 617(m), 567(w), 518(m).

$(\text{Pr}_3\text{NH})_2[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (**2**). An orange solution of  $\text{H}_2\text{L}$  (0.10 g, 0.47 mmol) in 10  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added to a green suspension of  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.18 g, 0.70 mmol) in 30  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The resulting green suspension was stirred and refluxed. The addition of tripropylamine (0.14 g, 0.94 mmol) in a small amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2  $\text{cm}^3$ ) after 15 minutes resulted in a change of color to dark red. The mixture was refluxed for 15 minutes and then filtered. The mother liquor was left undisturbed to evaporate slowly at room temperature. After a few days, green prism shaped crystals were filtered and dried in a vacuum desiccator. Yield: 44% (40 mg). Elemental analysis (crystalline phase): Anal. Calcd for  $\text{C}_{74}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ni}_4$  (1486.31): C, 59.8; H, 5.8; N, 5.7. Found: C, 59.6; H, 5.8; N, 5.5. FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048(m), 2972(m), 2876(m), 2666(w), 1612(m), 1596(m), 1568(s), 1532(m), 1466(s), 1441(m), 1403(m), 1381(m), 1346(m), 1297(s), 1282(s), 1254(m), 1322(m), 1166(m), 1147(s), 1121(m), 1104(w), 1032(m), 957(w), 916(m), 826(m), 740(s), 655(w), 614(w), 511(m).

### Equipment, measurements and software

Elemental analysis was performed on a Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS-O Analyser. Infrared spectra of the compounds were recorded with a Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR spectrometer using the ATR technique on the diamond plate in the region 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Temperature dependent ( $T = 1.9$ –300 K,  $B = 0.1$  T) and field dependent ( $B = 0$ –7 T,  $T = 2$  and 5 K) magnetic measurements were carried out on an SQUID magnetometer (MPMS, Quantum Design) on polycrystalline samples. The data were corrected for the diamagnetism of the constituents.

### X-ray diffraction analysis

Single crystal X-ray diffraction data are listed in Table S1.† The data were recorded on an Oxford diffraction Xcalibur 2 CCD diffractometer with a Sapphire CCD detector, sealed tube (Mo  $\text{K}\alpha$  radiation,  $\text{K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and equipped with an Oxford Cryosystems nitrogen gas-flow apparatus. The CrySAlis program package (version 1.171.33.52, Oxford Diffraction) was



used for data collection and reduction.<sup>27</sup> The molecular structures were solved by direct methods SHELX-2014 and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically on  $F^2$  using the full-matrix least-squares procedure SHELXL-97.<sup>28</sup> All the hydrogen atoms were found in differential Fourier maps and their parameters were refined using a riding model with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2$  (CH, CH<sub>2</sub>, OH) or  $1.5U_{\text{eq}}$  (CH<sub>3</sub>).

### Theoretical methods

*Ab initio* theoretical calculations were performed with the ORCA 3.0.3 computational package.<sup>29</sup> Single point DFT energy calculations based on X-ray geometries were done using the B3LYP functional.<sup>30</sup> The isotropic exchange constants  $J$  were calculated by comparing the energies of high-spin (HS) and broken-symmetry (BS) spin states using Ruiz's approach.<sup>31</sup> Calculations of the ZFS parameters were performed using the state average complete active space self-consistent field (SA-CASSCF)<sup>32</sup> wave functions complemented by the N-electron valence second order perturbation theory (NEVPT2).<sup>33</sup> The active spaces of the CASSCF calculations comprises five metal-based d-orbitals and eight electrons, CAS(8,5). In the state averaged approach all multiplets for the given electron configuration were equally weighted, which means 10 triplet and 15 singlet states. The ZFS parameters, based on dominant spin-orbit coupling contributions from excited states, were calculated through the quasi-degenerate perturbation theory (QDPT),<sup>34</sup> in which approximations to the Breit–Pauli form of the spin-orbit coupling operator (SOMF approximation)<sup>35</sup> and the effective Hamiltonian theory<sup>36</sup> were utilized. In all calculations, the polarized triple- $\zeta$  quality basis set (def2-TZVP(-f)) proposed by Ahlrichs and co-workers was used for all atoms.<sup>37</sup> We also used the RI approximation with the decontracted auxiliary def2-TZV/J or def2-TZV/C Coulomb fitting basis sets and the chain-of-spheres approximation to exact exchange.<sup>38</sup> Increased integration grids (Grid5 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used in all calculations.

### Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the National Programme of Sustainability I (LO1305) of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, and from Palacký University in Olomouc (PrF\_2015\_019 and PrF\_2016\_007). I.N would like to acknowledge the Grant Agency of the Czech Republic (GAČR 13-27355P) for financial support.

