

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



**MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOORDINAČNÍCH
SLOUČENIN PŘECHODNÝCH PRVKŮ S LIGANDY
OBSAHUJÍCÍMI TRIAZEN-1-OXID**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracovala:

Vedoucí diplomové práce:

Bc. Michaela Netopilová

doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že tuto práci jsem sepsala samostatně pod odborným dohledem svého školitele doc. Ing. Radovana Herchela, Ph.D. Veškeré literární zdroje, které jsem v této práci použila, jsou citovány a uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci, dne

.....

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, věcné připomínky, vstřícnost při konzultacích a také za magnetická měření a zpracování magnetických dat. Děkuji také prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za provedení monokrystalové difrakční analýzy, Mgr. Aleně Klanicové, Ph.D. za změření FTIR spekter, RNDr. Bohuslavu Drahošovi za provedení NMR spektroskopie, Ing. Ivanovi Nemcovi, Ph.D. za provedení práškové rentgenové analýzy, paní Pavle Richterové za provedené elementární analýzy a Mgr. Pavlovi Zoufalému za konzultace v oblasti organických syntéz. Dále bych chtěla poděkovat finanční podpoře Národnímu programu udržitelnosti (NPU I LO1305), grantovým projektům IGA (PrF_2018_011, PrF_2017_018) a Grantové agentuře České republiky (GAČR 17-08992S).

Michaela Netopilová

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Michaela Netopilová
Studijní obor:	Anorganická chemie
Název práce:	Magnetické vlastnosti koordinačních sloučenin přechodných prvků s ligandy obsahujícími triazen-1-oxid
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra anorganické chemie
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.
Rok obhajoby:	2018
Počet stran:	76

Abstrakt:

Byla připravena série komplexů kobaltu s ligandy obsahující triazén-1-oxid $[\text{Co}(\text{LX})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LX}_2)_2]$ ($\text{HLX} = 3\text{-fenyl-1-methyltriazén-1-oxid}$, $\text{X} = o\text{-F}, o\text{-Cl}, o\text{-Br}, o\text{-OMe}, o\text{-OEt}, o\text{-OPh}$, $\text{X}_2 = o\text{-}, m\text{-Cl}$) za účelem studia jejich magnetických vlastností. Sloučeniny $[\text{Co}(\text{LF})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$, $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LOEt})_2]$ již byly dříve syntetizovány, avšak struktura byla vyřešena jen pro $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ a magnetické vlastnosti také nebyly studovány. Podařilo se strukturně charakterizovat další tři komplexy ($[\text{Co}(\text{LBr})_2]$, $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$) a studovaly se jejich magnetické vlastnosti. $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ jsou polem indukované jednoiontové magnety a $[\text{Co}(\text{LF})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$ se chovají jako jednoiontové magnety bez vnějšího magnetického pole.

Klíčová slova: magnetismus, jednoiontové magnety, kobalt, dysprosium, triazén-1-oxid

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Bc. Michaela Netopilová
Field of study: Inorganic Chemistry
Title: Magnetic properties of transition metal coordination compounds with ligands containing triazene-1-oxide
Type of thesis: Diploma
Department: Department of Inorganic Chemistry
Supervisor: doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.
The year of presentation: 2018
Number of pages: 76

Abstract:

A series of cobalt complexes containing triazene-1-oxide $[\text{Co}(\text{LX})_2]$ and $[\text{Co}(\text{LX}_2)_2]$ (HLX = 3-phenyl-1-methyltriazene-1-oxide, X = *o*-F, *o*-Cl, *o*-Br, *o*-OMe, *o*-OEt, *o*-OPh, X₂ = *o*-, *m*-Cl) has been synthesized in order to study their magnetic properties. Compounds $[\text{Co}(\text{LF})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$, $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ and $[\text{Co}(\text{LOEt})_2]$ have been already prepared but their structure has been solved only for $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ and magnetic properties hasn't been studied. We managed to characterize structures of another three complexes ($[\text{Co}(\text{LBr})_2]$, $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ and $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$) and we studied their magnetic properties. $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ and $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ are field-induced single-ion magnets and $[\text{Co}(\text{LF})_2]$ and $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$ act as single-ion magnets in absence of magnetic field.

Keywords: magnetism, single-ion magnets, cobalt, dysprosium, triazene-1-oxide

Obsah

1	Úvod	12
2	Teoretická část	13
2.1	Magnetické vlastnosti látek	13
2.1.1	Magnetické materiály	13
2.1.2	Magnetické momenty atomů a molekul	18
2.2	Štěpení v nulovém poli	19
2.2.1	d-prvky	19
2.2.2	f-prvky	21
2.3	Jednomolekulové magnety	23
2.3.1	Pomalá relaxace a kvantové tunelování magnetizace	24
2.3.2	Jednoiontové magnety	27
2.3.3	Střídavá susceptibilita	27
2.4	Jednoiontové magnety Co(II)	28
2.4.1	Tetrakoordinované komplexy	29
2.4.2	Pentakoordinované komplexy	31
2.4.3	Hexakoordinované komplexy	33
2.5	Jednoiontové magnety Dy(III)	35
2.6	Ligandy obsahující triazén-1-oxid	36
3	Experimentální část	43
3.1	Použité chemikálie a přístroje	43
3.2	Syntéza a charakterizace ligandů	44
3.3	Syntéza a charakterizace komplexů	47
4	Diskuze	50
4.1	Diskuze krystalových struktur	50
4.1.1	Struktura [Co(LCl) ₂]	51

4.1.2	Struktura [Co(LCl ₂) ₂]	53
4.1.3	Struktura [Co(LBr) ₂]	54
4.1.4	Struktura [Co(LOMe) ₂]	55
4.2	Diskuze magnetických vlastností.....	56
4.2.1	Statické magnetické vlastnosti.....	56
4.2.2	Dynamické magnetické vlastnosti.....	59
5	Závěr.....	63
6	Seznam použité literatury	64
7	Přílohy	68

Seznam použitých symbolů a zkratek

μ_r	permeabilita
χ	magnetická susceptibilita
\vec{M}	magnetizace
M_s	saturační magnetizace
χ_{dia}	diamagnetická susceptibilita
H	intenzita magnetického pole
χ_{para}	paramagnetická susceptibilita
χ_{mol}	molová susceptibilita
C	Curieho konstanta
T	teplota
θ	Weissova konstanta
N_A	Avogadrova konstanta ($6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
μ_0	základní magnetický moment
μ_B	Bohrův magneton ($9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$)
k (str. 15)	Boltzmanova konstanta ($1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
g	gyromagnetický faktor
s	spinové kvantové číslo
μ_{eff}	efektivní magnetický moment
e	elementární náboj
\hbar	redukovaná Planckova konstanta
m_e	hmotnost elektronu ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
T_C	Curieho teplota
M_r	remanentní magnetizace
H_C	koercivní magnetické pole
T_N	Néelova teplota
μ	magnetický dipólový moment
$\mathbf{j}(\mathbf{r}')$	objemová hustota proudu
l	vedlejší kvantové číslo
L	orbitální moment hybnosti

m_l	sekundární vedlejší kvantové číslo
m_s	sekundární spinové kvantové číslo
ZFS	štěpení v nulovém poli („zero-field splitting“)
S	spinový moment hybnosti
J	celkový moment hybnosti
\hat{H}_{ZFS}	hamiltonián pro štěpení v nulovém poli
D	symetrický tenzor
D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}	složky tenzoru anizotropie
$\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$	projekce spinu podél os magnetizace
D	axiální parametr anizotropie
E	rombický parametr anizotropie
\hat{H}_{CF}	hamiltonián krystalového pole
k (str. 22)	řád operátoru
q	rozsah operátoru
O_k^q	ekvivalenty operátora potenciálu krystalového pole
B_k^q	parametr krystalového pole
T_B	blokuující teplota
SMM	jednomolekulový magnet („single molecule magnet“)
ac	octan
U_{eff}	efektivní bariéra
AC	střídavý proud („alternating current“)
DC	stejnsměrný proud („direct current“)
ΔE	anizotropní bariéra
τ	relaxační čas
τ_0	před-exponenciální faktor
M_S	magnetické spinové kvantové číslo
ν	frekvence
SIM	jednoiontový magnet
h	Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
Δ	energie fononu
H_{AC}	intenzita střídavého magnetického pole

M_{AC}	indukovaný magnetický moment pro střídavé magnetické pole
ω	úhlová frekvence
t	čas
χ_{AC}	střídavá susceptibilita
θ	fázový posun
χ'	fázová (reálná) složka susceptibility
χ''	mimofázová (imaginární) složka susceptibility
χ_S	adiabatická susceptibilita
χ_T	izotermická susceptibilita
α	distribuce relaxačních časů
Ph	fenyl
^t Bu	terc-butyl
Me	methyl
ⁱ Pr	isopropyl
H ₂ pdms	1,2-bis(methansulfonamido)benzen
Me ₆ tren	tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
Et	ethyl
H ₂ L	R-4-bromo-2-((2-hydroxy-1-fenylethylimino)methyl)fenol
L3A	N,N'-bis(2,4,6-trimethylfenyl)pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid
L3B	N,N'-bis(2,6-dimethylfenyl)pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid
L3C	N,N'-bis(4-chloro-2,6-dimethylfenyl)pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid
L3D	N,N'-bis(2,6-diisopropyl)pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichlorid
pydm	2,6-pyridindimethanol
abpt	4-amino-3,5-bis(2-pyridyl)-1,2,4-triazol
Cp ^{ttt}	1,2,4-tri(terc-butyl)cyklopentadienid
py	pyridin
Cy ₃ PO	tricyklohexylfosfin oxid
H ₂ bbpen	N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylendiamin
paaH*	N-(2-pyridyl)-ketoacetamid
acac	acetylacetonát
dpq	dibenzo[<i>f,h</i>]quinoxalin

dppz	dibenzo[<i>a,c</i>]fenazin
H3-py-4-pmc	2-(3-pyridyl)pyrimidin-4-karboxylová kyselina
phen	1,10-fenantrolin
tfnb	4,4,4-trifluorido-1-(4-methylfenyl)-1,3-butadion
BTFA	3-benzoyl-1,1,1-trifluoridoaceton
bpe	1,2-bis(4-pyridyl)ethen
BcrCOO	(η^6 -benzoová kyselina) trikarbonylchromium
HL (str. 36)	2-(tetrazol-5-yl)-1,10-fenantrolin
tmh	2,2,6,6-tetramethylheptanoát
HL (str. 45)	3-fenyl-1-methyltriazén-1-oxid
HLF	3-(2-fluorofenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLCl	3-(2-chlorofenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLCl ₂	3-(2,3-dichlorofenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLBr	3-(2-bromofenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLOMe	3-(2-methoxyfenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLOEt	3-(2-ethoxyfenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLOPh	3-(2-fenoxyfenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
HLSPH	3-(2-fenylthiofenyl)-1-methyltriazén-1-oxid
<i>Mr</i>	relativní molekulová hmotnost
ppm	miliontina celku

1 Úvod

Magnety jsou v dnešní době hojně využívány v celé škále různých aplikací. Jeden z nejdůležitějších způsobů využití je ukládání informací. Spodní hranice velikosti feromagnetických paměťových prvků je zajištěna superparamagnetickou velikostí, pod kterou nelze informace trvale ukládat, protože dochází ke ztrátě magnetické hystereze.

Jednomolekulové magnety jsou magneticky aktivní látky, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace molekulového původu, jejíž základem je magnetická anizotropie způsobená štěpením energetických hladin základního multipletu v nulovém magnetickém poli. Jedním ze základních faktorů rozhodující o tom, zda je možné jednomolekulové magnety použít k zápisu dat, je jejich efektivní bariéra U_{eff} . Tato fyzikální veličina závisí na velikosti magnetické anizotropie komplexu a na velikosti jeho základního spinového stavu. V posledních letech se pozornost zaměřila zejména na maximalizaci magnetické anizotropie v koordinačních sloučeninách obsahující jediný paramagnetický iont přechodného či vnitřně přechodného kovu pomocí vhodného ligandového pole. Vzhledem k tomu, že magnetické vlastnosti těchto sloučenin jsou dány vlastnostmi jediného kovového iontu, jsou často označovány jako jednoiontové magnety.

Cílem této práce je vypracování literární rešerše na téma přípravy polydentátních ligandů obsahujících skupinu triazén-1-oxid a jejich využití na přípravu koordinačních sloučenin a dále prostudovat odbornou literaturu týkající se jednomolekulových magnetů.

Dalším cílem je připravit jednojaderné sloučeniny kobaltu a vybraných lanthanoidů (především Dy) s různými deriváty ligandů obsahujícími triazén-1-oxid. Připravené látky pak za pomoci školitele a členů katedry charakterizovat dostupnými fyzikálními metodami a zkoumat jejich magnetické vlastnosti.

2 Teoretická část

2.1 Magnetické vlastnosti látek

Magnetické vlastnosti látek jsou charakterizovány permeabilitou μ_r , magnetickou susceptibilitou χ a magnetizací \vec{M} . Základním jevem magnetismu je orientace magnetických dipólů částic. Při orientaci magnetických dipólů ve směru magnetického pole platí, že dochází k uvolnění maximální interakční energie. Při dostatečně silném magnetickém poli, kdy magnetické momenty jsou maximálně zarovnané, lze dosáhnout nejvyšší hodnoty magnetizace, tzv. saturační magnetizace M_s . Proti uspořádání magnetických momentů působí tepelný pohyb, takže při nenulové teplotě je látka pod stálým účinkem tohoto pohybu. [1]

2.1.1 Magnetické materiály

Podle chování susceptibility v magnetickém poli dělíme látky na lineární magnetika a nelineární magnetika. Magnetická susceptibilita χ lineárních magnetik není závislá na magnetickém poli, naproti tomu u nelineárních magnetik susceptibilita χ je závislá na magnetickém poli. [2]

Další možností dělení látek je podle chování v nehomogenním magnetickém poli. Takto rozlišujeme látky diamagnetické (diamagnetika) a paramagnetické (paramagnetika). Diamagnetické látky usilují o přesunutí se do oblasti nižší intenzity magnetického pole, tzn., že jsou z pole vytlačovány. [3] Susceptibilita těchto látek χ_{dia} je záporná a nezávislá od teploty i od intenzity magnetického pole H . Pro magnetizaci platí:

$$\vec{M} = -|\chi_{dia}| \cdot H \quad (1)$$

Naopak paramagnetické látky se snaží přesunout do místa vyšší intenzity magnetického pole, tedy jsou do pole vtahovány. Hodnota jejich susceptibility χ_{para} je kladná, taktéž nezávislá na intenzitě magnetického pole, ale závislá na teplotě. [4]

2.1.1.1 Diamagnetické látky

V mikročástici (atom, ion, molekula) se pohybem elektronů vytváří magnetické pole, které se vzájemně ruší superpozicí. Pokud se ale částice nachází ve vnějším magnetickém poli, změní se pohyb elektronů, čímž se indukuje magnetický moment orientovaný proti směru vnějšího magnetického pole. Právě tento děj je příčinou všeobecnou vlastností všech látek, což je diamagnetismus, který můžeme pozorovat při nulovém výsledném magnetickém momentu částic. [5] Susceptibilita diamagnetických látek není závislá na teplotě, protože elektromagnetická indukce není ovlivněna tepelným pohybem částic. Příkladem diamagnetik jsou voda, chlorid sodný a diamant. [3]

2.1.1.2 Paramagnetické látky

Paramagnetismus látek se vyznačuje orientací částice ve směru vnějšího magnetického pole. Částice se chová jako magnetický dipól. Susceptibilita paramagnetických látek je nepřímo úměrná termodynamické teplotě, jelikož tepelný pohyb molekul působí proti orientaci magnetických dipólů. Paramagnetická susceptibilita odpovídá naměřené molové susceptibilitě, od které je odečtená diamagnetická korekce (molová susceptibilita podmíněná diamagnetismem látky). [6]

$$\chi_{para} = \chi_{mol} - \chi_{dia} \quad (2)$$

Curieho zákon vyjadřuje teplotní závislost magnetické susceptibility paramagnetik a má tvar hyperboly.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}, \quad (3)$$

kde C je Curieho konstanta. [7]

Curie-Weissův zákon popisuje teplotní závislost susceptibility lépe.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta}, \quad (4)$$

kde θ je tzv. Weissova konstanta, která může nabývat kladných i záporných hodnot.

Konstanty C a θ se určují z grafu lineární závislosti, kdy máme rovnici přímky

$$\frac{1}{\chi_{para}} = -\frac{\theta}{C} + \frac{T}{C} \quad (5)$$

Curieho konstanta pro jednojaderný komplex – Curieho paramagnet:

$$C = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{3k} g^2 s(s+1), \quad (6)$$

kde g je gyromagnetický faktor, N_A je Avogadrova konstanta, k je Boltzmanova konstanta, s je spinové kvantové číslo, μ_0 je základní magnetický moment a μ_B je Bohrov magneton. [8]

Mezi paramagnetika řadíme:

- organické a anorganické molekulové radikály (např. O_2 , NO , p -nitrofenyl nitronyl nitroxid) s nepárovými elektrony v p-orbitalech
- sloučeniny přechodných prvků s nepárovými elektrony v d-orbitalech (např. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $[Ni(NH_3)_6Cl_2]$)
- sloučeniny přechodných a vnitřně přechodných prvků s nepárovými elektrony v f-orbitalech (např. $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$)

Efektivní magnetický moment μ_{eff} je zavedený prostřednictvím molové susceptibility:

$$\chi_{para} = \frac{N_A \mu_0 \mu_{eff}^2}{3kT}, \quad (7)$$

pak platí

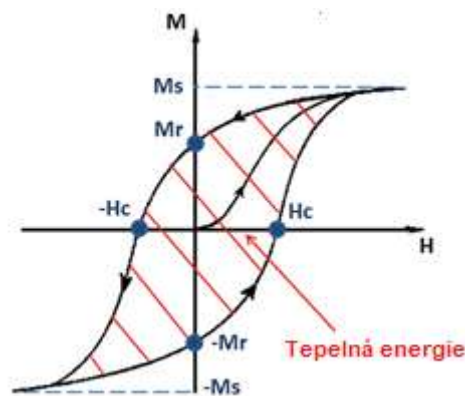
$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT}{N_A\mu_0}} \sqrt{\chi_{para} \cdot T} = 798\mu_B \sqrt{\chi_{para} \cdot T}, \quad (8)$$

obvykle se vyjadřuje v jednotkách Bohrova magnetonu $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. [9]

2.1.1.3 Feromagnetické látky

Látky s paralelně uspořádanými magnetickými momenty v magnetických doménách nazýváme feromagnetika. Jedna doména se vztahuje na velmi malý objem, přibližně 10^{-6} - 10^{-2} cm^3 . V těchto doménách jsou vektory magnetizace maximálně uspořádané, avšak domény jsou náhodně rozložené, tudíž výsledná magnetizace pevné látky je nulová. Působením vnějšího magnetického pole jsou domény zorientovány ve směru pole. Magnetické uspořádání feromagnetik zaniká nad určitou teplotou, tzv. Curieho teplotou T_C , při které se látka mění na paramagnetikum, např. pro Co – 1388 K, Fe – 1043 K, Ni – 627 K, Dy – 88 K. [10]

Nejdůležitější vlastností feromagnetik je tzv. magnetická hystereze (Obrázek 1). Při poklesu pole magnetizační křivka ze své maximální hodnoty (saturační magnetizace M_S) klesá jinou cestou, než rostla při nárůstu pole. Při nulovém poli setrvává remanentní magnetizace M_R . Pole, při kterém dochází k obrátu hodnoty magnetizace ze záporné na kladnou, se nazývá koercitivní pole H_C . Díky tomuto jevu je možné zapisovat informace na magnetická média, např. pásky, disky. [11]



Obrázek 1– Magnetická hystereze. [12]

2.1.1.4 Antiferomagnetické látky

Antiferomagnetické látky se vyznačují částečně nebo úplně vykompenzovanými magnetickými momenty. Susceptibilita antiferomagnetik může v některých případech záviset na intenzitě magnetického pole (nelineární magnetika). [13] Obecně však platí, že je řádově shodná se susceptibilitou paramagnetik. Podobně jako u feromagnetik i zde se setkáváme s teplotou, při které dochází k přechodu na paramagnetikum. Tou teplotou je Néelova teplota T_N , při níž křivka teplotní závislosti susceptibility dosahuje maxima, např. pro NiO – 525 K, Cr – 308 K, FeO – 298 K, CoO – 291 K. [14]

Zvláštním přechodem u antiferomagnetických látek je tzv. metamagnetický přechod. Základní podmínkou je, aby pole bylo dostatečně velké na překonání antiferomagnetického uspořádání. Pod Néelovou teplotou T_N , ale nad kritickou teplotou pole H_c se magnetický moment antiparalelní překloupí na paralelní vzhledem k pólu. Na křivce magnetizace se objeví skok a výsledný metastabilní stav je buď feromagnetický nebo ferimagnetický. [15]

2.1.1.5 Ferimagnetické látky

Ferimagnety mají částečně vyrovnané magnetické momenty strukturních jednotek. Krystalová struktura je tvořena dvěma podmřížkami, jejichž výsledné magnetické momenty mají různou velikost. Při antiparalelní orientaci spinů podmřížek zůstává určitý neúplně vyrovnaný magnetický moment. Ferimagnetika vykazují velmi podobnou teplotní závislost susceptibility i závislost susceptibility na intenzitě pole jako feromagnetika. Mezi ferimagnetika řadíme např. $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. [16]

2.1.1.6 Další magnetické materiály

Mezi další magnetické materiály patří tzv. *superparamagnety*, které se skládají z malých feromagnetických částic. Jejich charakteristickou vlastností je posun maxima komplexní složky susceptibility s frekvencí střídavého magnetického pole. [17]

Do skupiny *feromagnetických tekutin* řadíme koloidní disperze malých feromagnetických částic (magnetit, hematit) v organickém rozpouštědle. Jsou silně magnetizované vnějším magnetickým polem. Malé částice podléhají Brownovu pohybu a neusazují se.