### Notes and references

- (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nat.*, 1993, **365**, 141; (b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nat.*, 1996, **383**, 145; (c) M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nat.*, 2001, **410**, 789; (d) S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, H. J. Choi, Y. X. Ke, J. R. Long and X. Z. You, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5940; (e) M. H. Zeng, M. X. Yao, H. Liang, W. X. Zhang and X. M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1832; (f) C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8; (g) S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller and B. Barbara, *Nat.*, 2008, **453**, 203; (h) M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talariano, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 194; (i) O. Waldmann, T. C. Stamatatos, G. Christou, H. U. Güdel, I. Sheikin and H. Mutka, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 157202; (j) M. Affronte, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1731; (k) T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 199; (l) S. N. Wang, L. Q. Kong, H. Yang, Z. T. He, Z. Jiang, D. C. Li, S. Y. Zheng, M. J. Niu, Y. Song and J. M. Dou, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2705; (m) G. P. Guedes, S. Soriano, N. M. Comerlato, N. L. Speziali, M. A. Novak and M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **37**, 101; (n) F. J. Kettles, V. A. Milway, F. Tuna, R. Valiente, L. H. Thomas, W. Wernsdorfer, S. T. Ochsenbein and M. Murrie, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8970; (o) S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655.
- (a) G. A. Craig and M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2135; (b) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 379.
- (a) D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804; (b) T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, A. J. Tasiopoulos, E. E. Moushi, W. Wernsdorfer, G. Christou and S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10081; (c) J. Martínez-Lillo, A.-R. Tomsa, Y. Li, L.-M. Chamoreau, E. Cremades, E. Ruiz, A.-L. Barra, A. Proust, M. Verdager and P. Gouzerh, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13668; (d) A. E. Thuijs, P. King, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9127.
- S. Gómez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde and E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 676.
- (a) E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1727; (b) M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, É. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin and T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **11**, 2219; (c) D. N. Hendrickson, E. C. Yang, R. M. Isidro, C. Kirman, J. Lawrence, R. S. Edwards, S. Hill, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, W. Wernsdorfer, C. Ramsey, N. Dalal and M. M. Olmstead, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2280; (d) E. C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G. Di Lu, S. A. Wilson, A. L. Rheingold, H. Ishimoto and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 529; (e) A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill and M. Murrie, *Dalton Trans.*, 2008, **37**, 6409; (f) F. Moro, F. Piga, I. Krivokapic, A. Burgess,



- W. Lewis, J. McMaster and J. Van Slageren, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 4329; (g) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer and P. Braunstein, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5013.
- 6 (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2001, **24**, 2666; (b) H. Andres, R. Basler, A. J. Blake, C. Cadiou, G. Chaboussant, C. M. Grant, G. Hans-Ulrich, M. Murrie, S. Parsons, C. Paulsen, F. Semadini, V. Villar, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 4867; (c) S. T. Ochsenbein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine and H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5133; (d) A. Bell, G. Aromí, S. J. Teat, W. Wernsdorfer and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2005, **22**, 2808; (e) G. Aromí, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.*, 2005, **40**, 5038; (f) E. Pardo, P. Burguete, R. Ruiz-García, M. Julve, D. Beltrán, Y. Journaux, P. Amorós and F. Lloret, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2702; (g) Y.-R. Li, H.-Q. Liu, Y. Liu, S.-K. Su and Y.-P. Wang, *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**, 077504; (h) R. T. W. Scott, L. F. Jones, I. S. Tidmarsh, B. Breeze, R. H. Laye, J. Wolowska, D. J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromí, E. J. L. McInnes and E. K. Brechin, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 12389; (i) S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A. L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6645; (j) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer and P. Braunstein, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5013; (k) A. Ghisolfi, K. Y. Monakhov, R. Pattacini, P. Braunstein, X. López, C. de Graaf, M. Speldrich, J. van Leusen, H. Schilder and P. Kögerler, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7847.
- 7 L. Ballester, E. Coronado, A. Guti, A. Mange, M. F. Perpifitin, E. Pinilla and T. Ricot, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2053.
- 8 (a) M. A. Halcrow, J. Sun, J. C. Huffman and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4167; (b) C. N. Complex, J. M. Clemente-juan, B. Donnadiou, J. Tuchagues and R. V. May, *Inorg. Chem.*, 2000, **4**, 5515; (c) A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8141; (d) S. Karmakar and S. Khanra, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 2371; (e) P. S. Perlepe, A. A. Athanasopoulou, K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes and T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 16605.
- 9 (a) Y. M. Li, J. J. Zhang, R. B. Fu, S. C. Xiang, T. L. Sheng, D. Q. Yuan, X. H. Huang and X. T. Wu, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1618; (b) K. G. Alley, R. Bircher, H. U. Güdel, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. F. Abrahams and C. Boskovic, *Polyhedron*, 2007, **26**, 369; (c) D. Mandal, C. S. Hong, H. C. Kim, H. K. Fun and D. Ray, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2372; (d) Y. Xie, J. Ni, F. Zheng, Y. Cui, Q. Wang, S. W. Ng and W. Zhu, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 118; (e) C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromí, S. J. Teat, G. Christou and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2011, **30**, 3022; (f) R. Touzani, M. Haibach, A. J. Nawara-Hultzs, S. El Kadiri, T. J. Emge and A. S. Goldman, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2530; (g) G. M. Yu, L. Zhao, L. F. Zou, Y. N. Guo, G. F. Xu, Y. H. Li and J. Tang, *J. Chem. Crystallogr.*, 2011, **41**, 606; (h) J.-P. Costes, G. Novitchi, L. Vendier, G. Pilet and D. Luneau, *C. R. Chim.*, 2012, **15**, 849; (i) S. T. Meally, S. M. Taylor, E. K. Brechin, S. Piligkos and L. F. Jones, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10315; (j) H. S. Wang and Y. Song, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **35**, 86.
- 10 (a) S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt and P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **5**, 863; (b) M. Koikawa, M. Ohba and T. Tokii, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2257; (c) A. K. Ghosh, M. Shatruck, V. Bertolasi, K. Pramanik and D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13894; (d) M. S. Jana, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio and T. K. Mondal, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2014, **133**, 714; (e) M. Pait, A. Bauzá, A. Frontera, E. Colacio and D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 4709.
- 11 K. S. Murray, in *Advances in Inorganic Chemistry*, ed. A. G. Sykes, Academic Press, 1995, vol. 43, p. 261.
- 12 G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, O. Roubeau, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2003, **32**, 4466.
- 13 (a) P. King, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Dalton Trans.*, 2004, **977**, 2670; (b) C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Boča, M. Korabic, J. Mrozinski, S. P. Perlepes and E. G. Bakalbassis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **11**, 2236; (c) S. Banerjee, M. Nandy, S. Sen, S. Mandal, G. M. Rosair, A. M. Z. Slawin, C. J. Gómez García, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidolin and S. Mitra, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1652; (d) S. Liu, S. Wang, F. Cao, H. Fu, D. Li and J. Dou, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 1310; (e) V. Psycharis, B. A. Terzis and B. V. Tangoulis, *Aust. J. Chem.*, 2012, **65**, 1608.
- 14 (a) S. Hazra, R. Koner, P. Lemoine, E. Carolina Sañudo and S. Mohanta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **23**, 3458; (b) Y. Zhang, X. M. Zhang, T. F. Liu and W. G. Xu, *Transition Met. Chem.*, 2010, **35**, 851; (c) S. Shit, M. Nandy, G. Rosair, C. J. Gómez-García, J. J. B. Almenar and S. Mitra, *Polyhedron*, 2013, **61**, 73.
- 15 (a) A. Elmali, O. Atakol, I. Svoboda and H. Fuess, *Z. Kristallogr.*, 1992, **202**, 323; (b) A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda and H. Fuess, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1993, **49**, 965; (c) A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar and W. Haase, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1994, **49**, 1239; (d) A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar and W. Hasse, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1994, **49**, 365; (e) A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda and H. Fuess, *J. Mol. Struct.*, 2000, **516**, 43; (f) A. Elmali, Y. Elerman and I. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2001, **56**, 897; (g) A. Elmali, Y. Elerman, C. T. Zeyrek and I. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2003, **58**, 433; (h) K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. A. Anson and A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11604; (i) I. Nemeč, M. Machata, R. Herchel, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2012,