Novým typem magnetů jsou tzv. *jednomolekulové magnety* objevené roku 1993. Jejich bližší vlastnosti jsou popsány v kapitole 2.3. [10]

2.1.2 Magnetické momenty atomů a molekul

Atomy a molekuly jsou schopné vytvářet ve svém okolí vlastní magnetické pole. K jejich charakterizaci se používá veličina *magnetický dipólový moment* $\boldsymbol{\mu}$:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{r}' \times \mathbf{j}(\mathbf{r}') dV', \quad (9)$$

kde $\mathbf{j}(\mathbf{r}')$ představuje objemovou hustotu proudu. [2] Magnetický dipólový moment je veličina vektorová axiální. Existence tohoto momentu souvisí s jeho momentem hybnosti L . Elektron o vedlejší kvantové číslo l má orbitální moment hybnosti. Velikost magnetického orbitálního momentu a jeho složky v daném směru je možno popsat pomocí Bohrova magnetonu:

$$\mu_L = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (10)$$

$$\mu_{L,z} = \frac{e\hbar}{2m_e} m_l = \mu_B m_l \quad (11)$$

Analogicky se dají vyjádřit i vztahy pro spinový magnetický moment: [9]

$$\mu_S = \frac{e\hbar}{m_e} \sqrt{s(s+1)} \quad (12)$$

$$\mu_{S,z} = \frac{e\hbar}{m_e} m_s \quad (13)$$

2.2 Štěpení v nulovém poli

Štěpení v nulovém poli („zero-field splitting“, ZFS) již názvem vypovídá, že se jedná o jev, kdy ke štěpení energetických hladin multipletu $(2S + 1)$ resp. $(2J + 1)$ dochází v nepřítomnosti magnetického pole. Jak víme z teorie krystalového pole, lze štěpení připisat elektrostatickému působení ligandů.

2.2.1 d-prvky

Pro systémy se spinem $S > 1/2$ a nižší symetrií, spin-spinová interakce mezi elektronovými spiny odstraňuje $(2S + 1)$ -násobnou degeneraci základního stavu. [18] Tato interakce je nezávislá na magnetickém poli a spolu se spin-orbitální interakcí tvoří základní princip štěpení v nulovém poli. Může být vyjádřen pomocí spinového hamiltoniánu:

$$\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \mathbf{D} \vec{S}, \quad (14)$$

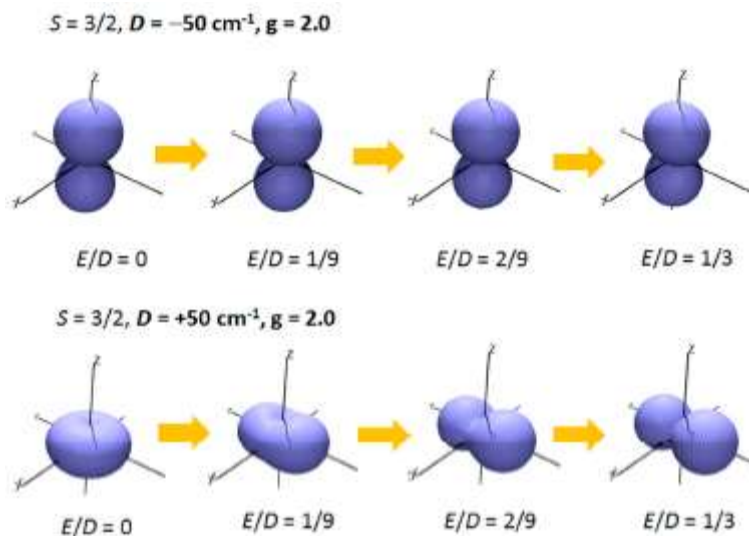
kde \mathbf{D} je symetrický tenzor anizotropie. V systému hlavních os \mathbf{D} tenzoru lze psát jako:

$$\hat{H}_{ZFS} = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (15)$$

kde D_{xx} , D_{yy} a D_{zz} jsou složky tenzoru anizotropie, \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z jsou projekce spinu podél os magnetizace, D je axiální parametr anizotropie a E je rombický parametr anizotropie. $D = D_{zz} - \frac{D_{xx} + D_{yy}}{2}$ a $E = \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2}$. Pro kubickou symetrii platí $D = E = 0$, pro axiální symetrii $D \neq 0, E = 0$ a pro symetrie nižší než axiální $D \neq 0, E \neq 0$. [19]

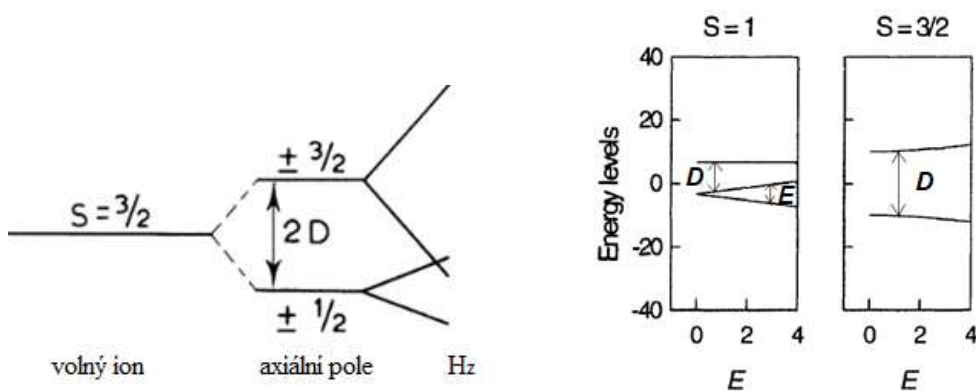
Parametr D může nabývat záporných nebo kladných hodnot. Pro $D < 0$ vykazuje magnetizace směrový charakter, tzv. „easy-axis“ anizotropie. Pokud je $D > 0$, charakter magnetizace je planární a anizotropie se nazývá „easy-plane“. Hodnota rombického parametru musí ležet v intervalu $E/D = 0 - 1/3$, přičemž horní hranice limity je považována za dokonalou

rombicitu, při které nemůže být znaménko parametru D stanoveno experimentálně. Pokud tedy $D > 0$ a zároveň se anizotropie blíží dokonalé rombicitě, magnetizace má již směrový charakter (Obrázek 2). [20]



Obrázek 2 – 3D zobrazení magnetizace pro $D < 0$ a $D > 0$. [20]

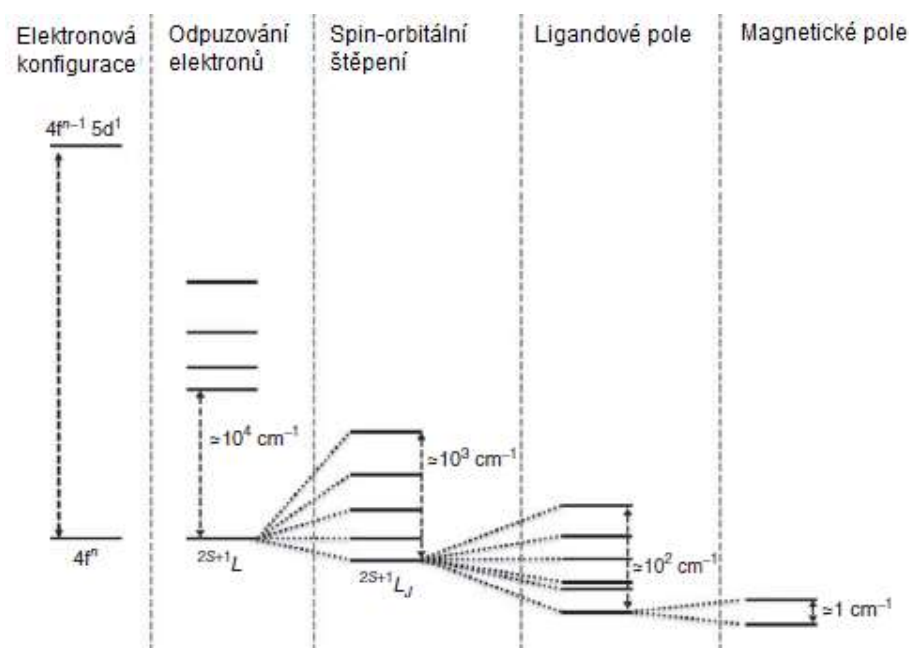
ZFS je zodpovědné za odchylky od chování podle Curieho zákona a popisuje magnetickou anizotropii. Stručný popis poskytuje Obrázek 3, kde je zobrazeno štěpení multipletu pro spin $S = 3/2$ pomocí parametru D [21] a efekt rombického parametru E na štěpení hladin pro systémy s $S = 3/2$ a $S = 1$ je zobrazen na Obrázku 4. [22]



Obrázek 3 – Štěpení hladin v nulovém mag. poli. [21] Obrázek 4 – Porovnání systému pro $S = 1$ a $S = 3/2$. [22]

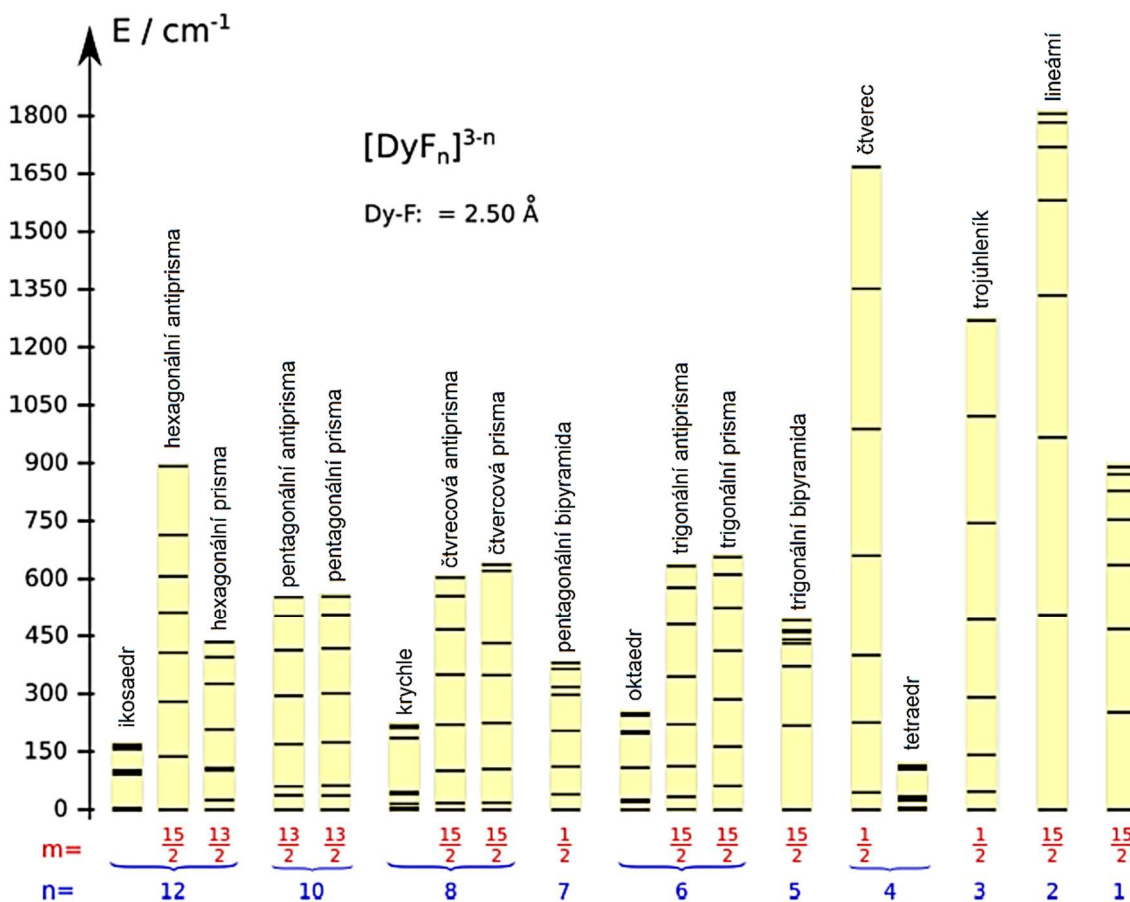
2.2.2 f-prvky

U f-prvků je situace komplikovanější. Základní stav se popisuje pomocí Russell-Saundersova diagramu, který popisuje energetické stavy pomocí atomových multiplletů označených $^{2S+1}L_J$ ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$). Na štěpení se podílí spin-orbitální interakce i štěpení v krystalovém poli, které může odstranit $(2J + 1)$ -násobnou degeneraci základního stavu, což způsobuje magnetickou anizotropii (Obrázek 5). [23]



Obrázek 5 – Složky podílející se na štěpení atomového multiplletu lanthanoidů. [23]

Krystalové pole je elektrostatické pole působící na daný magnetický ion, přičemž vliv donorových atomů je zjednodušeně popsán pomocí bodových nábojů. Symetrie okolí centrálního iontu ovlivňuje typ magnetické anizotropie (Obrázek 6). [24]



Obrázek 6 – Štěpení hladin základního multipletu pro různé koordinační geometrie komplexních sloučenin Dy^{3+} , n – koordinační číslo, m – projekce celkového momentu hybnosti J . [25]

Kvantitativně se štěpení v krystalovém poli charakterizuje pomocí Stevsových operátorů:

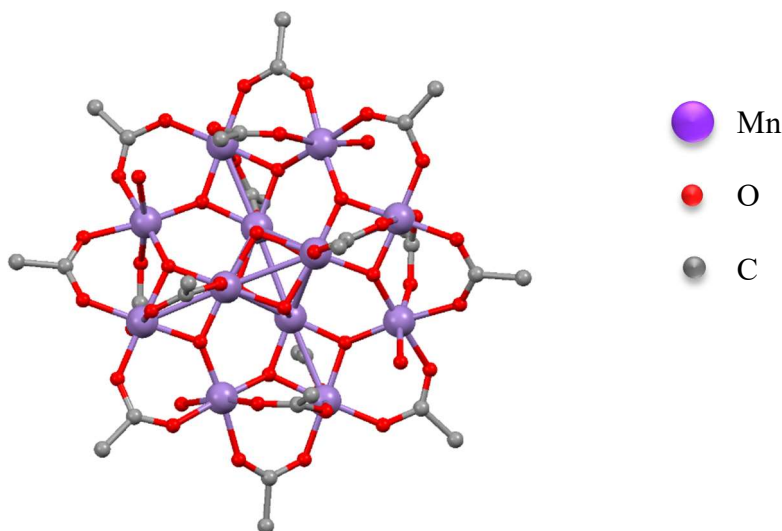
$$\hat{H}_{CF}(J) = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q, \quad (16)$$

kde k je řád operátoru, q je rozsah operátoru, O_k^q je polynom celkových matic momentu hybnosti nazývaný ekvivalenty operátora potenciálu krystalového pole a B_k^q je parametr krystalového pole. Tyto parametry popisují štěpení hladin základního multipletu v nulovém magnetickém poli. [24]

2.3 Jednomolekulové magnety

Jedná se o jednotku molekulové struktury, při které samotná molekula vykazuje magnetickou hysterezi. U těchto látek se projevuje pomalá relaxace magnetizace molekulového původu, tzn. molekula zůstává zmagnetizovaná i po vypnutí magnetického pole. Jedna molekula se tedy chová jako malý magnet. Toho může být využito např. v paměťových médiích, kde by jedna molekula reprezentovala 1 bit. [26]

Studie jednomolekulových magnetů („single molecule magnets“, SMMs) začala v 90. letech minulého století popisem magnetismu klastru $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Obrázek 7). Zpočátku se studie zaměřovala na stanovení základních stavů těchto klastrů pomocí AC susceptibility a magnetizace v oblasti vyšších polí. Magnetická bistabilita molekulového původu poukazovala na vysvětlení hystereze molekuly Mn_{12} pod blokující teplotou $T_B \sim 3 \text{ K}$ ($U_{\text{eff}} = 74 \text{ K}$). [27]



Obrázek 7 – Struktura Mn_{12}ac . Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [28]

Magnetická bistabilita je odvozena od velké hodnoty momentu hybnosti základního stavu (S nebo J) a vhodné magnetické anizotropie molekuly, což vede k pomalé relaxaci magnetizace, podobně jako u superparamagnetů v důsledku překonání anizotropní bariéry (ΔE). [29] Obecně je anizotropní bariéra (ΔE) označována jako efektivní bariéra (U_{eff}) a může být určena z dat relaxačních časů (τ):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{eff}}{k_B T}\right), \quad (17)$$

kde τ_0 je před-exponenciální faktor poskytující kvantitativní míru relaxace a jeho hodnota je v rozmezí $10^{-4} - 10^{-10}$ s, k_B je Boltzmannova konstanta. [24]

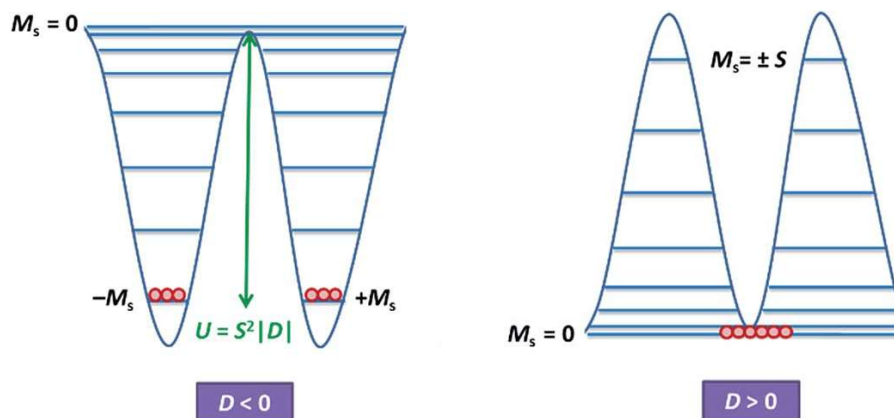
2.3.1 Pomalá relaxace a kvantové tunelování magnetizace

Ligandy sloučenin jednomolekulových magnetů slouží jako izolace sousedících magnetických klastrů. Při teplotách nižších než je teplotní ekvivalence intramolekulární výměnné interakce lze na každý klaster pohlížet jako na samostatnou magnetickou jednotku s celkovým spinem S , kterou získáme součtem jednotlivých spinů s v rámci jednoho klastru s ohledem na jednotlivé magnetické výměnné interakce v rámci spinů. [30] Základním mechanismem v jednomolekulových magnetech je efektivní bariéra pro změnu orientace magnetizace, která je pro poločíselný a celočíselný spin dána:

$$U_{eff} = |D| \cdot S^2 \quad (18)$$

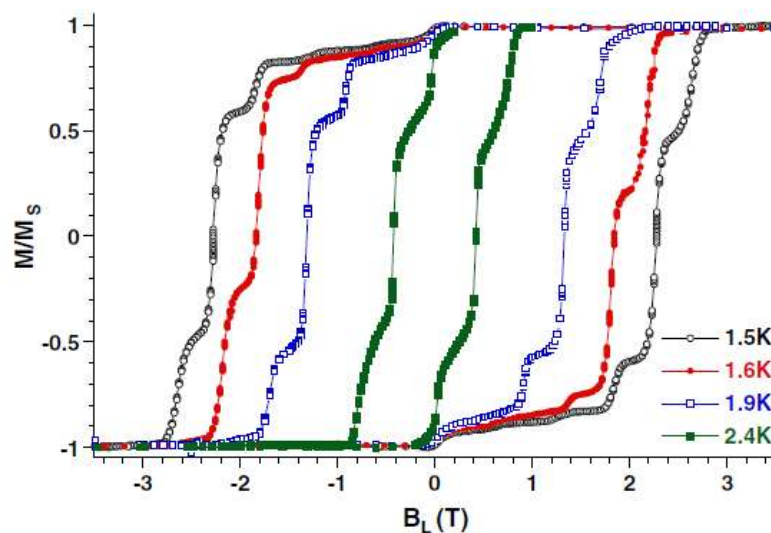
$$U_{eff} = |D| \cdot \left(S - \frac{1}{4}\right)^2 \quad (19)$$

kde S je celkový spin a D je axiální parametr anizotropie (parametr štěpení v nulovém poli). Celkový spin klastru musí překonat výše uvedenou energetickou bariéru, aby došlo k přepnutí z paralelního uspořádání do antiparalelního. [31] Anizotropie vede k rozštěpení S multipletů v nulovém poli v rozmezí $-M_S$ do $+M_S$, kde M_S je magnetické spinové kvantové číslo. Jak ukazuje Obrázek 8, pouze pro zápornou hodnotu parametru D pozorujeme efektivní bariéru danou energetickým rozdílem mezi $M_S = 0$ a $\pm M_S$. [32] Výjimkou je případ dokonalé rombicity popsané v kapitole 2.1.