- 41, 14603; (j) P. Bag, J. Goura, V. Mereacre, G. Novitchi, A. K. Powell and V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 16366; (k) S. Saha, S. Pal, C. J. Gómez-García, J. M. Clemente-Juan, K. Harms and H. P. Nayek, *Polyhedron*, 2014, **74**, 1; (l) N. C. Anastasiadis, D. A. Kalofolias, A. Philippidis, S. Tzani, C. Raptopoulou, V. Psycharis, C. J. Milios, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 10200; (m) W.-W. Kuang, C.-Y. Shao and P.-P. Yang, *J. Coord. Chem.*, 2015, **68**, 1412.
- 16 (a) J. W. Ran, S. Y. Zhang, B. Xu, Y. Xia, D. Guo, J. Y. Zhang and Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 73; (b) Q. Liang, R. Huang, X. Chen, Z. Li, X. Zhang and B. Sun, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 1134; (c) S. Y. Zhang, W. Q. Chen, B. Hu, Y. M. Chen, W. Li and Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, **16**, 74; (d) S. Nayak, G. Novitchi, S. Mucho, D. Luneau and S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 1127.
- 17 (a) C. Boskovic, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans and H. U. Güdel, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 881; (b) A. Sieber, C. Boskovic, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, G. Chaboussant, H. U. Güdel, N. Kirchner, J. van Slageren, W. Wernsdorfer, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Janssen, F. Juranyi and H. Mutka, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4315; (c) S.-S. Qian, Y. Zhao, M.-M. Zhen, C.-L. Zhang, Z.-L. You and H.-L. Zhu, *Transition Met. Chem.*, 2013, **38**, 63; (d) Z. Lu, T. Fan, W. Guo, J. Lu and C. Fan, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **400**, 191.
- 18 (a) G. Aromí, E. Bouwman, E. Burzuri, C. Carbonera, J. Krzystek, F. Luis, C. Schlegel, J. Van Slageren, S. Tanase and S. J. Teat, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 11158; (b) C. G. Efthymiou, C. Papatrifiantafyllopoulou, N. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, R. Boča, J. Mrozinski, E. G. Bakalbassis and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3373; (c) W.-H. Zhang, N. B. Sulaiman, P. X. S. Tio and T. S. A. Hor, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 2915; (d) S.-H. Zhang, N. Li, C.-M. Ge, C. Feng and L.-F. Ma, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3000; (e) J. P. Sun, L. C. Li and X. J. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 877; (f) A. B. Canaj, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis and C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 10461; (g) F. Habib, C. Cook, I. Korobkov and M. Murugesu, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **380**, 378; (h) C. Ding, C. Gao, S. Ng, B. Wang and Y. Xie, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 9961; (i) S. H. Zhang, Y. D. Zhang, H. H. Zou, J. J. Guo, H. P. Li, Y. Song and H. Liang, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **396**, 119.
- 19 R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 8625.
- 20 F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73.
- 21 (a) R. Herchel, L. Váhovská, I. Potočňák and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5896; (b) B. Drahoš, R. Herchel and Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3352; (c) K. Matelková, R. Boča, L. Dlháň, R. Herchel, J. Moncol, I. Svoboda and A. Mašlejová, *Polyhedron*, 2015, **95**, 45; (d) I. Nemeč, R. Herchel, I. Svoboda, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9551.
- 22 R. Boča, L. Dlháň, W. Haase, R. Herchel, A. Mašlejová and B. Papánková, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **373**, 402.
- 23 The standard deviations were calculated as  $\sigma_i = (P_{ij}^{-1} \cdot S / (N - k))^{1/2}$ , where  $P_{ij} = \sum (\delta\mu_n / \delta a_i \delta\mu_n / \delta a_j)$  and  $S = \sum (\mu_n - \mu_n^{\text{exp}})^2$  with  $n = 1$  to  $N$ ;  $a_i$  and  $a_j$  are the fitted parameters,  $N$  is the number of the experimental points (sum of temperature and field dependent data),  $\mu_n$  and  $\mu_n^{\text{exp}}$  are the calculated and experimental effective magnetic moments for the given temperature and magnetic field.
- 24 (a) E. Livioti, S. Carretta and G. Amoretti, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3361; (b) S. Carretta, E. Livioti, N. Magnani, P. Santini and G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 207205.
- 25 A. Wilson, E.-C. Yang, D. N. Hendrickson and S. Hill, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2065.
- 26 (a) J. Bartolomé, G. Filoti, V. Kuncser, G. Schinteie, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, D. Prodius and C. Turta, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2009, **80**, 014430; (b) R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8300.
- 27 *CrysAlis software package, Version 1.171.33.52*, Agilent, Technologies, Yarnton, England.
- 28 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2015, **71**, 3.
- 29 F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73.
- 30 (a) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, **37**, 785; (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372; (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648; (d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623.
- 31 (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1391; (b) E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 982.
- 32 P. A. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 189.
- 33 (a) C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252; (b) C. Angeli, R. Cimiraglia and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297; (c) C. Angeli, R. Cimiraglia and J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138; (d) C. Angeli, S. Borini, M. Cestari and R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4043; (e) C. Angeli, B. Bories, A. Cavallini and R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 054108.
- 34 D. Ganyushin and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 024103.
- 35 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 034107.
- 36 R. Maurice, R. Bastardis, C. Graaf, N. Suaud, T. Mallah and N. Guihéry, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2977.
- 37 (a) A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571; (b) A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829; (c) F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- 38 (a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98; (b) R. Izsak and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 144105.



## Electronic Supplementary Information

### Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology

Radovan Herchel, Ivan Nemeč, Marek Machata, Zdeněk Trávníček\*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic.

**Table S1** Crystal data and structure refinements for compounds **1** and **2**

	<b>1</b>	<b>2</b>
Formula	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>86</sub> N <sub>6</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	1225.84	1486.32
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.71073
<i>a</i> (Å)	10.4566(4)	12.5714(6)
<i>b</i> (Å)	10.8854(4)	15.1014(10)
<i>c</i> (Å)	23.552(9)	21.0065(13)
$\alpha$ (°)	77.019(3)	90
$\beta$ (°)	78.705(3)	111.223(4)
$\gamma$ (°)	85.437(3)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2559.9(7)	3717.5(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> (K)	100	100
$\rho_{\text{calcd}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.590	1.328
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.520	1.059
Data/restraints/parameters	8985/5/707	6517/2/472
Goodness-of-fit	0.928	0.967
<i>R</i> <sub>int</sub> / <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0507/0.0915	0.0312/0.0333
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>R</i> <sub>1</sub> (all)	0.0400/0.0790	0.0331/0.0464
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (all)	0.0834/0.0883	0.0868/0.0898
Maximum peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.741and -0.560	0.642 and -0.233
CCDC number	1443519	1443520

**Table S2** The B3LYP/def2-TZVP(-f) calculated net Mulliken spin densities, the  $\langle S^2 \rangle$  values and relative energies of the high-spin (HS) and the broken-symmetry spin (BS) states for a molecular fragment  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  of **1**.

spin state	$\Delta_{ij}^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle$	$\rho(\text{Ni1})$	$\rho(\text{Ni2})$	$\rho(\text{Ni3})$	$\rho(\text{Ni4})$
HS, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	0	20.02	1.67	1.67	1.67	1.66
BS1, $ \beta\alpha\alpha\alpha\rangle$	31.602	8.01	-1.67	1.67	1.66	1.67
BS2, $ \alpha\beta\alpha\alpha\rangle$	36.681	8.01	1.67	-1.68	1.67	1.66
BS3, $ \alpha\alpha\beta\alpha\rangle$	38.554	8.01	1.67	1.68	-1.67	1.67
BS12, $ \beta\beta\alpha\alpha\rangle$	16.522	4.01	-1.67	-1.67	1.67	1.66
BS13, $ \beta\alpha\beta\alpha\rangle$	110.443	4.01	-1.67	1.68	-1.67	1.67
BS14, $ \beta\alpha\alpha\beta\rangle$	15.855	4.01	-1.67	1.67	1.67	-1.67

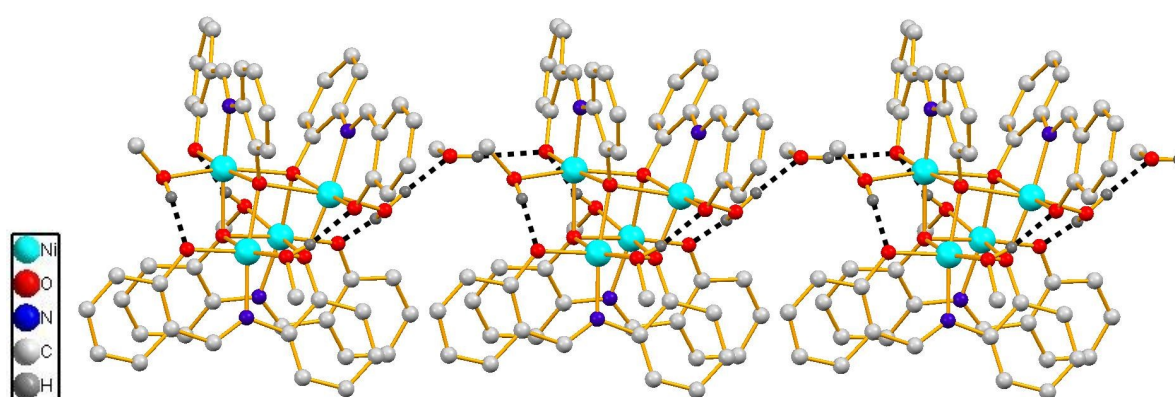
<sup>a</sup>  $\Delta_{ij} = \epsilon_{\text{BS}ij} - \epsilon_{\text{HS}}$

**Table S3** The B3LYP/def2-TZVP(-f) calculated net Mulliken spin densities, the  $\langle S^2 \rangle$  values and relative energies of the high-spin (HS) and broken-symmetry spin (BS) states for the molecular fragment  $[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-}$  of **2**.

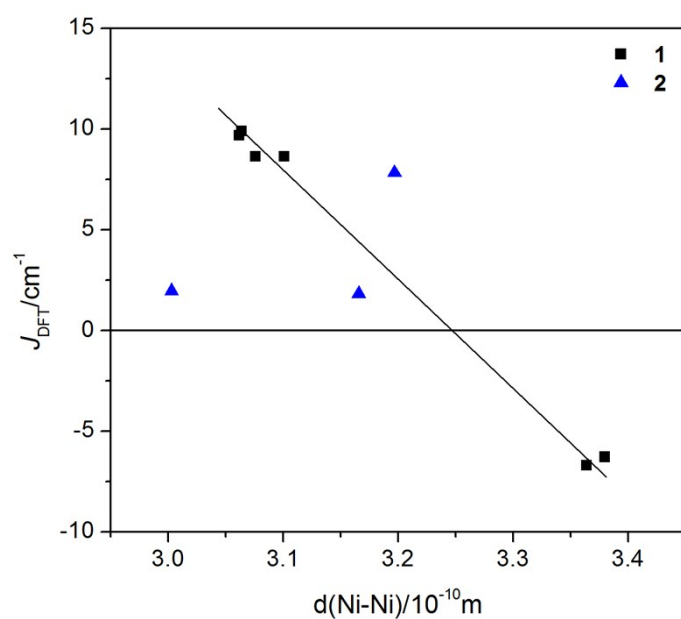
spin state	$\Delta_{ij}^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle$	$\rho(\text{Ni1})$	$\rho(\text{Ni2})$	$\rho(\text{Ni3})$	$\rho(\text{Ni4})$
HS, $ \alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$	0	20.02	1.68	1.67	1.67	1.68
BS1, $ \beta\alpha\alpha\alpha\rangle$	29.381	8.02	-1.68	1.67	1.66	1.68
BS2, $ \alpha\beta\alpha\alpha\rangle$	34.848	8.01	1.68	-1.67	1.67	1.68
BS12, $ \beta\beta\alpha\alpha\rangle$	52.435	4.02	-1.68	-1.67	1.67	1.68