Obrázek 8 – Energetické spektrum pro $D < 0$ a $D > 0$. [32]

Parametry pro dosažení delšího relaxačního času jsou: a) větší celkový spin S a b) větší axiální parametr anizotropie D . Jednomolekulové magnety vykazují též magnetickou hysterezi. Hysterezní smyčky jsou přímo spojeny s pomalou relaxační dynamikou systému v rámci studovaného teplotního rozsahu. Kromě toho lze pozorovat některé kroky v závislosti na magnetizaci, kde se významně zvyšuje míra relaxace. Tento jev byl nazván kvantovým tunelováním magnetizace Obrázek 9. [33]



Obrázek 9 – Hysterezní křivka $Mn_{12}ac$. [34]

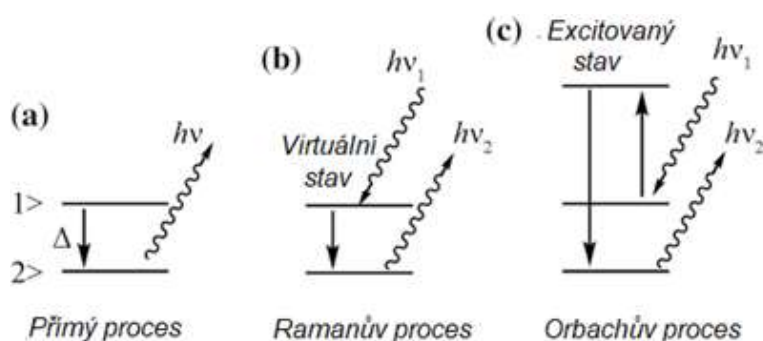
2.3.1.1 Možnosti relaxace

Mluvíme-li o relaxačních časech a obecně relaxaci v magnetismu, je tím myšlena spin-mřížková relaxace. Jedná se o druh relaxace, při které relaxační spin si vyměňuje energii se svým okolím (mřížkou). [35] Existují celkem tři typy spin-mřížkové relaxace (Obrázek 10):

a) *Přímý proces* – jedná se o jednofononový proces, při kterém fonony se stejnou energií se chovají jako kvantum magnetické rezonance $h\nu$. Dochází ke změně orientace magnetického dipólu bez potřeby překonání energetické bariéry. Relaxační čas závisí na teplotě a na magnetickém poli.

b) *Ramanův proces* – je dvoufononový proces, který zahrnuje absorpci fononu energie $h\nu_1$ a následnou emisi fononu s jinou energií $h\nu_2$. Frekvence fononů spolu vzájemně souvisejí vztahem $h(\nu_2 - \nu_1) = \Delta$, což vede k silné teplotní závislosti, ale nezávislosti vůči magnetickému poli.

c) *Orbachův proces* – je přímý, rezonanční dvoufononový proces přes přechodný stav zahrnující dva fonony $h(\nu_2 - \nu_1) = \Delta$. V tomto případě se relaxační doba exponenciálně mění s T^{-1} se směrnici Δ/k . Přítomnost toho procesu je důležitá při charakterizaci jednomolekulových magnetů, protože umožňuje reorientaci magnetického dipólu přes anizotropní bariéru. [24]



Obrázek 10 – Typy spin-mřížkové relaxace: a) přímé procesy, b) Ramanův proces, c) Orbachův proces. [24]

2.3.2 Jednoiontové magnety

Jednoiontové magnety („single-ion magnets“, SIMs) je podskupina jednomolekulových magnetů, která obsahuje jen jeden paramagnetický kovový atom, většinou se tedy jedná o jednojaderné koordinační sloučeniny. [36]

Stejně jako molekulová symetrie, tak i schopnost donorového ligandu jsou proměnnými, které mohou být laděny ve prospěch syntetické chemie při navrhování SIM se zvýšenou relaxační bariérou. Klíčovou úlohou koordinační chemie je schopnost variovat sílu ligandového pole a jeho symetrii, a tím maximalizovat magnetickou anizotropii. [37]

2.3.3 Střídavá susceptibilita

Jednou z možností, jak měřit dynamické magnetické vlastnosti jednomolekulových magnetů je využití střídavé magnetické susceptibility (AC susceptibility). [38] Při AC magnetických měřeních je kromě stejnosměrného magnetického pole i malé střídavé magnetické pole (H_{AC}), které ve vzorku způsobuje časovou závislost magnetického momentu, která se měří pomocí detekčních cívek. [39] Pokud je H_{AC} pole malé, platí pro indukovaný magnetický moment vztah:

$$M_{AC} = \left(\frac{dM}{dH}\right) \cdot H_{AC} \sin(\omega t), \quad (20)$$

kde ω je úhlová frekvence: $\omega = 2\pi\nu$ (ν je frekvence střídavého magnetického pole a pohybuje se v rozmezí 0,01 – 1500 Hz). Střídavá susceptibilita je pak definována vztahem:

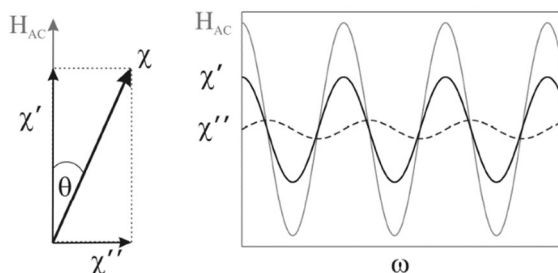
$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH} \quad (21)$$

V případě jednomolekulových magnetů susceptibilita zaostává za hnacím polem o fázový posun θ . Tento jev je detekován magnetometrickým obvodem. Měření AC susceptibility poskytuje dvě veličiny – velikost susceptibility χ_{AC} a fázový posun θ (vzhledem k hnacímu

signálu), což umožňuje rozložit střídavou susceptibilitu na dvě složky – fázová (reálná) složka χ' a mimofázová (imaginární) složka χ'' (Obrázek 11):

$$\chi' = \chi_{AC} \cdot \cos\theta \quad (22)$$

$$\chi'' = \chi_{AC} \cdot \sin\theta \quad (23)$$



Obrázek 11 – Znázornění fázové a mimofázové složky střídavé susceptibilitu v oscilujícím magnetickém poli. [40]

Následnou analýzou susceptibilitu pomocí tzv. Debyeho modelu lze získat informace o relaxačním čase τ pro jednotlivé teploty:

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (24)$$

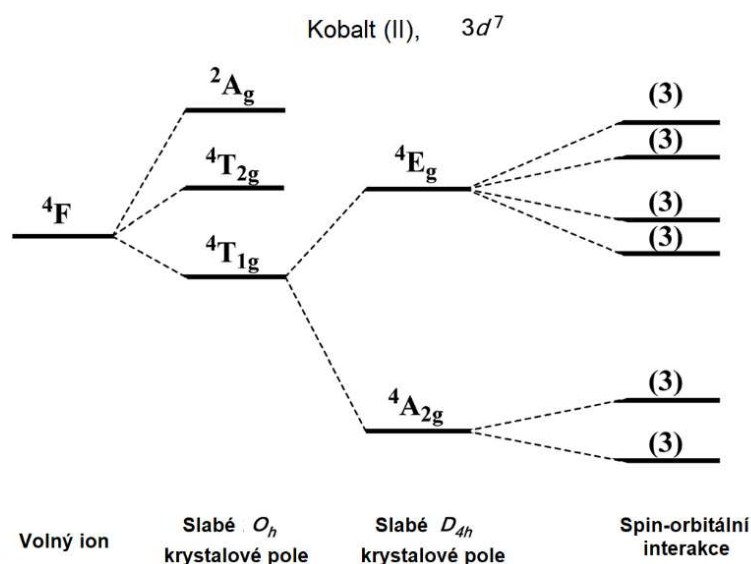
kde χ_S a χ_T je adiabatická a izotermická susceptibilita, α popisuje distribuci relaxačních časů. [24]

2.4 Jednoiontové magnety Co(II)

V této části stručně představím zástupce jednoiontových magnetů sloučenin Co(II) s koordinačním číslem 4, 5 a 6, především ty, které vykazují relaxaci magnetizace v nulovém magnetickém poli, jejichž přípravou jsme se také zabývali. Přehled jednoiontových magnetů sloučenin kobaltu je v Tabulce 1.

Kobalt je vhodným prvkem pro syntézu jednoiontových magnetů díky silné spin-orbitální interakci Co(II) (Obrázek 12). Tento $3d^7$ kovový ion se základním termem 4F se v slabém

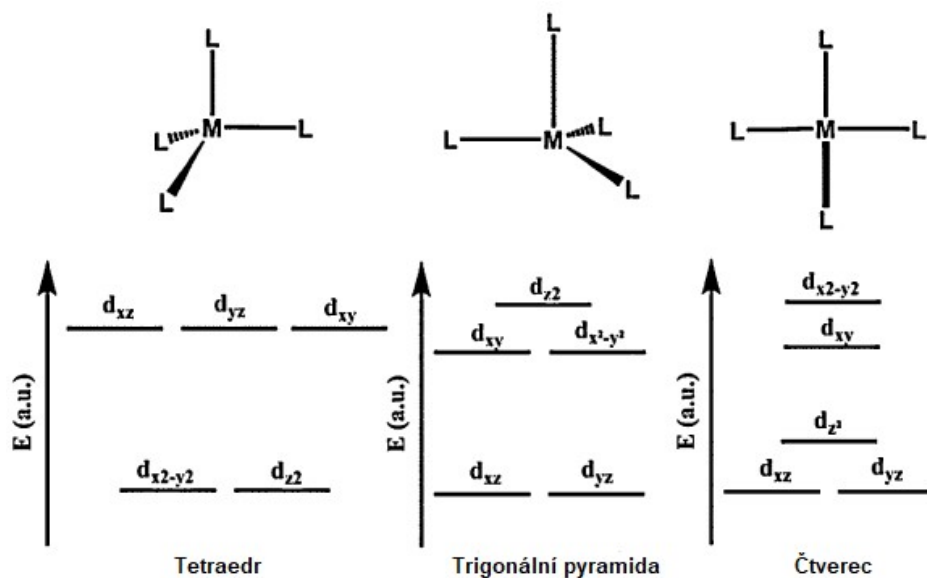
oktaedrickém poli rozdělí na základní term ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ pro první excitovaný stav a ${}^4A_{2g}$ pro druhý excitovaný stav. První orbitální moment hybnosti přítomný v základním termu T vede k silné spin-orbitální interakci, která rozdělí základní term na dublet, kvartet a sextet ($J = 5/2$, $J = 3/2$, $J = 1/2$). Ovšem oktaedrické (O_h) uspořádání je v reálných systémech velmi zřídka se vyskytující. Mnohem častějším případem je čtvercová bipyramida (D_{4h}). [32] Zde se rozdělí ${}^4T_{1g}$ základní term na ${}^4A_{2g}$ a 4E_g , které se následně rozštěpí spin-orbitální interakcí na celkem 6 Kramerových dubletů s $M_S = \pm 1/2$ v základním stavu a $M_S = \pm 3/2$ v prvním excitovaném stavu. Rozdíl mezi těmito hladinami ($2D$) může být považován jako štěpení kvartetu v nulovém poli. Tento systém je silně anizotropní. [41]



Obrázek 12 – Štěpení základního termu 4F . V závorkách jsou uvedeny multiplicity stavů vlivem spin-orbitální interakce. [32]

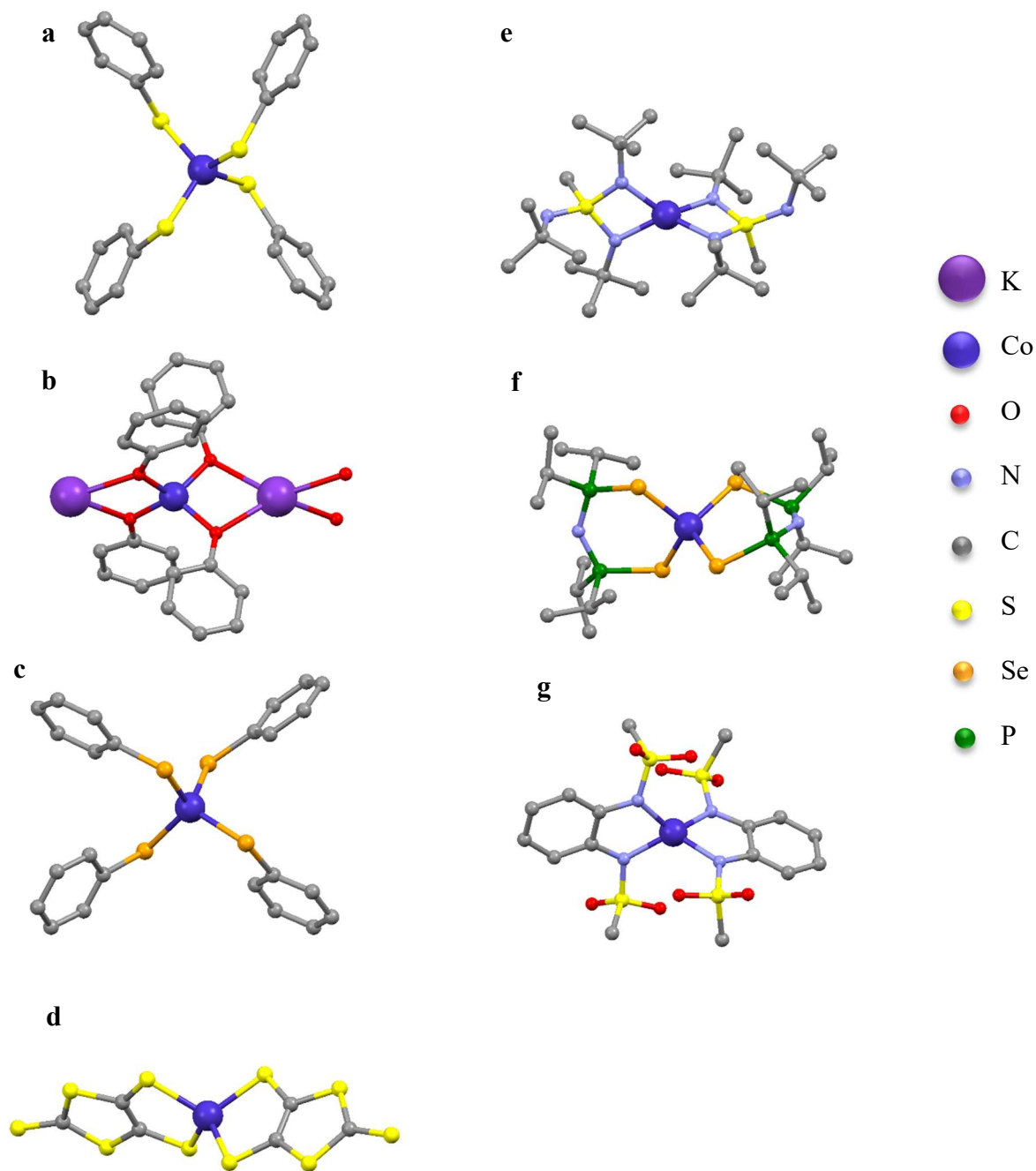
2.4.1 Tetrakoordinované komplexy

Pro koordinační číslo 4 jsou možné geometrie – tetraedr, trigonální pyramida a čtverec (Obrázek 13). [42] S geometrií čtverce nebyly dosud připraveny žádné jednoiontové magnety Co(II). [43]



Obrázek 13 – Geometrie pro koordinační číslo 4. [43]

Pro geometrii tetraedru se očekávají zajímavé magnetické vlastnosti. To dokazuje i sloučenina $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ (Obrázek 14 a). Jedná se o první jednoiontový magnet, který vykazuje pomalou relaxaci magnetizace v nulovém poli. Hodnota parametru D je -74 cm^{-1} . [44] Podobné komplexy $\text{K}_2[\text{Co}(\text{OPh})_4]$ (Obrázek 14 b) a $[\text{Co}(\text{SePh})_4]^{2-}$ (Obrázek 14 c) vykazují též relaxaci magnetizace v nulovém poli. [45] Velká hodnota magnetické anizotropie s hodnotou -161 cm^{-1} byla stanovena i pro tetraedrický komplex $[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]^{2-}$, který taktéž vykazuje pomalou relaxaci v nulovém poli (Obrázek 14 d). [46] Další komplexní sloučenina s vysokým parametrem anizotropie $D = -58 \text{ cm}^{-1}$ projevující pomalou relaxaci magnetizace v nulovém poli je $[\text{Co}\{(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{SMe}\}_2]$. I zde je tvar koordinačního polyedru tetraedr (Obrázek 14 e). [47] Dalším tetraedrickým komplexem vykazující pomalou relaxaci v nulovém poli je $[\text{Co}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2\}_2]$ (Obrázek 14 f). Hodnota $D = -30,4 \text{ cm}^{-1}$. [48] Posledním komplexem s tetraedrickým tvarem koordinačního polyedru je $[\text{Co}(\text{pdms})_2]^{2-}$ ($\text{H}_2\text{pdms} = 1,2$ -bis(methansulfonamido)benzen) s druhou nejvyšší hodnotou parametru $D = -115 \text{ cm}^{-1}$ (Obrázek 14 g). [49]



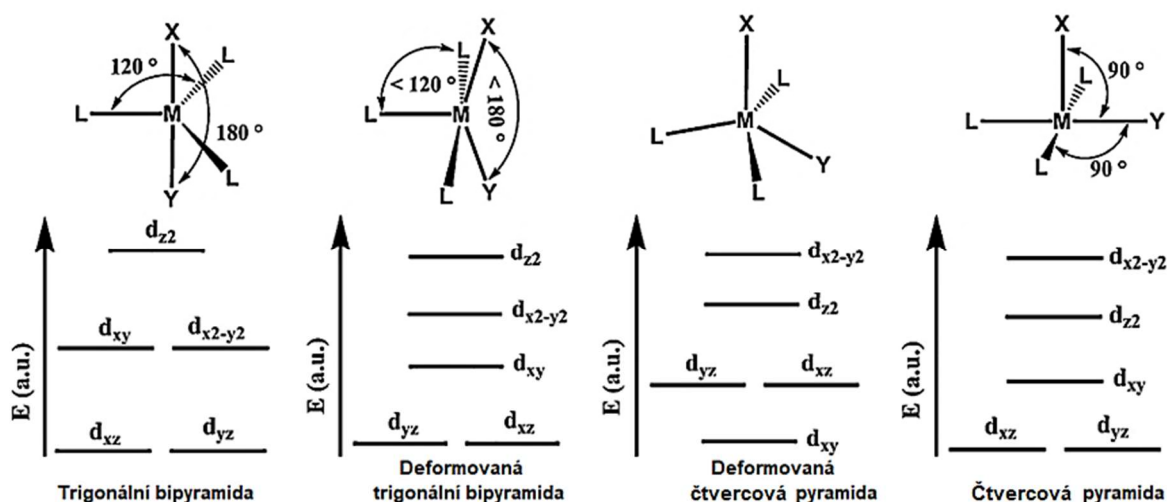
Obrázek 14 – Struktury jednoiontových magnetů sloučenin kobaltu v nulovém poli. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [44]-[49]

2.4.2 Pentakoordinované komplexy

Pro koordinační číslo 5 jsou možné 2 hlavní geometrie – trigonální bipyramida a tetragonální pyramida. Pro určení tvaru geometrie se používá výpočet Addisonova parametru τ :

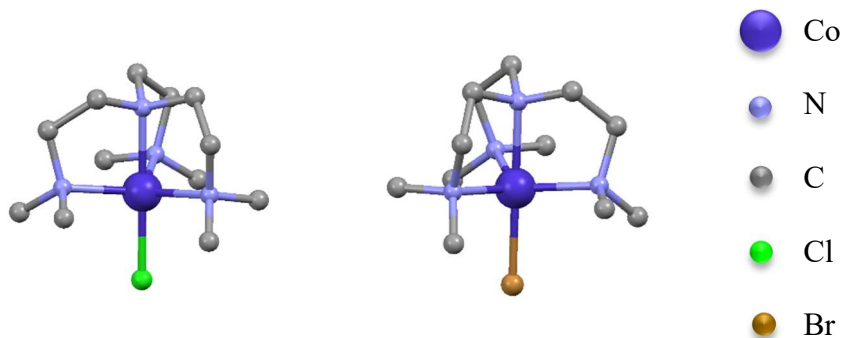
$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}, \quad (25)$$

kde α je největší a β druhý největší úhel koordinačního polyedru. Tento parametr může nabývat hodnot 0 (pro ideální čtvercovou pyramidu) pro hodnotu 1 (pro ideální trigonální bipyramidu). [20] V případě trigonální bipyramidy je možné, aby centrální atom ležel buď v rovině podstavy trojúhelníku nebo nad ní. Obdobná situace může nastat i v případě tetragonální pyramidy (Obrázek 15). [42]



Obrázek 15 – Geometrie pro koordinační číslo 5. [42]

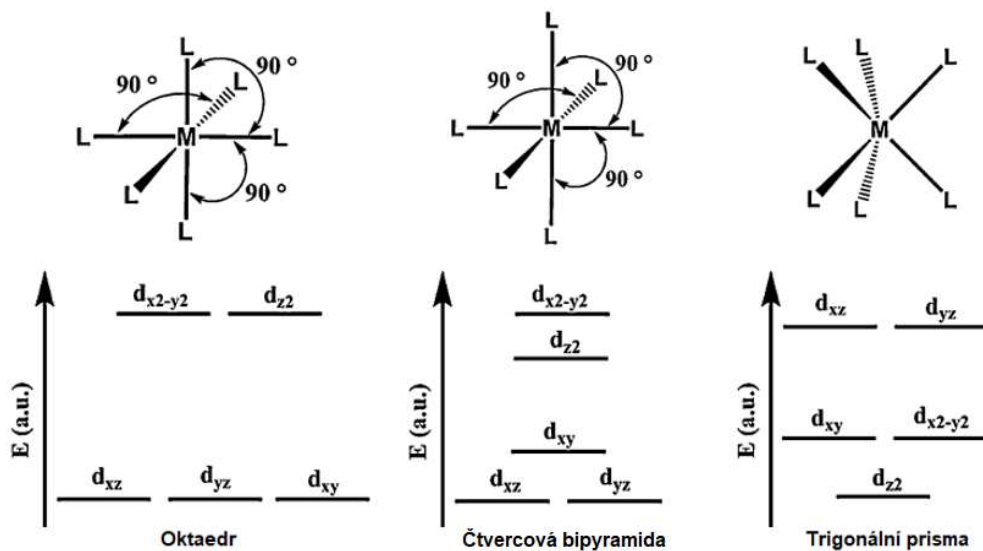
Podařilo se připravit dvě sloučeniny kobaltu s koordinačním číslem 5 chovající se jako jednoiontové magnety v nulovém mag. poli. Jedná se o komplexní anionty $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^-$ a $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^-$ (Me_6tren = tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin) tvaru trigonální bipyramidy (Obrázek 16). Obě sloučeniny však mají velmi nízké hodnoty parametru $D = -6,2 \text{ cm}^{-1}$ a $-2,5 \text{ cm}^{-1}$. [50]