<sup>a</sup>  $\Delta_{ij} = \epsilon_{\text{BS}ij} - \epsilon_{\text{HS}}$

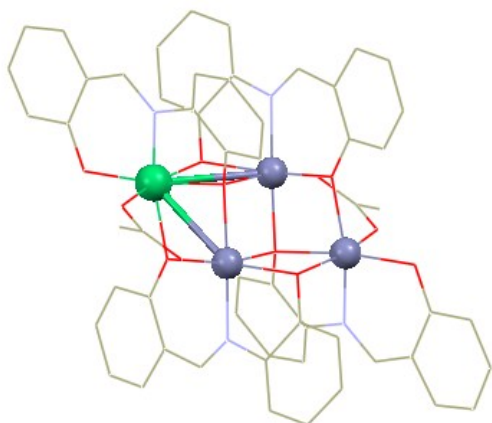
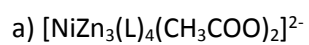




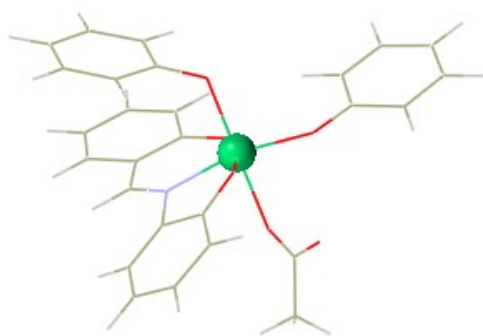
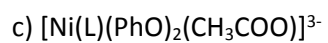
**Fig. S1** A perspective view on the 1D supramolecular fragment of the crystal structure of **1**. Hydrogen atoms are omitted for clarity, except for those which are involved in hydrogen bonding (O–H···O black dashed lines)



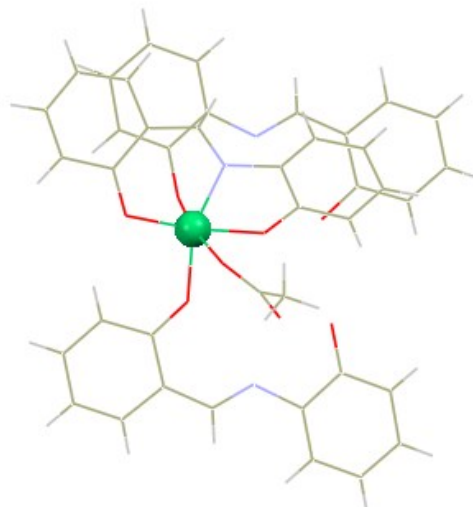
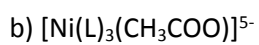
**Fig. S2** The DFT derived  $J_{ab}$ -parameters for compounds **1** and **2** (full points) vs. interatomic distance  $d(\text{Ni}_a\cdots\text{Ni}_b)$ . Full line suggests linear relationship in the case of **1**.



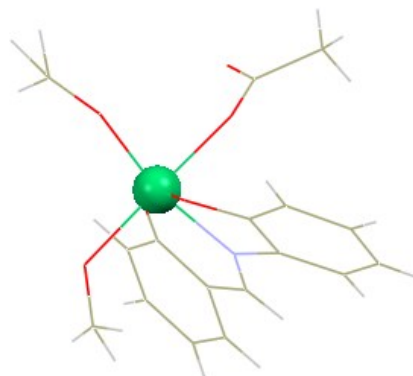
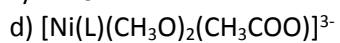
$D = +9.62 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.18$



$D = +9.58 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.21$



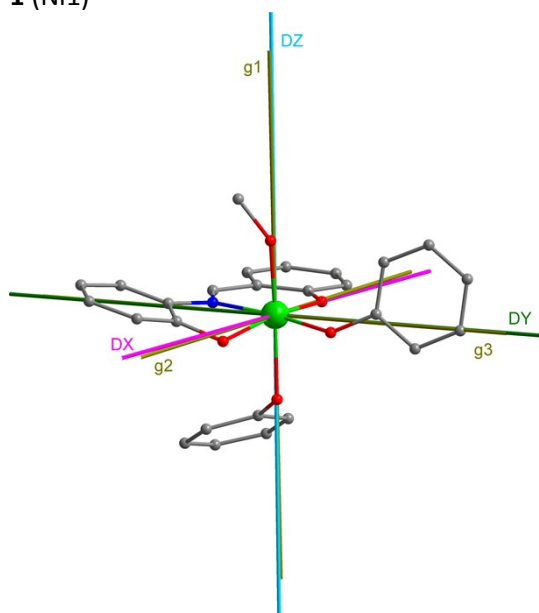
$D = +9.43 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.21$