Obrázek 16 – Struktury komplexů $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^-$ a $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^-$ Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [50]

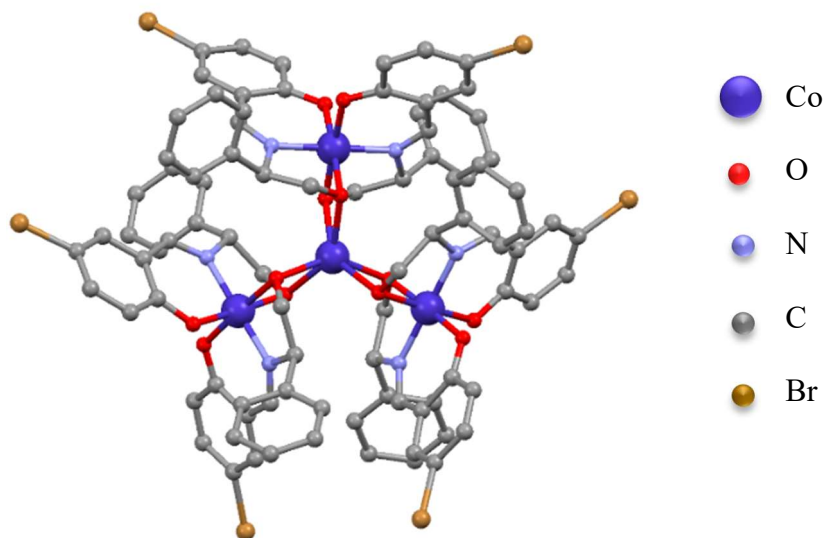
2.4.3 Hexakoordinované komplexy

Pro hexakoordinované komplexy jsou typické 3 základní tvary koordinačního polyedru – oktaedr, tetragonální bipyramida a trigonální prisma (Obrázek 17). [42]



Obrázek 17 – Geometrie pro koordinační číslo 6. [42]

První a zároveň dosud jedinou komplexní sloučeninou kobaltu s koordinačním číslem 6 vykazující pomalou relaxaci magnetizace v nulovém poli je $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6](\text{HNEt}_3)$ ($\text{H}_2\text{L} = \text{R-4-bromo-2-}((2\text{-hydroxy-1-fenylethylenylimino)methyl)\text{fenol}$) s hodnotou $D = -107 \text{ cm}^{-1}$ a tvarem koordinačního polyedru trigonální prisma (Obrázek 18). [51]



Obrázek 18 – Struktura komplexu $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [51]

Koord. č.	Tvar	Sloučenina	D [cm ⁻¹]	E/D	B [T]	U_{eff} [K]	Ref.	
4	Trigonální pyramida	[Co(N(CH ₂ C(O)NC(CH ₃) ₃) ₃) ⁻	16	-	0,15	12,5	[52]	
	Tetraedr	[Co(SPh) ₄] ²⁻	-74	0	0	30,2	[44]	
		[Co(OPh) ₄] ²⁻	-23,8	-	0	-	[45]	
		[Co(SePh) ₄] ²⁻	-83	-	0	27,3	[45]	
		[Co(C ₃ S ₅) ₂] ²⁻	-161,4	0	0	48,8	[46]	
		[Co{(N ^t Bu) ₃ SMe} ₂]	-58	0,15	0	108	[47]	
		[Co ⁱ Pr ₂ P(Se)NP(Se) ⁱ Pr ₂] ₂	-30,4	0,0016	0	-	[48]	
		[Co(pdms) ₂] ²⁻	-115	-	0	118	[49]	
5	Čtvercová pyramida	[Co{ArN=CMe} ₂ (NPh)(NCS) ₂]	-40,5	-	0,2	16	[53]	
		[{ArN=CPh} ₂ (NPh)]Co(NCS) ₂	-40,6	-	0,2	24	[53]	
		[Co(L3C)Cl ₂]	-43,9	0,26	0,6	-	[54]	
		[Co(L3D)Cl ₂]	-41,3	0	0,6	22,9	[54]	
	Trigonální bipyramida	[Co(Me ₆ tren)Cl] ⁻	-6,2	-	0	-	[50]	
		[Co(Me ₆ tren)Br] ⁻	-2,5	-	0	-	[50]	
		[Co(L3A)Cl ₂]	45,7	0,24	0,6	-	[54]	
		[Co(L3B)Cl ₂]	38,4	0,31	0,6	-	[54]	
		[Co(NS ₃ ^t Bu)Cl]	-21,4	-	0,3	-	[55]	
		[Co(NS ₃ ^t Bu)Br]	-20,2	-	0,3	30,2	[55]	
[Co(NS ₃ ^t Bu)NCS]	-11,0	-	0,3	28,8	[55]			
6	Trigonální prisma	[Co ^{II} Co ^{III} L ₆] ⁻	-107	0,025	0	109	[51]	
		[Co(pydm) ₂] ²⁺	44	0,55	0,2	39	[56]	
	Čtvercová bipyramida	[Co(abpt) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	34,9	0,327	0,1	108,8	[57]	
		Oktaedr	[Co(abpt) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	31,0	0,333	0,1	115,4	[57]
			[Co(abpt) ₂ (CH ₃ OH) ₂] ²⁺	37,8	0,308	0,1	107,3	[57]

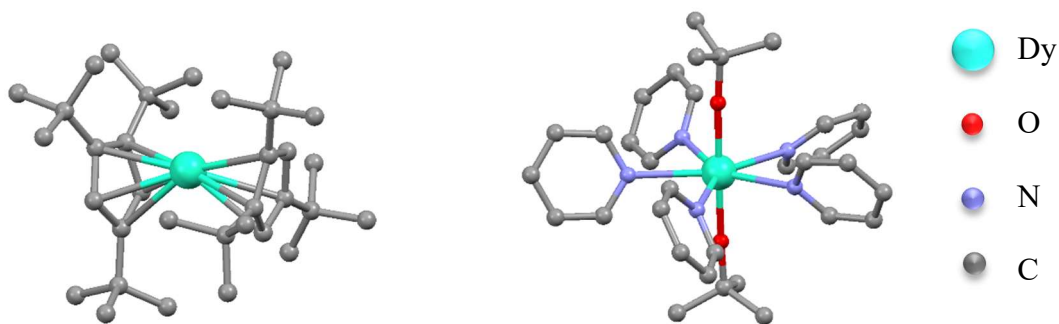
Tabulka 1 – Tabulka vybraných jednoiontových magnetů Co(II).

2.5 Jednoiontové magnety Dy(III)

V této části práce se zaměřím na jednojaderné sloučeniny Dy(III) s pomalou relaxací magnetizace v nulovém poli a vysokými hodnotami efektivní energetické bariéry magnetické relaxace, které jsme se také snažili připravit. Přehled jednoiontových magnetů sloučenin dysprosia s pomalou relaxací magnetizace v nulovém poli poskytuje Tabulka 2.

Volný ion Dy(III) je charakterizován konfigurací $4f^9$, která kombinací se spin-orbitální interakcí vede ke vzniku multipletu ${}^6H_{15/2}$ ($2^{S+1}L_J$) se 16-ti násobnou ($2J+1$) degenerací. Vhodné krystalové pole může umístit vyšší stav M_J ($\pm 15/2$ nebo $\pm 13/2$) jako základní stav a výrazně oddělit tento základní stav od ostatních stavů. Rozdíl mezi stavy definuje energii potřebnou k reorientaci magnetického momentu, a tedy definuje relaxační bariéru. [58]

Za zmínku jistě stojí dva komplexní kationty $[(Cp^{ttt})_2Dy]^+$ (Cp^{ttt} = 1,2,4-tri(terc-butyl)cyclopentadienid) a $[Dy(O^tBu)_2(py)_5]^+$, u kterých byly naměřeny dosud rekordní hodnoty energetické bariéry $U_{eff} = 1837$ a 1815 K. V případě $[(Cp^{ttt})_2Dy]^+$ se jedná o lineární geometrii chromoforu, v případě $[Dy(O^tBu)_2(py)_5]^+$ o pentagonální bipyramidu (Obrázek 19). [59], [60]



Obrázek 19 – Struktury komplexních kationtů $[(Cp^{ttt})_2Dy]^+$ a $[Dy(O^tBu)_2(py)_5]^+$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [59], [60]

B= 0 T

Koord. č.	Tvar	Sloučenina	U_{eff} [K]	T_B [K]	Ref.
2	Lineární	$[(\text{Cp}^{\text{tnt}})_2\text{Dy}]^+$	1837	60	[59]
6	Oktaedr	$[\text{Dy}\{\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-]$	813	10	[61]
	Pentagonální bipyramida	$[\text{Dy}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{py})_5]^+$	1815	14	[60]
		$[\text{Dy}(\text{OPCy}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	543	20	[62]
		$[\text{Dy}(\text{OP}^i\text{Bu}(\text{NH}^i\text{Pr}_2)_2)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	735,4	12	[63]
		$[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Br}]$	1025	14	[64]
8	Čtvercová antiprisma	$[\text{Dy}(\text{paaH}^*)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	177,4	7	[65]
		$[\text{Dy}(\text{dpq})(\text{acac})_3]$	136	20	[66]
		$[\text{Dy}(\text{dppz})(\text{acac})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	187	25	[66]
		$[\text{Dy}(\text{3-py-4-pmc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$	186	2	[67]
		$[\text{Dy}(\text{phen})(\text{tfmb})_3]\cdot 0,5(1,4\text{-dioxan})$	102,7	5	[68]
	Dodekaedr	$[\text{Dy}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	93,1	1,8	[69]
$[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-pyO})(\text{NO}_3)(\text{SCN})_3]^-$		153,8	5	[70]	
	Trigonální prisma	$[\text{Dy}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	100	5	[71]
9	Čtvercová prisma	$[\text{DyL}_2(\text{tmh})(\text{CH}_3\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}]$	95,7	2	[72]

Tabulka 2 – Tabulka vybraných jednoiontových magnetů Dy(III).

2.6 Ligandy obsahující triazén-1-oxid

Při přípravě ligandů obsahující triazén-1-oxid se vychází z diazotace anilinu nebo jeho substituovaných derivátů a následné reakce vzniklých diazoniových solí se substituovanými hydroxylaminy. Tento postup byl poprvé použit roku 1896 Bambergerem. Produkty byly pojmenovány 3-hydroxytriazény [73], později se však přešlo k názvu triazén-1-oxidy s pozměněnou strukturou, která je pravděpodobnější (Obrázek 20).

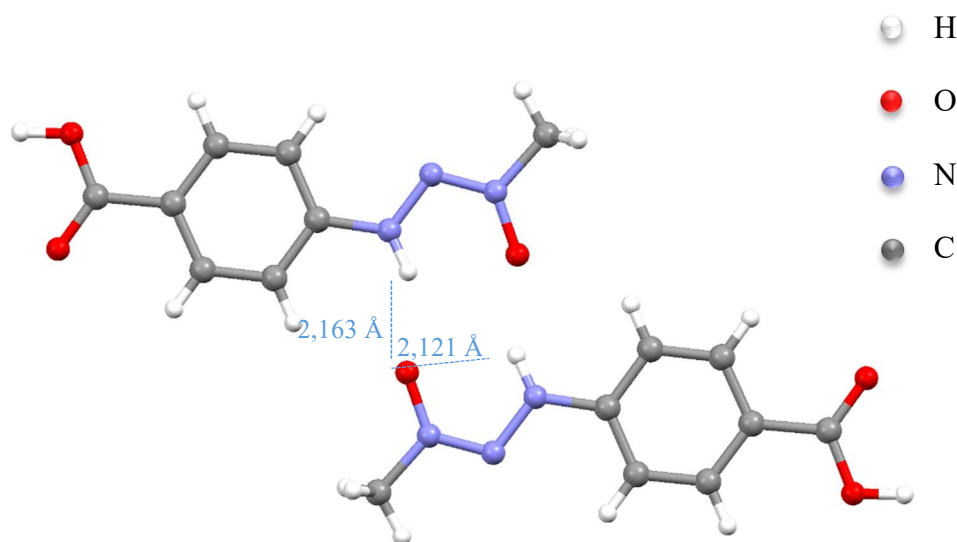


Obrázek 20 – 3-hydroxytriazén (vlevo), triazén-1-oxid (vpravo). [74]

Výsledky infračervené spektroskopie shrnuje Tabulka 3. Z dat je tedy evidentní, že v případě nesubstituovaných a *para* nebo *meta* substituovaných triazén-1-oxidů se objevují vodíkové vazby jak intermolekulové, tak intramolekulové (Tabulka 3). [74] Existenci intra- i intermolekulové vazby také demonstruje Obrázek 21 se sloučeninou 3-(*p*-karboxyfenyl)-1-methyltriazén-1-oxid. [75] Sloučeniny **7** a **8** z Tabulky 3 jsou zahrnuty i v experimentální části této práce.

	Sloučenina		ν_{C-H} [cm ⁻¹]	ν_{C-H} [cm ⁻¹]	ν_{N-H} [cm ⁻¹]	ν_{N-H} [cm ⁻¹]
	R	Ar	(alif.)	(arom.)	(intramol.)	(intermol.)
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	3030, 3050, 3075	3245	3220
2	CH ₃	C ₆ H ₅	2944	3015, 3040, 3065	3270	3205
3	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>o</i>)	2910, 2940, 2975	3030, 3050, 3075	3265	-
4	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>m</i>)	2853, 2920, 2950	3025, 3040	3270	3224
5	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	2865, 2925, 2950	3015, 3025, 3040	3270	3220
6	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	2865, 2940, 2982	3050, 3075	3270	3217
7	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl (<i>o</i>)	2945	3000, 3030, 3060	3260	-
8	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>o</i>)	2830, 2900, 2940	3000, 3045, 3065	3280	-

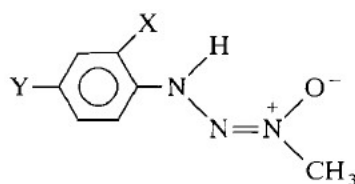
Tabulka 3 – Vibrace z IČ spekter. [74]



Obrázek 21 – Vazebné délky intermolekulové a intramolekulové vodíkové vazby. [75]

Po 20-ti letech přišla série zcela nových triazén-1-oxidů. Byla připravena a charakterizována série celkem 16-ti nových sloučenin 3-aryl-1-methyltriazén-1-oxidů s různými substituenty v různých polohách (Tabulka 4, Obrázek 22). Sloučeniny **14** a **16** jsou použity také v experimentální části. [76]

	Substituent	ν_{N-H} [cm^{-1}] (intramol.)
1	H	3276
2	<i>p</i> -CO ₂ Et	1706, 3275
3	<i>o</i> -CO ₂ Et	1689, 3229
4	<i>p</i> -NO ₂	3272
5	<i>o</i> -NO ₂	3271
6	<i>p</i> -CN	2224, 3273
7	<i>o</i> -CN	2223, 3252
8	<i>p</i> -COCH ₃	1672, 3274
9	<i>o</i> -COCH ₃	1652, 3190
10	<i>p</i> -CF ₃	3110
11	<i>o</i> -CF ₃	3285
12	<i>m</i> -CF ₃	3274
13	<i>p</i> -OCH ₃	3272
14	<i>o</i> -OCH ₃	3298
15	<i>p</i> -Br	3273
16	<i>o</i> -Br	3265



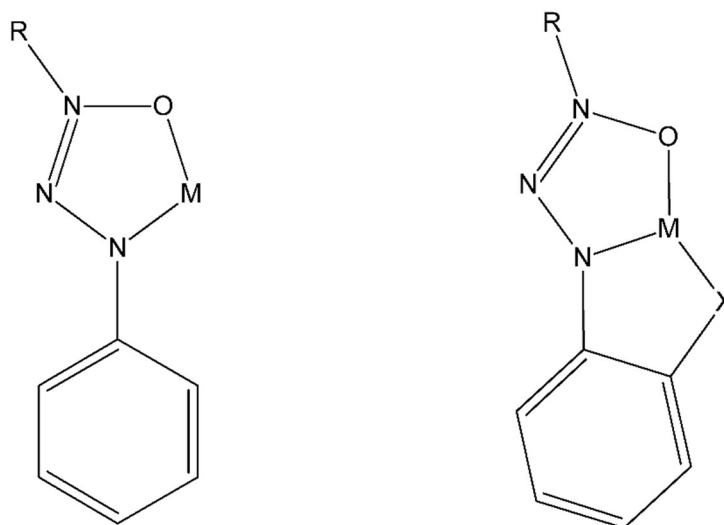
- | | | | |
|---|-------------------------------|----|--------------------------------------|
| 1 | X = Y = H | 9 | X = COCH ₃ , Y = H |
| 2 | X = H, Y = CO ₂ Et | 10 | X = H, Y = CF ₃ |
| 3 | X = CO ₂ Et, Y = H | 11 | X = CF ₃ , Y = H |
| 4 | X = H, Y = NO ₂ | 12 | X = H, Y = <i>m</i> -CF ₃ |
| 5 | X = NO ₂ , Y = H | 13 | X = H, Y = OCH ₃ |
| 6 | X = H, Y = CN | 14 | X = OCH ₃ , Y = H |
| 7 | X = CN, Y = H | 15 | X = H, Y = Br |
| 8 | X = H, Y = COCH ₃ | 16 | X = Br, Y = H |

Tabulka 4 – IR data sloučenin. [76]

Obrázek 22 – Možnosti substituentů v ortho a para polohách. [76]

2.6.1 Komplexní sloučeniny s triazén-1-oxidy

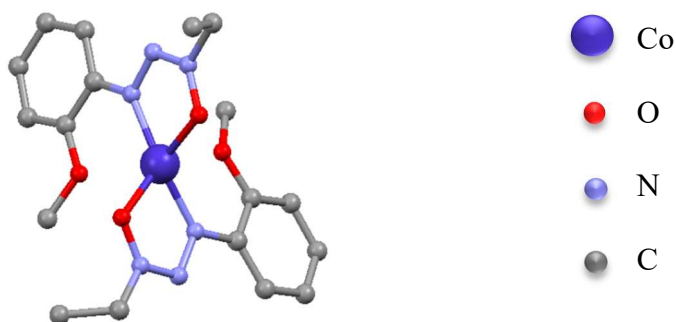
Je známo, že triazén-1-oxidy se chovají jako univerzální bidentátní chelatující ligandy tvořící komplexní sloučeniny s řadou kovů. Kromě toho se však mohou chovat i jako tridentátní, pokud je substituent X v ortho poloze na aromatickém kruhu. Takový ligand pak může tvořit pseudooktaedrické komplexní sloučeniny (Obrázek 23). [77]



Obrázek 23 – Bidentátní (vlevo) a tridentátní (vpravo) možnost koordinace ligandu. [77]

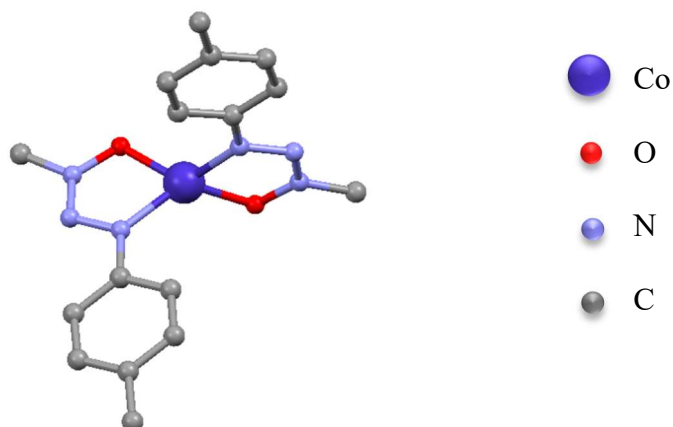
2.6.1.1 Co(II)

Komplexní sloučenina $[\text{Co}(\text{OEtN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2})_2]$ (Obrázek 24) vykazuje silně deformovanou oktaedrickou geometrii se slabými vazbami mezi kyslíky methoxy skupiny a centrálním kovem (vzdálenost Co – O je 2,560 a 2,585 Å). [78]



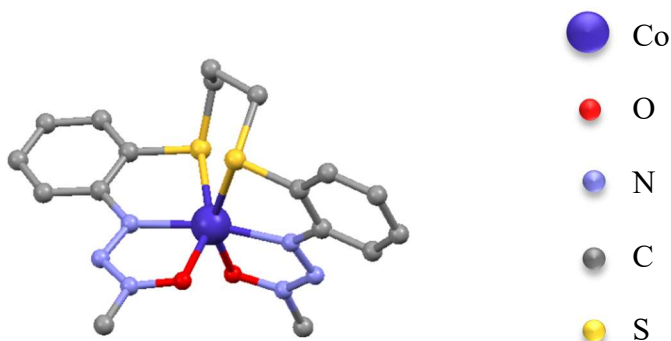
Obrázek 24 – Struktura komplexu $[\text{Co}(\text{OEtN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2})_2]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [78]

Reakcí ligandu rozpuštěném ve vroucím methanolu s octanem kobaltnatým v inertní atmosféře byl připraven nízkospinový a vysokospinový komplex $[\text{Co}(\text{OMeN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2]$ (Obrázek 25). Strukturně charakterizovat se však podařilo pouze vysokospinový, u kterého se jedná o triklinickou soustavu. Geometrie chromoforu je tetraedr. Nízkospinový komplex je izostrukturální s nízkospinovým $[\text{Ni}(\text{OMeN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2]$, tudíž lze předpokládat, že jeho geometrie bude jako u komplexu Ni(II) čtvercová. V nekoordináčních rozpouštědlech je možné pozorovat vysoko-nízkospinovou rovnováhu související se čtvercově-tetraedrickou interkonverzí, tudíž se jedná o tzv. spin-crossover komplexy. [79]



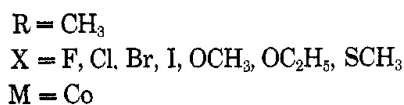
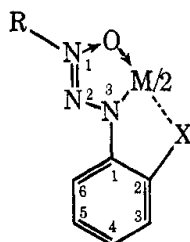
Obrázek 25 – Struktura komplexu $[\text{Co}(\text{OMeN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [79]

Vysokospinový komplex $[\text{Co}(\text{MexL})]$ připravený reakcí octanu kobaltnatého s hexadentátním ligandem $[\text{Me}-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{-H}_4\text{-S}]_2(\text{CH}_2)_3$ (Obrázek 26) vykazoval deformovaný oktaedrický tvar koordinační sféry. Oxidací daného komplexu vzniká nízkospinový Co(III) komplex taktéž s oktaedrickým tvarem koordinační sféry $\text{CoS}_2\text{N}_2\text{O}_2$. [80]



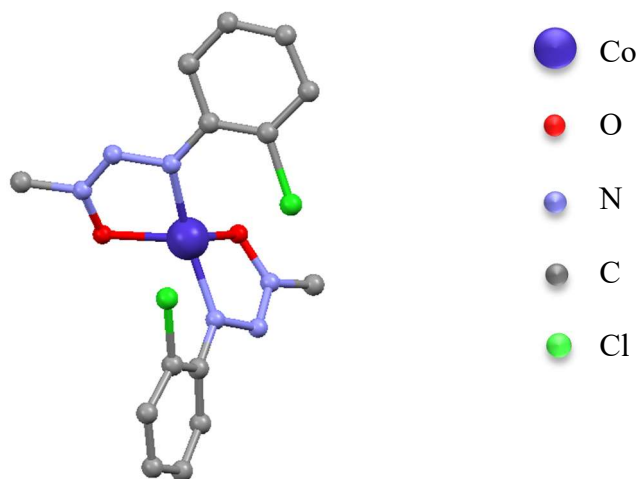
Obrázek 26 – Struktura komplexu $[\text{Co}(\text{MexL})]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [80]

Na počátku 70. let minulého století byly připraveny sloučeniny typu $[\text{Co}(\text{OMeN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-2)_2]$, kde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_3, \text{SCH}_3$. Byly charakterizovány na základě elementární analýzy a elektronových spekter, ze kterých byla předpovězena možná struktura daných komplexů (Obrázek 27). Také byl změřen efektivní magnetický moment za laboratorní teploty. [81]



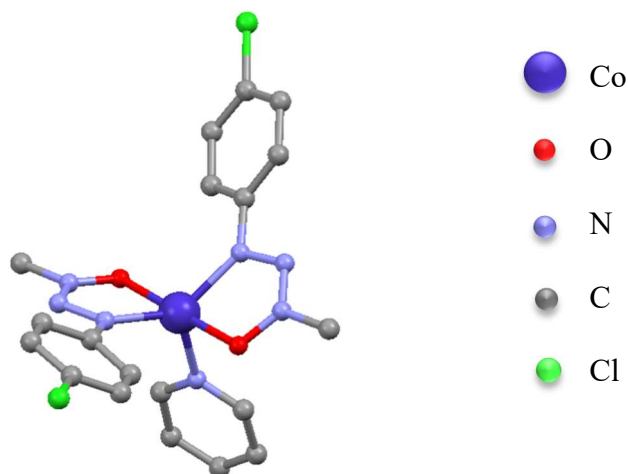
Obrázek 27 – Předpokládaná struktura komplexů. [81]

Až později se podařilo vyřešit struktura komplexní sloučeniny $[\text{Co}(\text{OMeN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2)_2]$ (Obrázek 28). Vazba $\text{Co} - \text{Cl}$ je 2,98 Å, tudíž se dá mluvit o určité velmi slabé pseudokoordinaci a tvaru chromoforu jako deformovaném oktaedru. [82]



Obrázek 28 – Struktura komplexu $[Co(OMeN_3C_6H_4Cl-2)_2]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [82]

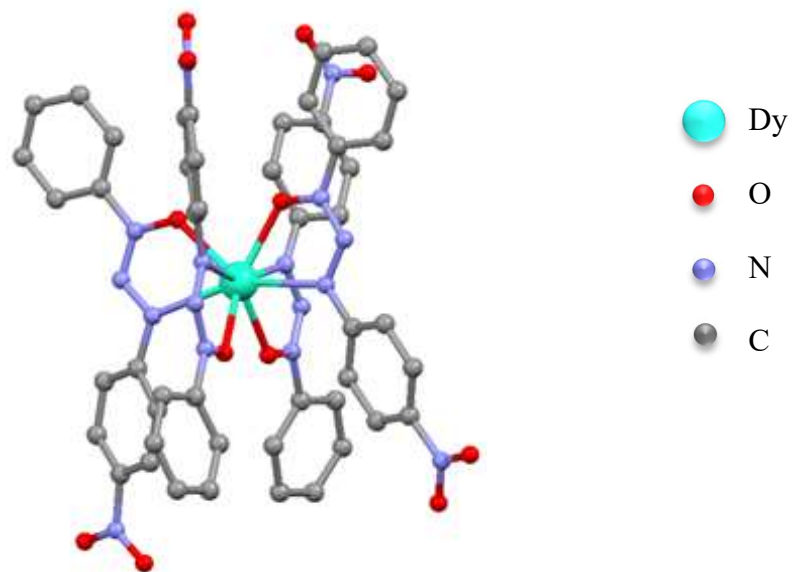
Posledním příkladem je vysokospinová pentakoordinovaná sloučenina $[Co((OMeN_3C_6H_4Cl-4)_2py)]$. Tvarem chromoforu se jedná o trigonální bipyramidu (Obrázek 29). [83]



Obrázek 29 – Struktura komplexu $[Co((OMeN_3C_6H_4Cl-4)_2py)]$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku. [83]

2.6.1.2 Dy(III)

Reakcí deprotonovaného ligandu 3-(4-nitrofenyl)-1-fenyltriazén-N-oxidu s $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ vznikl komplexní anion $[Dy(O_2NPhNNN(O)Ph)_4]^-$. Centrální kov má koordinační číslo 8 a jedná se o čtvercovou antiprismu (Obrázek 30). Tato sloučenina má pozoruhodnou schopnost dosáhnout intra- a intermolekulárních vazeb a tvořit polydimenzionální agregáty. [84] Analogicky byl přesný postup použit později pro ionty Y(III), Eu(III), Ho(III) a Yb(III). Všechny komplexy byly izostrukturální s výše uvedenými. [85]



Obrázek 30 – Struktura komplexu $[Dy(O_2NPhNNN(O)Ph)_4](Et_3NH) \cdot H_2O$. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku.
[84]

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie a přístroje

Všechny použité chemikálie a rozpouštědla jsou uvedeny v Tabulce 5. Produkty byly charakterizovány pomocí elementární analýzy (EA), infračervené spektroskopie (FTIR), nukleární magnetické rezonance (NMR), práškové difrakce (PXRD), rentgenové strukturní analýzy (XRD), statické (DC) magnetometrie a dynamické (AC) magnetometrie.

Název chemikálie	Čistota	Výrobce
2-(fenylthio)anilin	98 %	Sigma-Aldrich
2,3-dichloroanilin	99 %	Acros Organics
2-bromoanilin	98 %	Acros Organics
2-ethoxyanilin	97 %	Acros Organics
2-fenoxyanilin	99 %	Acros Organics
2-fluoroanilin	99 %	Acros Organics
2-chloroanilin	99,5 %	Acros Organics
2-methoxyanilin	99 %	Acros Organics
anilin	99,5 %	Sigma-Aldrich
dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	99,9 %	Sigma-Aldrich
dusičnan dysprositý, hydrát (Dy(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O)	99,9 %	Sigma-Aldrich
dusitan sodný NaNO ₂	99,9 %	Penta
hydroxid sodný NaOH	98 %	Penta
chlorid dysprositý, hexahydrát (DyCl ₃ ·6H ₂ O)	99,9 %	Sigma-Aldrich
kyselina chlorovodíková HCl	36 %	Penta
methanol (CH ₃ OH)	99,9 %	Fisher Scientific
n-hexan (C ₆ H ₁₄)	99 %	Fisher Scientific
N-methylhydroxylamin hydrochlorid	98 %	Sigma-Aldrich
octan dysprositý, hydrát (Dy(ac) ₃ ·xH ₂ O)	99,9 %	Sigma-Aldrich
octan kobaltnatý, tetrahydrát (Co(ac) ₂ ·4H ₂ O)	99,9 %	Sigma-Aldrich
oxid dysprositý (Dy ₂ O ₃)	99,9 %	Sigma-Aldrich
tributylamin	99,5 %	Sigma-Aldrich
triethylamin	99 %	Sigma-Aldrich
uhličitan sodný (Na ₂ CO ₃)	99 %	Lachem Brno

Tabulka 5 – Seznam použitých chemikálií.

Na elementární analýzu byl použit analyzátor prvků Flash 2000 od výrobce Thermo Scientific. Měření infračervených spekter probíhalo na FT-IR spektrometru ThermoNicolet Nexus 670. Nukleární magnetická rezonance byla měřena na 400 MHz NMR spektrometru firmy Varian. Rentgenová prášková difrakce byla prováděna na X-ray práškovém difraktometru MiniFlex600 firmy Rigaku. Rentgenová strukturní analýza byla prováděna na monokrystalovém difraktometru D8 QUEST od firmy Bruker. Magnetická měření probíhala na systému PPMS Dynacool (DC data) a SQUID magnetometru modelu XL-7 (AC data) od firmy Quantum Design.

3.2 Syntéza a charakterizace ligandů

Byly připraveny, jak již dříve syntetizovány ligandy 3-aryl-1-methyltrizén-1-oxidy, tak zcela nové ligandy (HLOPh, HLSPH, HLC_l₂) (Tabulka 6), které byly charakterizovány příslušnými metodami (EA, FTIR, NMR). Při syntézách se vycházelo z již publikovaných postupů (Schéma 1). [74], [76]

Substituovaný anilin (0,01 molu) byl rozpuštěn v 15 ml 2M roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl). Jakmile se anilin rozpustil, roztok se ochladil pod 1 °C a byl diazotován roztokem dusitanu sodného NaNO₂ (0,011 molu) v minimálním množství vody. Výsledná směs byla ponechána reagovat po dobu 30-ti minut. V případě, že roztok po 30-ti minutách nebyl čirý, byl přefiltrován a tím zbaven nezreagovaných komponent. Následně byl do reakční směsi přidán N-methylhydroxylamin hydrochlorid (0,015 molu) rozpuštěný v minimálním množství vody. Poté se směs ponechala reagovat 15 minut. Nakonec byl ligand vysrážen neutralizací uhličitanem sodným Na₂CO₃ a odsát na fritě jako žlutý prášek. V případě ligandu HLSPH se jednalo o tmavě hnědou olejovitou látku, která byla extrahována do chloroformu a rozpouštědlo bylo následně odpařeno destilací na odparce.

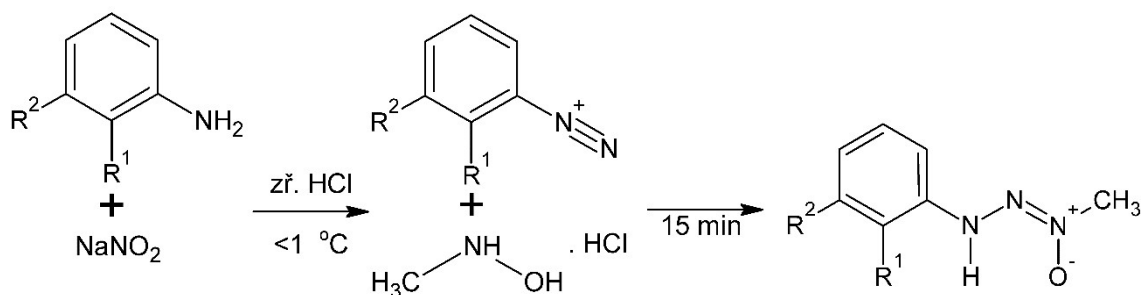


Schéma 1 – Reakce přípravy ligandů.

	HL	HLF	HLCI	HLCI ₂	HLBr	HLOMe	HLOEt	HLOPh	HLSPH
R ¹	H	F	Cl	Cl	Br	OMe	OEt	OPh	SPh
R ²	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H
sk.	s	s	s	s	s	s	s	s	l

Tabulka 6 – Substituenty v různých polohách ligandů a jejich skupenství.

Ligandy byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, infračervené spektroskopie a nukleární magnetické rezonance. Prvkové složení z EA je udáváno procentech, vybrané charakteristické vibrace z FTIR v cm⁻¹ a polohy píku z NMR v ppm. FTIR a NMR spektra jsou v části Přílohy.

HL: vypočítané složení pro C₇H₉N₃O, Mr = 151,17; C: 55,62; H: 6,00; N: 27,80; experimentální data: C: 55,79; H: 6,01; N: 27,61. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm⁻¹): ν(N – H) = 3205; ν(C – H)_{arom} = 3058; ν(C – H)_{alif} = 2947; ν(C = C) = 1602; δ(N – H) = 1498; ν(N = N) = 1208; δ(C – H) = 756. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,96 (s, 3H); 6,93 – 7,06 (m, 1H); 7,07 – 7,20 (m, 2H); 7,27 – 7,41 (m, 2H); 10,13 (br. s., 1H).

HLF: vypočítané složení pro C₇H₈N₃OF, Mr = 169,16; C: 49,70; H: 4,77; N: 24,84; experimentální data: C: 50,40; H: 4,54; N: 24,03. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm⁻¹): ν(N – H) = 3290; 3215; ν(C – H)_{arom} = 3013; ν(C – H)_{alif} = 2953; ν(C = C) = 1620; δ(N – H) = 1498; ν(N = N) = 1205; δ(C – H) = 738. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,99 (s, 3H); 6,87 – 6,99 (m, 1H); 7,01 – 7,17 (m, 2H); 7,36 – 7,51 (m, 1H); 10,16 (br. s., 1H).

HLCl: vypočítané složení pro $C_7H_8N_3OCl$, $M_r = 185,62$; C: 45,30; H: 4,34; N: 22,64; experimentální data: C: 45,74; H: 4,24; N: 22,99. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm^{-1}): $\nu(N-H) = 3277$; $\nu(C-H)_{arom} = 3067$; 3007; $\nu(C-H)_{alif} = 2944$; 2864; 2780; $\nu(C=C) = 1595$; $\delta(N-H) = 1487$; $\nu(N=N) = 1217$; $\delta(C-H) = 760$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3,99$ (s, 3H); 6,89 – 6,95 (m, 1H); 7,19– 7,24 (m, 1H); 7,32 (dd, $J = 8,02$; 1,37 Hz, 1H); 7,43 (dd, $J = 8,22$; 1,17 Hz, 1H); 10,40 (br. s., 1H).

HLCl₂: vypočítané složení pro $C_7H_7N_3OCl_2$, $M_r = 220,06$; C: 38,21; H: 3,21; N: 19,10; experimentální data: C: 38,17; H: 3,16; N: 18,92. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm^{-1}): $\nu(N-H) = 3284$; $\nu(C-H)_{arom} = 3079$; 3032; 3006; $\nu(C-H)_{alif} = 2945$; 2844; 2727; $\nu(C=C) = 1591$; $\delta(N-H) = 1480$; $\nu(N=N) = 1225$; $\delta(C-H) = 784$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4,00$ (s, 3H); 7,08 (dd, $J = 8,20$; 1,60 Hz, 1H); 7,16 (t, $J = 8,20$ Hz, 1H); 7,24 (s, 1H); 7,35 (dd, $J = 8,22$; 1,57 Hz, 1H); 10,44 (br. s., 1H).

HLBr: vypočítané složení pro $C_7H_8N_3OBr$, $M_r = 230,07$; C: 36,54; H: 3,51; N: 18,26; experimentální data: C: 36,94; H: 3,20; N: 17,99. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm^{-1}): $\nu(N-H) = 3261$; $\nu(C-H)_{arom} = 3064$; 3006; $\nu(C-H)_{alif} = 2944$; 2856; 2777; $\nu(C=C) = 1592$; $\delta(N-H) = 1484$; $\nu(N=N) = 1215$; $\delta(C-H) = 761$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3,99$ (s, 3H); 6,83 – 6,89 (m, 1H); 7,24 – 7,31 (m, 1H); 7,41 (dd, $J = 8,22$; 1,57 Hz, 1H); 7,49 (dd, $J = 8,02$; 1,37 Hz, 1H); 10,42 (br. s., 1H).

HLOMe: vypočítané složení pro $C_8H_{11}N_3O_2$, $M_r = 181,20$; C: 53,03; H: 6,12; N: 23,19; experimentální data: C: 53,47; H: 6,53; N: 23,32. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm^{-1}): $\nu(N-H) = 3300$; $\nu(C-H)_{arom} = 3064$; 3051; 3005; $\nu(C-H)_{alif} = 2987$; 2946; 2837; $\nu(C=C) = 1600$; $\delta(N-H) = 1494$; $\nu(N=N) = 1217$; $\delta(C-H) = 777$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3,87$ (s, 3H); 3,96 (s, 3H); 6,84 – 6,89 (m, 1H); 6,90 – 6,98 (m, 2H); 7,33 – 7,37 (m, 1H); 10,26 (br. s., 1H).

HLOEt: vypočítané složení pro $C_9H_{13}N_3O_2$, $M_r = 195,23$; C: 55,37; H: 6,71; N: 21,52; experimentální data: C: 55,28; H: 6,68; N: 21,23. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm^{-1}): $\nu(N-H) = 3292$; $\nu(C-H)_{arom} = 3083$; 3023; $\nu(C-H)_{alif} = 2984$; 2934; 2882; $\nu(C=C) = 1599$; $\delta(N-H) = 1515$; $\nu(N=N) = 1219$; $\delta(C-H) = 741$. 1H NMR

(400 MHz, CDCl₃): δ = 1,45 (t, J = 7,04 Hz, 3H); 3,97 (s, 3H); 4,11 (q, J = 7,04 Hz, 2H); 6,83 – 6,90 (m, 1H); 6,90 – 7,00 (m, 2H); 7,31 – 7,44 (m, 1H); 10,30 (br. s., 1H).

HLOPh: vypočítané složení pro C₁₃H₁₃N₃O₂, M_r = 243,27; C: 64,19; H: 5,39; N: 17,27; experimentální data: C: 64,35; H: 5,34; N: 16,89. Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm⁻¹): ν (N – H) = 3273; ν (C – H)_{arom} = 3068; 3039; 3017; ν (C – H)_{alif} = 2950; ν (C = C) = 1608; δ (N – H) = 1489; ν (N = N) = 1217; δ (C – H) = 751. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,97 (s, 3H); 6,84 – 6,96 (m, 2H); 6,99 – 7,05 (m, 2H); 7,07 – 7,16 (m, 2H); 7,28 – 7,38 (m, 2H); 7,48 (dd, J = 8,22; 1,57 Hz, 1H); 10,34 (br. s., 1H).

HLSPH: Vybrané charakteristické vibrace (oblast 400 – 4000 cm⁻¹): ν (N – H) = 3251; ν (C – H)_{arom} = 3056; ν (C – H)_{alif} = 2948; ν (C = C) = 1589; δ (N – H) = 1476; ν (N = N) = 1217; δ (C – H) = 741. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,86 (s, 3H); 6,79 – 7,58 (m, 36H); 7,72 – 7,91 (m, 1H); 8,07 – 8,17 (m, 1H); 10,80 (s, 1H).

3.3 Syntéza a charakterizace komplexů

Byly připraveny, jak již dříve syntetizovány komplexní sloučeniny Co(II), tak i zcela nové. Ze série námi připravených komplexních sloučenin byla již známá pouze jedna struktura komplexu [Co(LCl)₂]. [81] U žádných však nebyly studovány magnetické vlastnosti. Sloučeniny [Co(L)₂] a [Co(LSPH)₂] se nepodařilo připravit. V případě [Co(L)₂] se jednalo o velmi nestabilní produkt, který ihned zoxidoval za vzniku [Co^{III}(L)₃] a [Co(LSPH)₂] se nepodařilo izolovat jako chemické individuum. Komplexní sloučeniny s Dy(III) se bohužel žádné připravit nepodařilo. Při syntézách se opět vycházelo z již publikovaných postupů (Schéma 2). [81], [83]

Při přípravě komplexů [Dy(LX)₃] se příslušný ligand (1,9 mmol) rozpustil v 20 ml CH₃OH a přidalo se 10 kapek triethylaminu jako báze. Jakmile methanol dosáhl varu, přidalo se odpovídající množství DyCl₃·6H₂O (0,6 mmol, 0,23 g). Směs byla pod refluxem 2 h. Čirý roztok se ponechal krystalizovat, bohužel však vzniklé krystaly odpovídaly svým složením ligandům. Byla snaha optimalizovat podmínky použitím jiného rozpouštědla (CH₃CH₂OH, CH₂Cl₂), báze (tributylamin, NaOH), zdroje Dy³⁺ iontů (dusičnan, oxid, octan) či poměru

Dy^{3+} : LX na 1:4 za vzniku $[\text{Dy}(\text{LX})_4]^-$. Bohužel v žádném případě nevznikl požadovaný komplex.

Při přípravě komplexů $[\text{Co}(\text{LX})_2]$ byl příslušný ligand (1,25 mmol) rozpuštěn ve 3 ml CH_2Cl_2 . Poté se po kapkách přidával $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 mmol, 0,155 g) rozpuštěný ve 3 ml CH_3OH . Celá reakce probíhala pod atmosférou dusíku. Vyloučil se červený prášek, který byl odsát na fritě a rekrystalizován v CH_2Cl_2 za vzniku červených krystalků.