$D = +8.02 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.19$

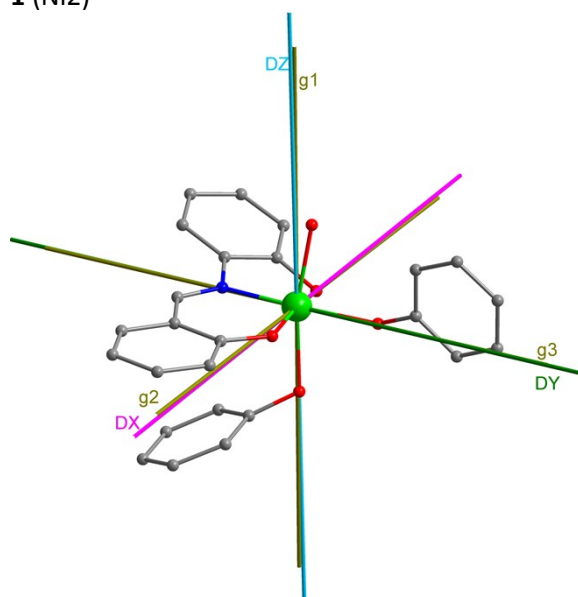
**Fig. S3** The molecular fragments **a**)  $[\text{NiZn}_3(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2-}$ , **b**)  $[\text{Ni}(\text{L})_3(\text{CH}_3\text{COO})]^{5-}$ , **c**)  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{PhO})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^{3-}$  and **d**)  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^{3-}$  derived from experimental structure of **2** and values of zero-field splitting parameters (ZFS) calculated with the CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP(-f) method.

**1 (Ni1)**



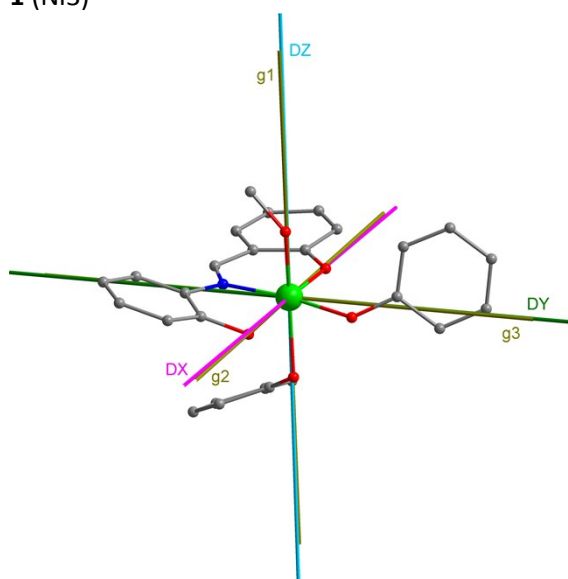
$D = 12.42 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.194$

**1 (Ni2)**



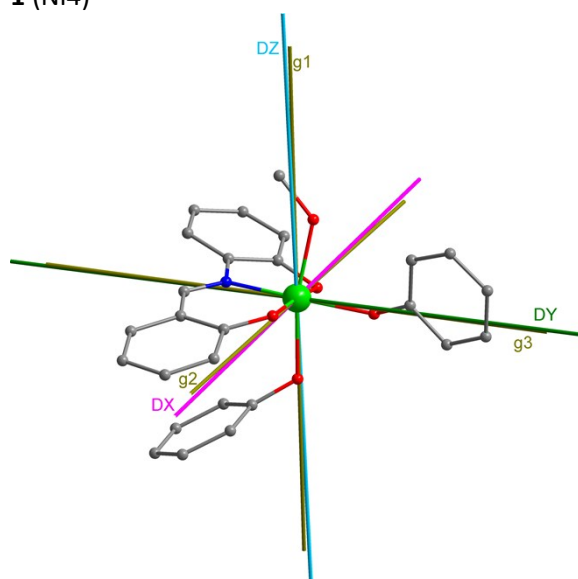
$D = 12.30 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.315$

**1 (Ni3)**



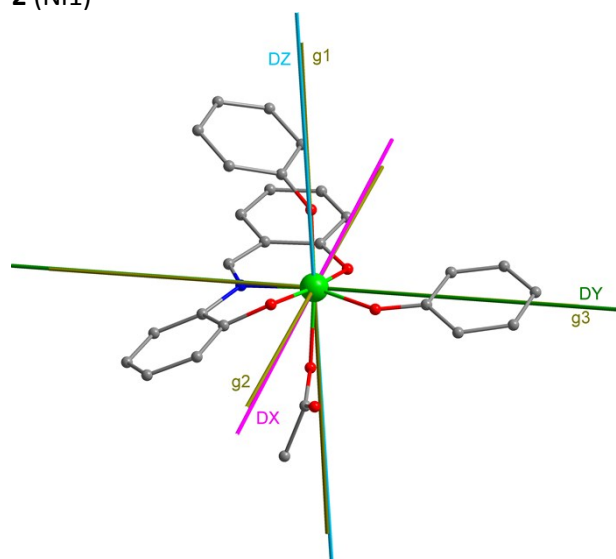
$D = 13.51 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.189$