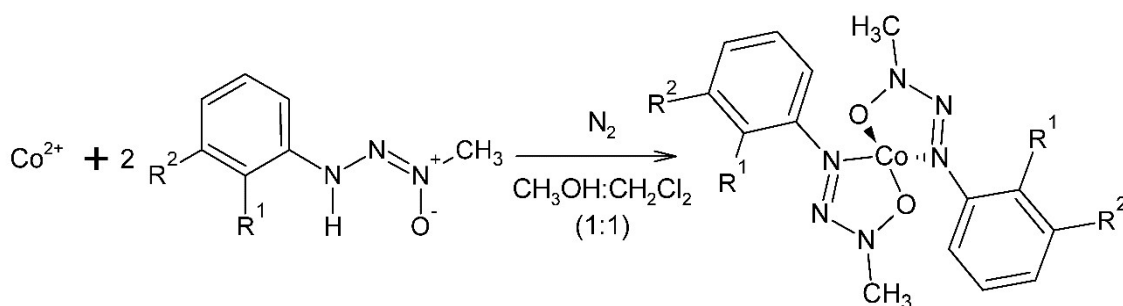


Schéma 2 – Příprava komplexů $[\text{Co}(\text{LX})_2]$.

Komplexy ve formě prášku byly charakterizovány pomocí elementární analýzy a infračervené spektroskopie, která prokázala navázání Co^{2+} iontu na ligand. Již dříve strukturně charakterizovaný komplex $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ byl potvrzen práškovou difrakcí. Prvkové složení z EA je udáváno procentech, srovnání FTIR spekter ligandů a komplexů a práškový záznam komplexu je $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ v části Přílohy.

$[\text{Co}(\text{L})_2]$: vypočítané složení pro $\text{CoC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$, $M_r = 359,26$; C: 46,81; H: 4,49; N: 23,39; experimentální data: C: 49,12; H: 4,79; N: 24,63. Tato data sedí pro komplex $[\text{Co}(\text{L})_3]$: C: 49,51; H: 4,75; N: 24,75.

$[\text{Co}(\text{LF})_2]$: vypočítané složení pro $\text{CoC}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{F}_2$, $M_r = 395,24$; C: 42,54; H: 3,57; N: 21,26; experimentální data: C: 42,29; H: 3,27; N: 21,44.

$[\text{Co}(\text{LCl})_2]$: vypočítané složení pro $\text{CoC}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 428,15$; C: 39,27; H: 3,30; N: 19,63; experimentální data: C: 38,89; H: 2,96; N: 19,25.

$[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$: vypočítané složení pro $\text{CoC}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$, $M_r = 497,04$; C: 33,83; H: 2,43; N: 16,91; experimentální data: C: 34,21; H: 2,10; N: 16,62.

[Co(LBr)₂]: vypočítané složení pro CoC₁₄H₁₄N₆O₂Br₂, *Mr* = 517,05; C: 32,52; H: 2,72; N: 16,25; experimentální data: C: 32,30; H: 2,29; N: 15,81.

[Co(LOMe)₂]: vypočítané složení pro CoC₁₆H₂₀N₆O₄, *Mr* = 419,31; C: 45,83; H: 4,81; N: 20,04; experimentální data: C: 45,50; H: 4,74; N: 19,65.

[Co(LOEt)₂]: vypočítané složení pro CoC₁₈H₂₄N₆O₄, *Mr* = 447,37; C: 48,33; H: 5,41; N: 18,79; experimentální data: C: 48,69; H: 5,73; N: 18,63.

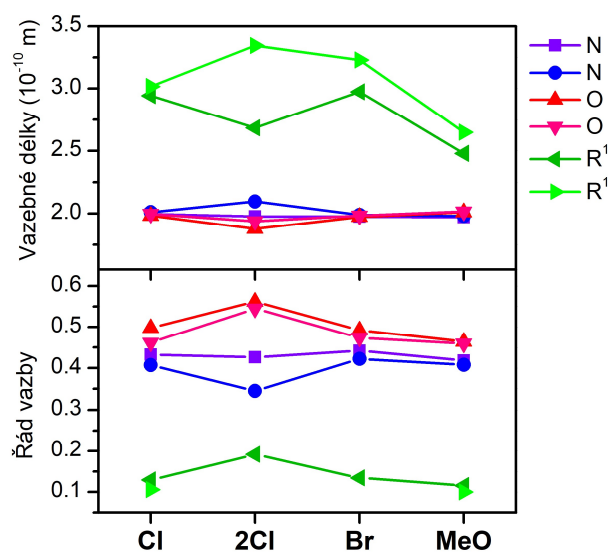
[Co(LOPh)₂]: vypočítané složení pro CoC₂₆H₂₄N₆O₄, *Mr* = 565,89; C: 56,67; H: 4,77; N: 14,85; experimentální data: C: 56,35; H: 4,38; N: 15,06.

4 Diskuze

4.1 Diskuze krystalových struktur

Pomocí rentgenové analýzy byly stanoveny struktury komplexů $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$, $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$. Výsledky nejsou finální pro publikace, avšak pro tyto účely jsou dostačující. Bude zde však diskutována i krystalová struktura již publikovaného komplexu $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$. Tabulka s krystalografickými daty je v Příloze.

Koordinační sféra byla zkoumána za použití metody DFT s funkciónem CAM-B3LYP a báze cc-pVTZ aplikované na molekulové geometrie získané ze strukturní analýzy. Teoretickým výpočtem byl také stanoven řád vazby (Obrázek 31). Pro komplexy $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ se jedná o koordinaci 4+2, pro $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$ 4+1.



Obrázek 31 – Vazebné délky v komplexech (nahore) a řád vazby (dole).

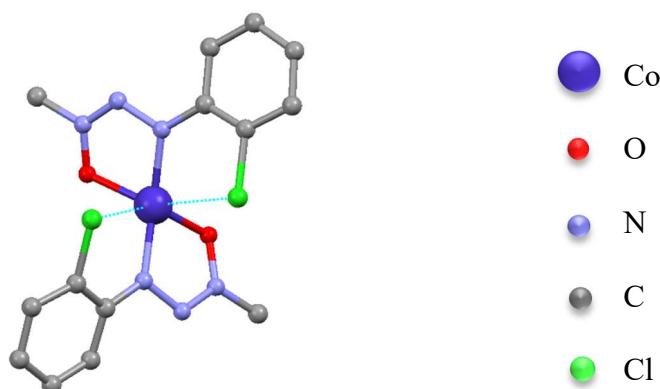
Vazebné délky Co – R¹ jsou hraniční, záleží tedy na vybraném programu pro zobrazování struktur, jaké má nastavení vazebné délky pro vytvoření vazby. Tyto hodnoty vazebných délek se můžou program od programu lišit. Proto byl pomocí programu SHAPE stanoven nejpravděpodobnější tvar koordinačního polyedru pro koordinační čísla 4 – 6, které budou diskutovány dále. Výsledky shrnuje Tabulka 7:

Komplex	KČ = 4 (odchylka)	KČ = 5 (odchylka)	KČ = 6 (odchylka)
[Co(LCl) ₂]	houpačka (4,859)	čtverc. pyramida (5,213)	oktaedr (5,919)
[Co(LCl ₂) ₂]	houpačka (6,629)	čtverc. pyramida (5,939)	oktaedr (7,899)
[Co(LBr) ₂]	houpačka (5,314)	čtverc. pyramida (6,363)	oktaedr (6,640)
[Co(LOMe) ₂]	houpačka (5,695)	čtverc. pyramida (6,008)	oktaedr (6,817)

Tabulka 7 – Nejpravděpodobnější tvar koordinačního polyedru za použití programu SHAPE.

4.1.1 Struktura [Co(LCl)₂]

Vazby centrální kov a kyslíky jsou téměř identické (1,998 Å a 1,985 Å), totéž platí pro vazby centrálního kovu s dusíky (2,011 Å a 1,998 Å). Vzdálenosti centrálního kovu a chlorů jsou poměrně hraniční s koordinační vazbou (2,943 Å a 3,016 Å) (Obrázek 32).



Obrázek 32 – Struktura komplexu [Co(LCl)₂]. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku.

Uvažujeme-li koordinační číslo 4, pak úhly N₁ – Co – N₂ (153,01°), O₁ – Co – O₂ (122,59°), N₁ – Co – O₁ (80,59°) a N₂ – Co – O₂ (78,35°) neodpovídají ideálnímu tvaru houpačky, pro kterou by úhly měly být 180°, 120° a 90°. Za zmínku jistě stojí i úhel φ, což je úhel mezi rovinami ligandů a pro ideální tetraedr by měl mít hodnotu 90°, v tomto případě však má pouhých 70,8°. Zda se jedná o tetraedr, tvar houpačky nebo planární čtverec je možné zjistit pomocí parametru τ₄:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}, \quad (26)$$

kde α a β jsou 2 největší úhly v polyedru a θ je úhel tetraedru ($109,5^\circ$). Pro tetraedr parametr τ_4 odpovídá 1, pro geometrii houpačky 0,43 a pro čtverec 0. [86] Hodnota pro komplex $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ je 0,60, což se blíží geometrii houpačky.

Pro koordinaci 4+1 zahrneme do koordinační sféry atom chloru s kratší vazebnou vzdáleností (2,943 Å). Program SHAPE stanovil nejpravděpodobnější tvar koordinačního polyedru čtvercovou pyramidu. To lze ověřit výpočtem Addisonova parametru τ ($\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$), který vyšel 0,14 (pro $\alpha = 153,01^\circ$ a $\beta = 144,91^\circ$), což odpovídá čtvercové pyramidě.

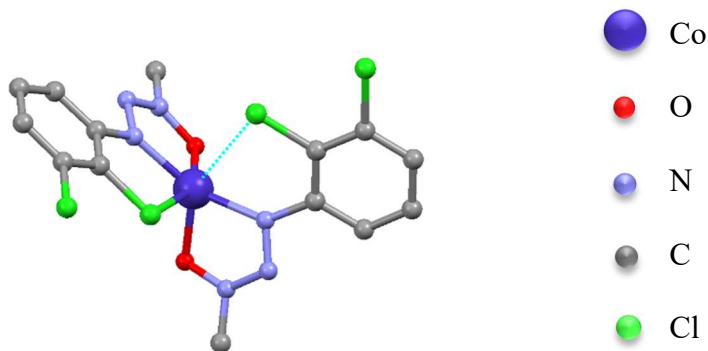
V případě, že usuzujeme koordinaci 4+2 z DFT výpočtů, pak tvarem koordinačního polyedru by měl být oktaedr. Protože již z výše uvedených hodnot úhlů vidíme, že se nemůže jednat o ideální tvar oktaedru, lze spočítat míru deformace pomocí parametru Σ , který bere v úvahu odlišnost 12-ti cis-úhlů L – M – L (α_i) od 90° : [87]

$$\Sigma = (\sum_i |\alpha_i - 90|) / 12 \quad (27)$$

Míra deformace je $202,45^\circ$, což je vysoká hodnota.

4.1.2 Struktura [Co(LCl₂)₂]

V případě této komplexní sloučeniny je možné zaznamenat odchylky ve vazebných délkách oproti předchozí sloučenině. Vazby centrální kov – kyslík a dusík jednoho ligandu jsou kratší (1,878 Å, 1,980 Å) než tytéž vazby s druhým ligandem (1,940 Å, 2,096 Å). Vzdálenosti mezi kobaltem a chlory v *ortho* poloze se taktéž liší (2,684 Å, 3,344 Å). Úhel φ je větší a má hodnotu 80,9° (Obrázek 33).



Obrázek 33 – Struktura komplexu [Co(LCl₂)₂]. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku.

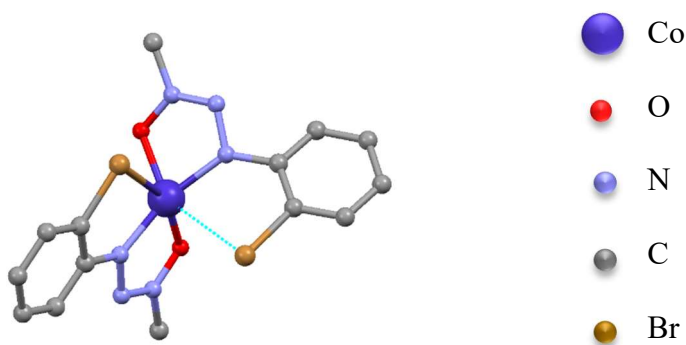
Pokud předpokládáme koordinační číslo 4, úhly N₁ – Co – N₂ (140,96°), O₁ – Co – O₂ (101,06°), N₁ – Co – O₁ (84,66°) a N₂ – Co – O₂ (79,87°) neodpovídají ideálnímu tvaru houpáčky. Parametr $\tau_4 = 0,84$, což se nejvíce blíží tvaru tetraedru. Odchylka z programu SHAPE pro tento tvar polyedru však vyšla větší, a to 7,014.

V případě koordinace 4+1 Addisonův parametr $\tau = 0,18$ (pro $\alpha = 151,64^\circ$ a $\beta = 140,96^\circ$), což odpovídá čtvercové pyramidě. Stejný tvar koordinačního polyedru byl predikován programem SHAPE.

Zahrneme-li do koordinační sféry i druhý atom chloru v *ortho* poloze, pak bychom se měli dostat ke tvaru koordinačního polyedru oktaedru. Parametr deformace $\Sigma = 192,73^\circ$.

4.1.3 Struktura [Co(LBr)₂]

Vazebné délky centrálního atomu a kyslíků jsou téměř totožné (1,985 Å, 1,974 Å) ostatně jako vazby s dusíky (1,976 Å, 1,990 Å). Vzdálenosti kobalt – brom se liší (2,975 Å, 3,229 Å). Úhel φ odpovídá hodnotě 84,4° (Obrázek 34).



Obrázek 34 – Struktura komplexu [Co(LBr)₂]. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku.

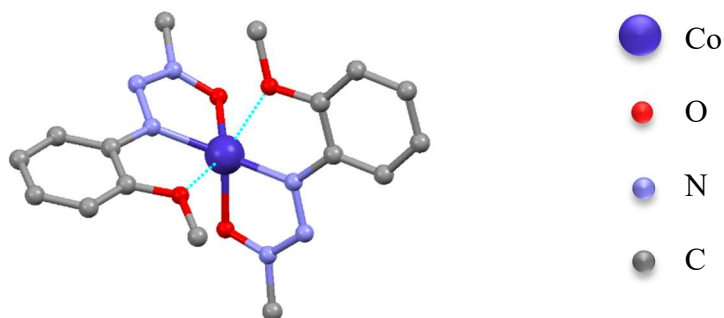
Pro koordinační číslo 4, předpokládáme tvar houpačky. Úhly N₁ – Co – N₂ (149,02°), O₁ – Co – O₂ (114,73°), N₁ – Co – O₁ (79,63°) a N₂ – Co – O₂ (79,33°), tudíž o ideální tvar koordinačního polyedru se rozhodně nejedná. Parametr $\tau_4 = 0,21$, což je přesně na pomezí tvaru čtverce a houpačky. Pro tvar čtverce však byla programem SHAPE vypočítána velká odchylka – 20,518.

Zahrneme-li do koordinace jeden atom bromu (blíže atomu kobaltu), tvarem koordinačního polyedru by se mělo jednat o čtvercovou pyramidu. Addisonův parametr $\tau = 0,09$ (pro $\alpha = 154,71^\circ$ a $\beta = 149,02^\circ$), což také odpovídá čtvercové pyramidě.

Přidáme-li do koordinační sféry i druhý atom bromu, pak bychom se měli blížit tvaru oktaedru. Deformace má opět vysokou hodnotu $\Sigma = 163,46^\circ$.

4.1.4 Struktura [Co(LOMe)₂]

Opět i v tomto případě jsou vazby velmi podobné. Vazby centrální kov a kyslíky (2,017 Å, 2,012 Å) jsou nepatrně delší než vazby s dusíky (1,982 Å, 1,973 Å). Vzdálenosti centrálního kovu a kyslíků methoxy skupiny jsou podstatně delší (2,649 Å, 2,479 Å) (Obrázek 35).



Obrázek 35 – Struktura komplexu [Co(LOMe)₂]. Pro přehlednost nejsou uvedeny atomy vodíku.

Pokud uvažujeme koordinaci 4, pak úhly N₁ – Co – N₂ (150,50°), O₁ – Co – O₂ (114,14°), N₁ – Co – O₁ (78,22°) a N₂ – Co – O₂ (78,03°) neodpovídají ideálnímu tvaru houpačky. Úhel φ je 81,8°. Parametr $\tau_4 = 0,68$, což je na pomezí tvaru tetraedru a houpačky. Odchylka pro tvar tetraedru však byla vyšší – 8,122.

V případě koordinace 4+1, kdy do koordinační sféry zahrneme kyslík methoxy skupiny s kratší vazebnou vzdáleností (2,479 Å), je dle výpočtu v programu SHAPE nejpravděpodobnější tvar čtvercové pyramidy. Addisonův parametr $\tau = 0,05$ (pro $\alpha = 150,50^\circ$ a $\beta = 147,82^\circ$), což také odpovídá čtvercové pyramidě.

Koordinace 4+2 by nejpravděpodobněji odpovídala oktaedru. Parametr deformace Σ má však vysokou hodnotu, a to 277,42°.

4.2 Diskuze magnetických vlastností

4.2.1 Statické magnetické vlastnosti

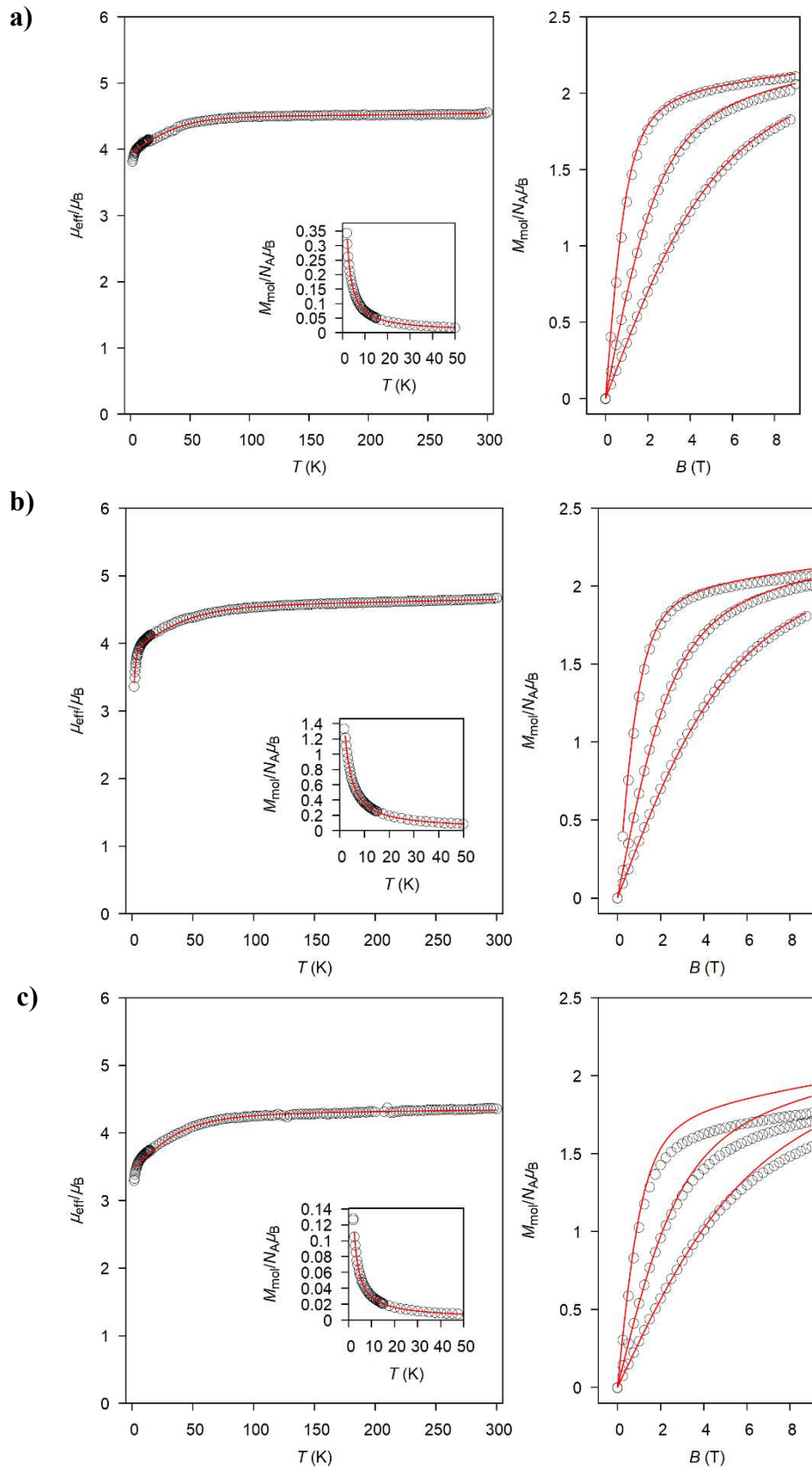
Ve statickém poli (H_{DC}) byly změřeny magnetické vlastnosti komplexů $[\text{Co}(\text{LF})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$. Měřila se závislost efektivního magnetického momentu (μ_{eff}) na teplotě ($B = 0,2 - 1,0$ T; $T = 1,9 - 300$ K) a na intenzitě magnetického pole ($B = 0 - 9$ T; $T = 2; 5; 10$ K). Z naměřených dat byla získána molární susceptibilita (χ_{mol}), jejíž hodnoty byly korigovány o diamagnetický příspěvek (χ_{dia}). Pomocí spinového hamiltoniánu pro štěpení v nulovém poli \hat{H}_{ZFS} byl stanoven parametr D a hodnoty g -faktorů (g_z a g_{xy}). (Tabulka 8).

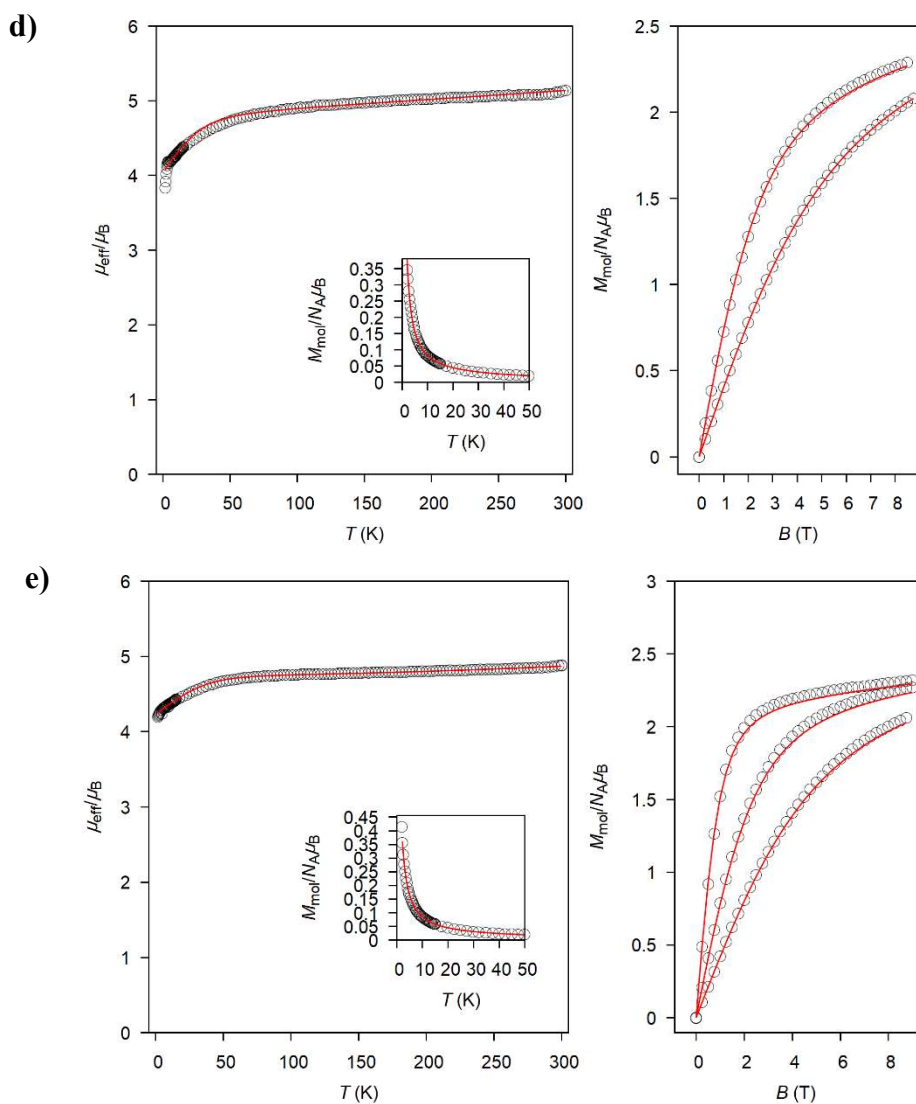
$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}_a$$

	D [cm^{-1}]	g_{xy}	g_z
$[\text{Co}(\text{LF})_2]$	-51,4	2,02	2,63
$[\text{Co}(\text{LCl})_2]$	-57,7	2,11	2,61
$[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$	-43,0	2,17	2,30
$[\text{Co}(\text{LBr})_2]$	-30,4	2,29	2,70
$[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$	-45,5	2,01	2,83

Tabulka 8 – Výsledky DC dat.

V grafu teplotní závislosti efektivního magnetického momentu je možné pozorovat pokles hodnoty efektivního magnetického momentu v oblasti nízkých teplot (Obrázek 36). Důvodem může být štěpení v nulovém poli nebo antiferomagnetická interakce mezi molekulami. V tomto případě se jedná o štěpení v nulovém poli, protože sloučeniny nevykazují významné mezimolekulové interakce, které by mohly zprostředkovat antiferomagnetickou interakci. Hodnoty parametru g jsou vyšší než u volného elektronu (2,0023), což je způsobeno spin-orbitální interakcí.



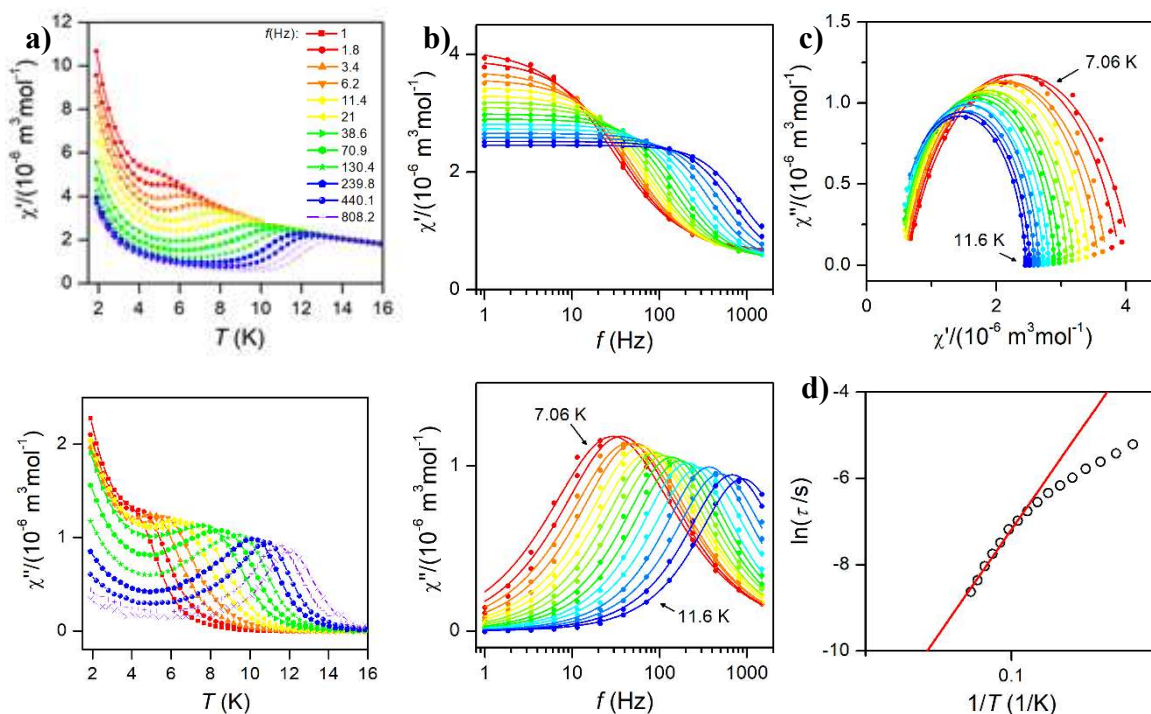


Obrázek 36 – Teplotní závislost efektivního magnetického momentu a molární magnetizace (vlevo) a pólová závislost molární magnetizace (vpravo). Červená čára znázorňuje proložení fitem na ZFS. **a)** $[\text{Co}(\text{LF})_2]$, **b)** $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, **c)** $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$, **d)** $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ a **e)** $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$.

4.2.2 Dynamické magnetické vlastnosti

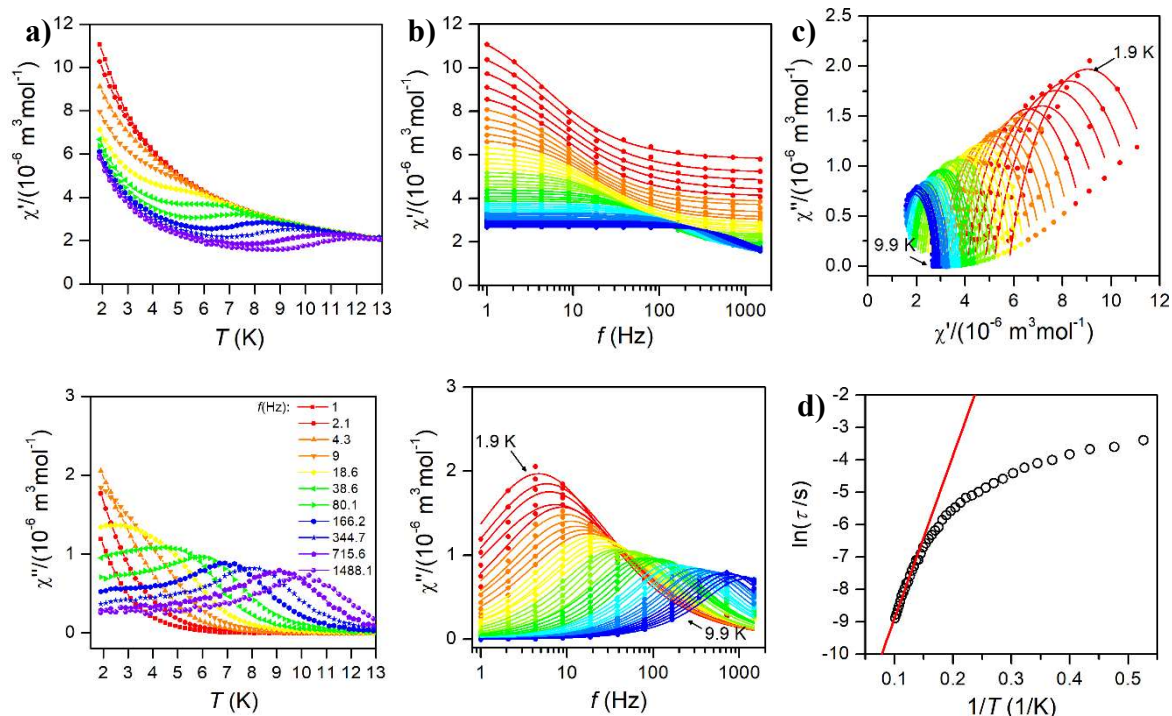
Byla naměřena teplotní závislost reálné (χ') a imaginární (χ'') složky susceptibility pro komplexy $[\text{Co}(\text{LF})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$, $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ a $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ v nulovém ($B_{\text{DC}} = 0$ T) nebo nenulovém ($B_{\text{DC}} = 0,1$ T) statickém magnetickém poli. Pomalou relaxaci magnetizace je možné pozorovat z grafu teplotní závislosti susceptibility jako zpoždění χ'' za χ' . U jednoiontových magnetů lze tuto závislost převést na frekvenční, která může být vyjádřena jako závislost χ'' na χ' (Argandův diagram). Z teplotní závislosti relaxačního času ($\ln \tau$ na $1/T$) proložené přímkou lze vypočítat hodnota energetické bariéry U_{eff} .

Pro sloučeninu $[\text{Co}(\text{LF})_2]$ byla data změřena v nulovém statickém magnetickém poli. Na grafu teplotní závislosti je vidět náběh na druhé maximum, což naznačuje další relaxační děj, což by vyžadovalo komplexnější analýzu. Proto byla frekvenční závislost susceptibilit analyzována pouze v rozsahu teplot 7,06 až 11,6 K (Obrázek 37). Hodnota U_{eff} byla vypočítána na 97 K. Jedná se tedy o jednoiontový magnet v nulovém poli.



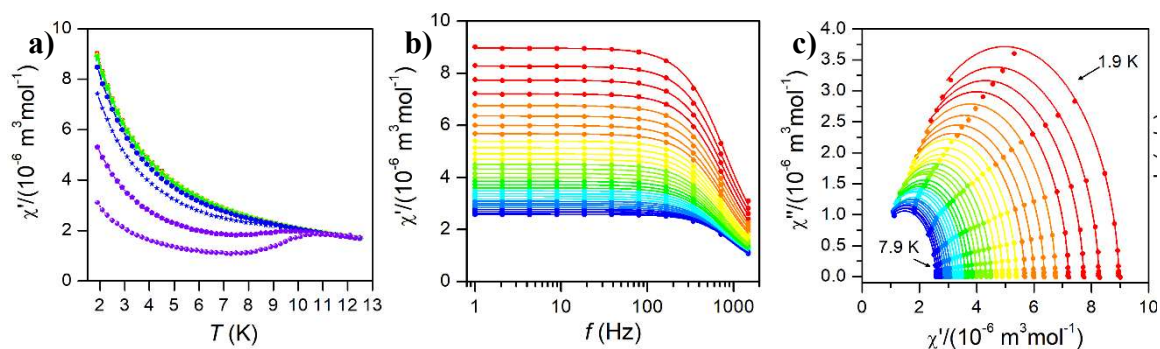
Obrázek 37 – AC data pro $[\text{Co}(\text{LF})_2]$. **a)** Teplotní závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibility, **b)** frekvenční závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibility, **c)** Argandův diagram, **d)** teplotní závislost relaxačních časů.

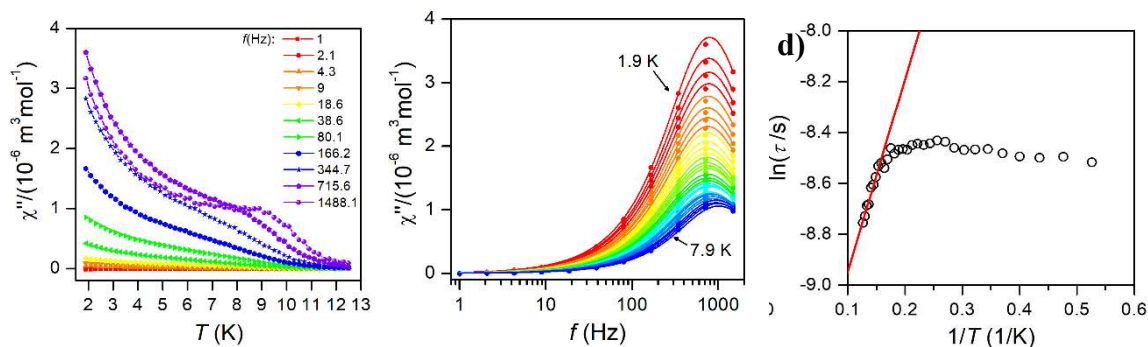
Pro $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$ byla data měřena v poli $B_{\text{DC}} = 0,1$ T. Frekvenční závislost susceptibilit byla v rozsahu teplot $1,9 - 9,9$ K (Obrázek 38). Hodnota U_{eff} byla vypočítána na $50,3$ K. Protože data byla naměřena v nenulovém magnetickém poli, jedná se o pole indukovaný jednoiontový magnet.



Obrázek 38 – AC data pro $[\text{Co}(\text{LCl})_2]$. **a)** Teplotní závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptivity, **b)** frekvenční závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptivity, **c)** Argandův diagram, **d)** teplotní závislost relaxačních časů.

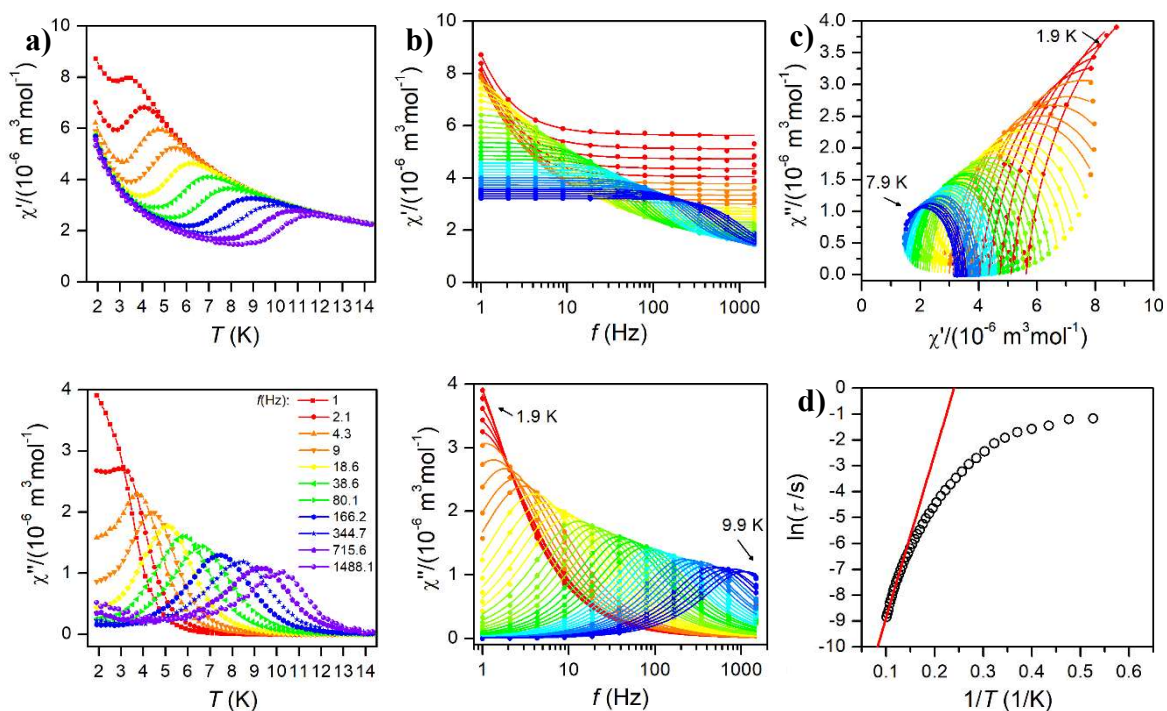
Pro komplex $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$ byla data naměřena opět v nulovém magnetickém poli. Teplotní rozsah dat frekvenčně závislých susceptibilit byl $1,9 - 7,9$ K (Obrázek 39). Hodnota U_{eff} byla vypočítána na pouhých $7,6$ K. Jedná se o jednoiontový magnet vykazující pomalou relaxaci magnetizace v nulovém poli.





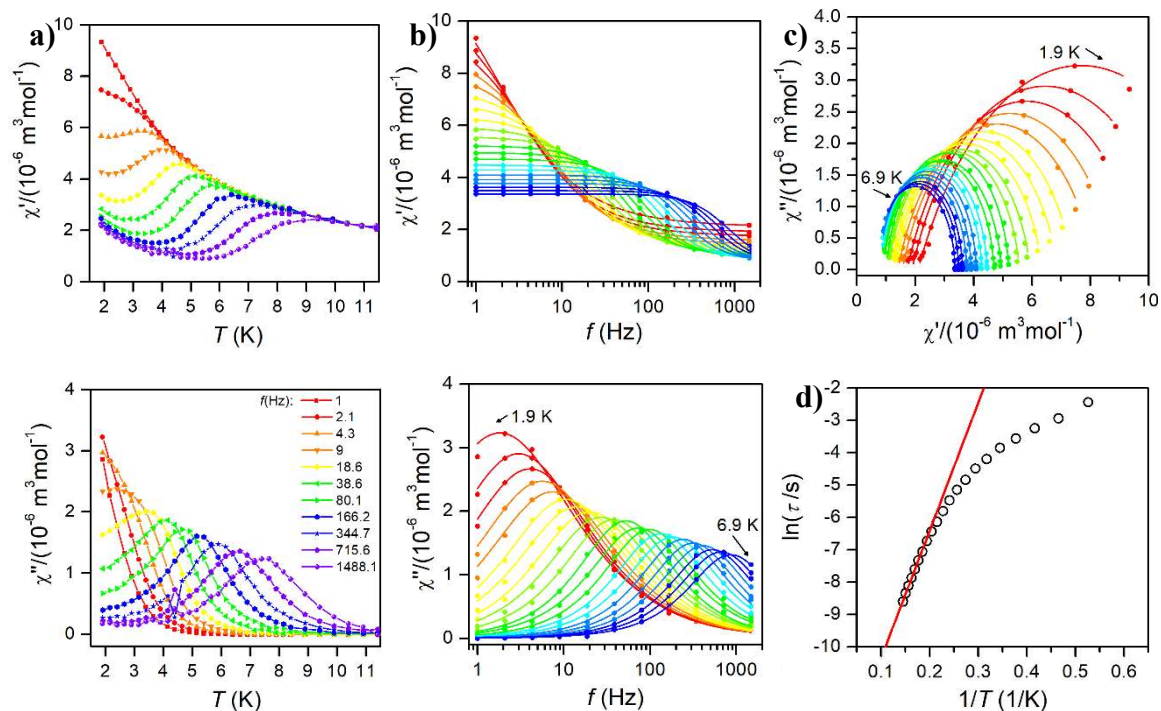
Obrázek 39 – AC data pro $[\text{Co}(\text{LCl}_2)_2]$. **a)** Teplotní závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **b)** frekvenční závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **c)** Argandův diagram, **d)** teplotní závislost relaxačních časů.

Pro sloučeninu $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$ byla data změřena v poli $B_{\text{DC}} = 0,1$ T. Frekvenčně závislé hodnoty susceptibilit byly vyneseny pro teplotní rozsah 1,9 – 7,9 K (Obrázek 40). Hodnota U_{eff} byla stanovena na 63 K. Jedná se tedy o palem indukovaný jednoiontový magnet.



Obrázek 40 – AC data pro $[\text{Co}(\text{LBr})_2]$. **a)** Teplotní závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **b)** frekvenční závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **c)** Argandův diagram, **d)** teplotní závislost relaxačních časů.

Pro $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$ byla data změřena v poli $B_{\text{DC}} = 0,1 \text{ T}$. Frekvenční závislost susceptibilit byla v rozsahu teplot $1,9 - 6,9 \text{ K}$ (Obrázek 41). Hodnota U_{eff} byla vypočítána na $39,5 \text{ K}$. I v tomto případě se jedná o pole indukovaný jednoiontový magnet.



Obrázek 41 – AC data pro $[\text{Co}(\text{LOMe})_2]$. **a)** Teplotní závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **b)** frekvenční závislost reálné (nahore) a imaginární (dole) složky susceptibilit, **c)** Argandův diagram, **d)** teplotní závislost relaxačních časů.

5 Závěr

Byla připravena série 9-ti ligandů obsahující triazén-1-oxid, přičemž 3 z nich (HLCI₂, HLOPh a HLSPh) dosud připraveny nebyly. Ligandy byly charakterizovány pomocí elementární analýzy, infračervené spektroskopie a nukleární magnetické rezonance. S těmito ligandy byla snaha připravit komplexy s Dy(III) a Co(II). S Dy(III) se navzdory variaci reakčních podmínek nepodařilo připravit žádný komplex. S Co(II) se podařilo připravit a izolovat komplexní sloučeniny se všemi ligandy vyjma HL a HLSPh.