**1 (Ni4)**



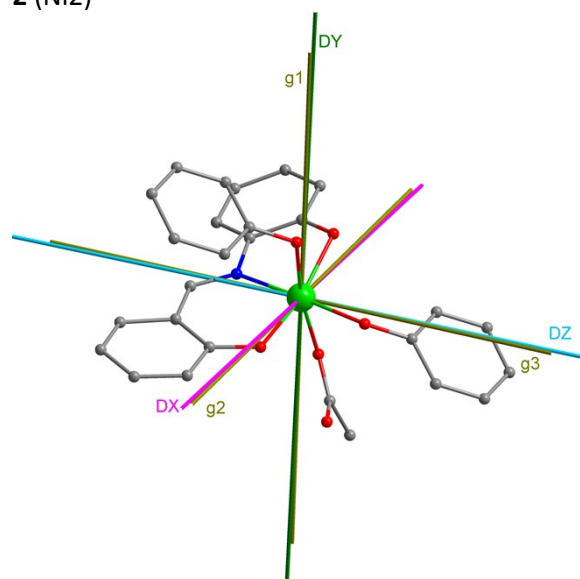
$D = 12.52 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.197$

**2 (Ni1)**



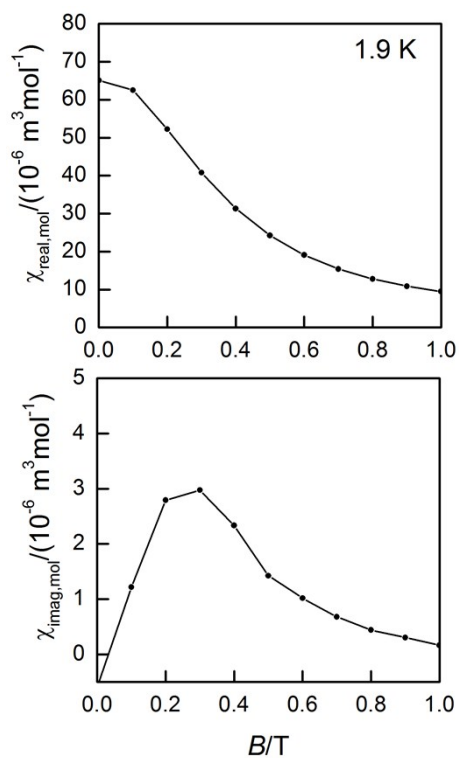
$D = 9.58 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.209$

**2 (Ni2)**

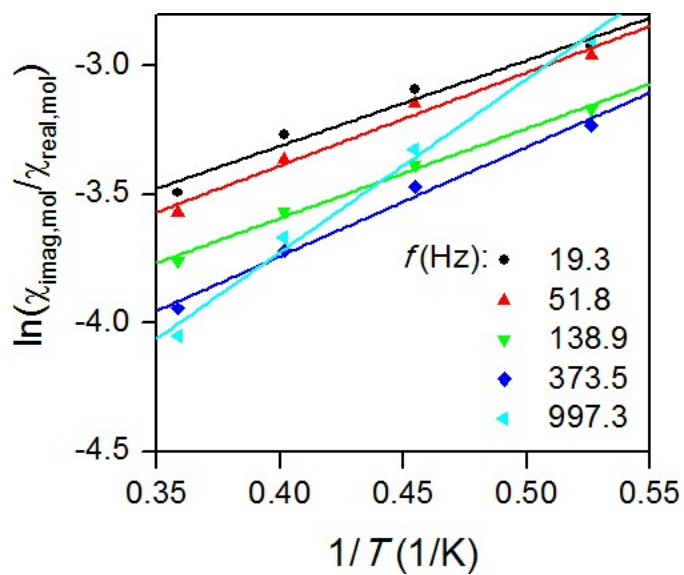


$D = -8.45 \text{ cm}^{-1}$   
 $E/D = 0.309$

**Fig. S4** The CASSCF/NEVPT2 principal axes of ZFS  $D$ -tensors labelled as DX, DY, DZ, and axes of  $g$ -tensors labelled as  $g1$ ,  $g2$ ,  $g3$  visualized together with the molecular fragments of compounds **1** and **2**.



**Fig. S5** In-phase  $\chi_{\text{real}}$  and out-of-phase  $\chi_{\text{imag}}$  molar susceptibilities for complex **2** in non-zero static field at  $T = 1.9$  K using  $f = 1000$  Hz. Lines serve as guides for the eyes.



**Fig. S6** Analysis of AC susceptibility data of complex **2**. Full points – experimental data, full lines – calculated data according to the Equation 17.