Komplexy [Co(LF)₂], [Co(LCl)₂], [Co(LCl₂)₂], [Co(LBr)₂], [Co(LOMe)₂], [Co(LOEt)₂] a [Co(LOPh)₂] byly charakterizovány pomocí elementární analýzy a byla srovnána infračervená spektra se spektry ligandů. Komplex [Co(LCl)₂], jehož struktura byla již dříve stanovena, byl potvrzen také pomocí práškové difrakce. U sloučenin [Co(LCl₂)₂], [Co(LBr)₂] a [Co(LOMe)₂] se podařilo vypěstovat krystaly a vyřešit strukturu.

Magnetická měření (DC a AC) byla provedena pro [Co(LF)₂], [Co(LCl)₂], [Co(LCl₂)₂], [Co(LBr)₂] a [Co(LOMe)₂]. Ve všech případech se jedná o jednoiontové magnety, [Co(LF)₂] a [Co(LCl₂)₂] jsou dokonce jednoiontové magnety v nulovém magnetickém poli. Nejlepší výsledky ukazovaly na komplex [Co(LF)₂], pro který vyšla i velmi vysoká efektivní bariéra $U_{\text{eff}} = 97$ K. Všechny výsledky jsou shrnuty v Tabulce 9.

Komplex	[Co(LCl) ₂]	[Co(LCl ₂) ₂]	[Co(LBr) ₂]	[Co(LOMe) ₂]	[Co(LF) ₂]
Struktura	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Koordinační sféra	4+2	4+1	4+1	4+2	
DC data – exp. [D] = cm ⁻¹	D = -57,7 $g_{xy} = 2,11$ $g_z = 2,61$	D = -43,0 $g_{xy} = 2,17$ $g_z = 2,30$	D = -30,4 $g_{xy} = 2,70$ $g_z = 2,29$	D = -45,5 $g_{xy} = 2,01$ $g_z = 2,83$	D = -51,4 $g_{xy} = 2,02$ $g_z = 2,63$
AC susceptibilita	$B_{\text{dc}} = 0,1\text{T}$ $U_{\text{eff}} = 50,3$ K	$B_{\text{dc}} = 0,0\text{T}$ $U_{\text{eff}} = 7,6$ K	$B_{\text{dc}} = 0,1\text{T}$ $U_{\text{eff}} = 63$ K	$B_{\text{dc}} = 0,1\text{T}$ $U_{\text{eff}} = 39,5$ K	$B_{\text{dc}} = 0,0\text{T}$ $U_{\text{eff}} = 97$ K

Tabulka 9 – Výsledky magnetických měření.

6 Seznam použité literatury

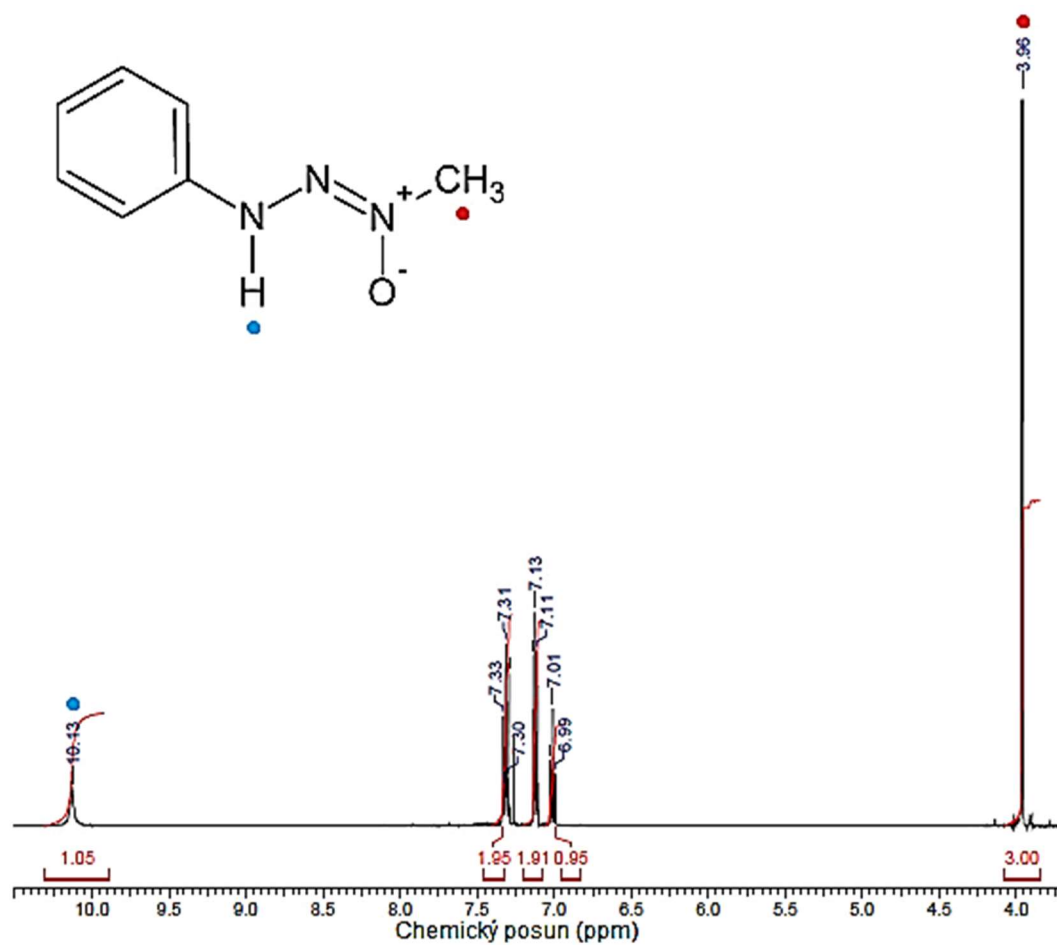
- [1] É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker. Magnetism: Materials and Applications. 1. vyd. New York: Springer. 2005.
- [2] B. Sedlák, I. Štoll. Elektřina a magnetismus. 3. vyd. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2012.
- [3] E. M. Purcell, D. J. Morin. Electricity and Magnetism. 3. vyd. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [4] P.W. Selwood. Magnetochemistry. 2. vyd. New York: Interscience, 1956.
- [5] D. J. Craik. Magnetism: principles and applications. 1.vyd. New York: Wiley, 1995.
- [6] A. Weiss, H. Witte. Magnetochemie. Weinheim: VCH, 1973.
- [7] B. N. Figgis et al. Magnetochemistry. Part I. Introduction and Apparatus. J. Chem. Soc. 1959, 0, 331-337.
- [8] R. Boča. Theoretical Foundations of Molecular Magnetism. 1. vyd. Amsterdam: Elsevier. 1999.
- [9] R. Boča. Magnetické a elektrické vlastnosti látok. 1. vyd. Bratislava: STU, 2010.
- [10] J. S. Miller, M. Drillon. Magnetism: molecules to materials. 1. vyd. New York: Wiley-VCH, 2005.
- [11] J. M. D. Coey. Magnetism and Magnetic Materials. 1.vyd. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [12] A. Hervault et al. Nanoscale. 2014, 6, 11553-11573.
- [13] H. Leuken. Magnetochemie. 1.vyd. Stuttgart: Teubner, 1999.
- [14] R. L. Carlin. Magnetochemistry. 1. vyd. Berlin: Springer. 1986.
- [15] L. Duò, M. Finazzi, F. Ciccacci. Magnetic Properties of Antiferromagnetic Oxide Materials: surfaces, interfaces and thin films. 1. vyd. Weinheim:Wiley-VCH. 2010.
- [16] L. Lanotte, F. Lucari, L. Pareti. Magnetic Properties of Matter. Singapore: World Scientific Publishing. 1996.
- [17] É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker. Magnetism. 1. vyd. New York: Springer Science+Business Media. 2005.
- [18] D. C. Dash. Analytical Chemistry. New Delhi: PHI Learning, 2011.

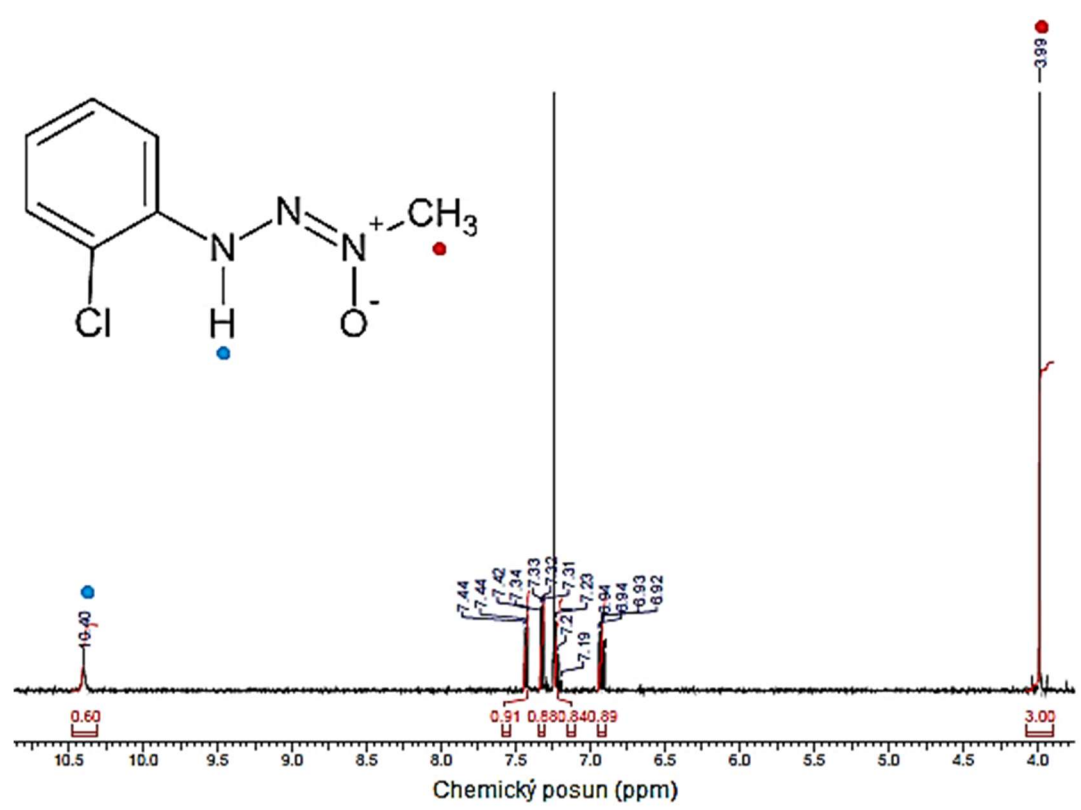
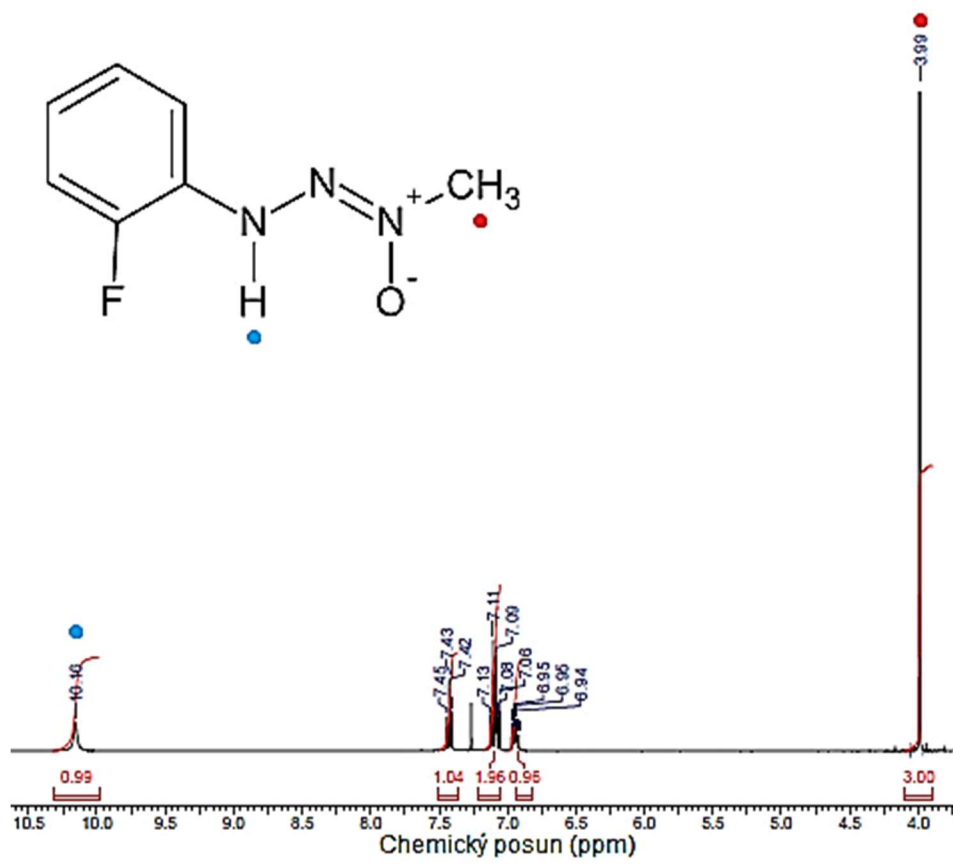
- [19] A. Schweiger. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford University Press, 2001.
- [20] I. Nemeč et al. *Materials*. 2017, 10, 249-263.
- [21] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt. *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*. 1. vyd. New York: Springer. 1977.
- [22] R. Boča. *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, 248, 757–815.
- [23] R. A. Layfield et al. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Weinheim: Wiley-VCH. 2015.
- [24] J. Tang, P. Zhang. *Lanthanide Single Molecule Magnets*. Berlin: Springer, 2015.
- [25] L. Ungur et al. *Inorg. Chem*. 2016, 55, 10043-10056.
- [26] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- [27] R. Sessoli et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*. 1993, 365, 141-143.
- [28] Jens Kortus: Research. Dostupné z: <http://www.physik.tu-freiberg.de/~kortus/kortus-research.html>.
- [29] G. Aromí, E. Brechin. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*. Berlin: Springer, 2006.
- [30] R. Sessoli. *Nature Chemistry*. 2010, 2, 346-347.
- [31] J. Villain et al. *Euro. phys. Lett*. 1994, 27, 159.
- [32] J. M. Frost et al. *Chem. Sci*. 2016, 7, 2470-2491.
- [33] Z. Fu. *Spin Correlations and Excitations in Spin-frustrated Molecular and Molecule-based Magnets*. Jülich: Forschungszentrum Jülich. 2012.
- [34] L. Thomas et al. *Nature*. 1996, 383, 145-147.
- [35] C. Benelli, D. Gatteschi. *Introduction to Molecular magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*. Weinheim: Wiley. 2015.
- [36] J. D. Rinehart et al. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci*. 2011, 2, 2078-2085.
- [37] C. Benelli et al. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals. *Chem. Rev*. 2002, 102, 2369-2388.
- [38] J. A. Mydosh. *J. Magn. Magn. Mater*. 1996, 157-158, 606-610.

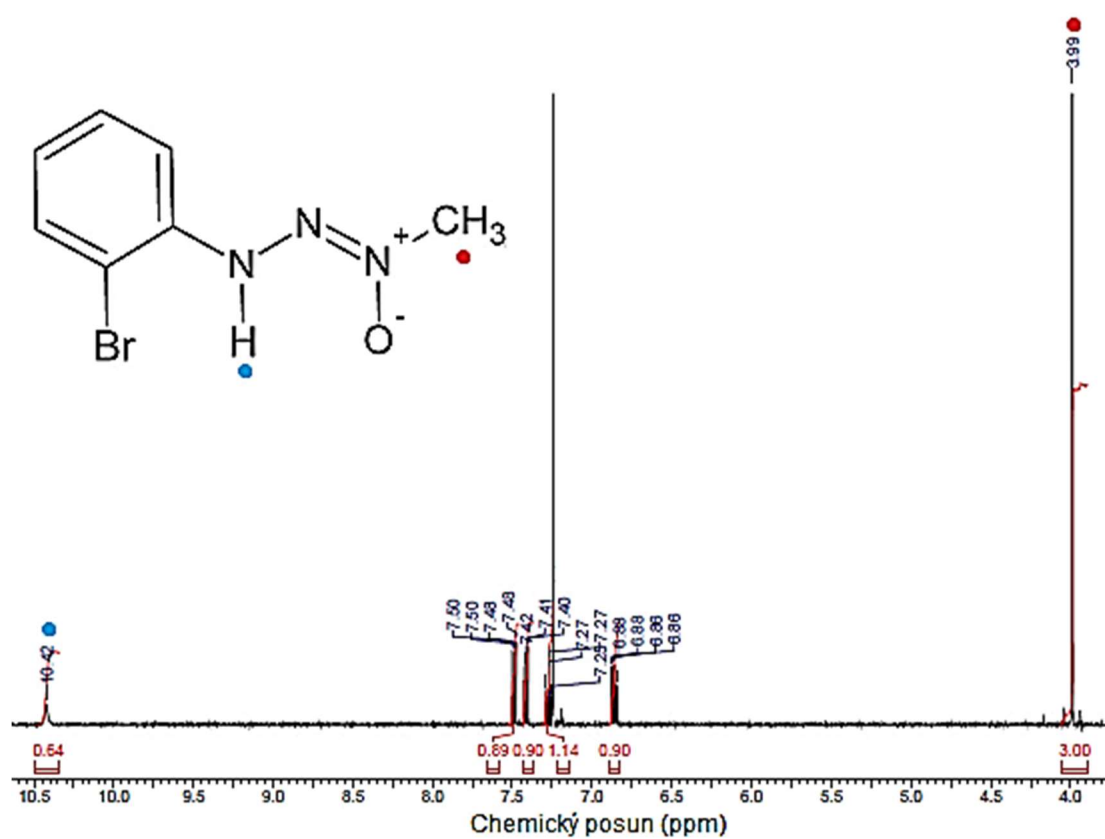
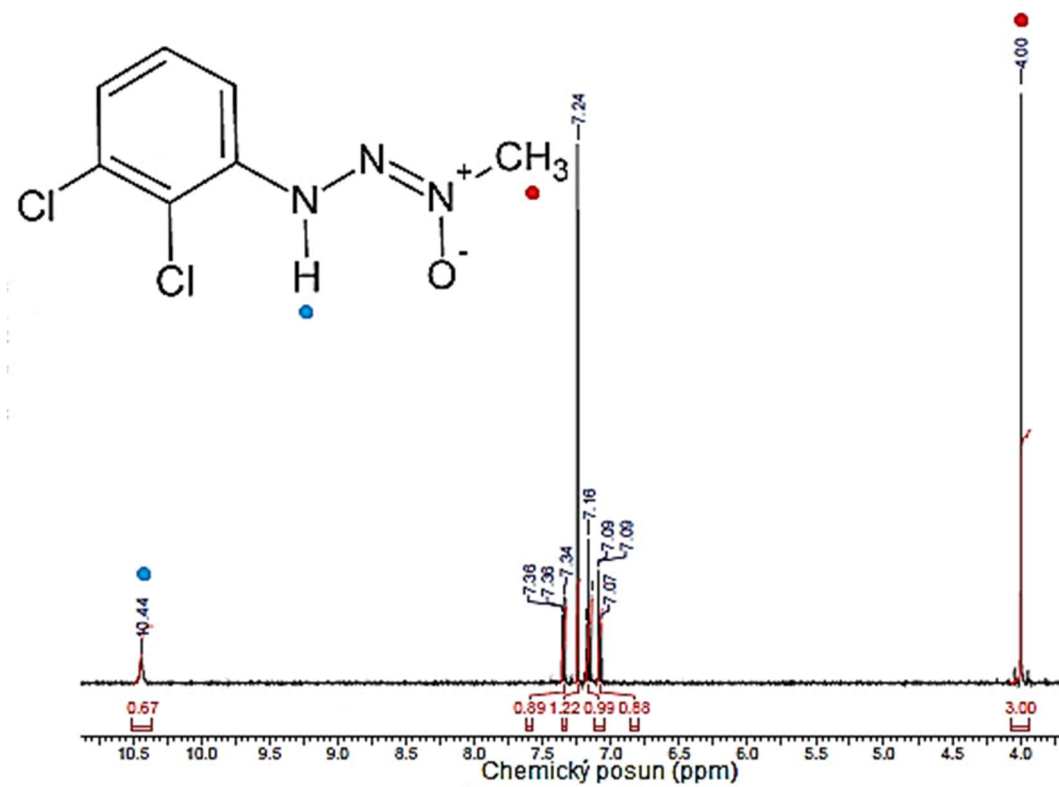
- [39] A. G. Berndt et al. *Phys. Rev. B.* 1995, 52, 10160.
- [40] R. Herchel, J. Tuček, Z. Trávníček. *Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice.* Olomouc, 2009.
- [41] M. Murrie. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1986-1995.
- [42] A. K. Bar et al. *Coordination Chemistry Reviews.* 2016, 308, 346-380.
- [43] M. A. García-Monforte et al. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 12384-12395.
- [44] M. Zadrozny et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20732-20734.
- [45] J. M. Zadrozny et al. *Polyhedron* 2013, 64, 209-217.
- [46] M. S. Fataftah et al. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 10716-10721.
- [47] E. Carl et al. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 10109-10115.
- [48] S. Sottini et al. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 9537-9548.
- [49] Y. Rechkemmer et al. *Nature.* 2016, 7, 10467-10475.
- [50] R. Ruamps et al. *Chem. Sci.* 2014, 5, 3418-3424.
- [51] Y.-Y. Zhu et al. *Chem. Sci.* 2013, 4, 1802-1806.
- [52] S. Gomez-Coca et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 7010-7018.
- [53] T. Jurca et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15814-15817.
- [54] I. Nemeč et al. *Synthetic Metals.* 2016, 215, 158-163.
- [55] F. Shao et al. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 1104-1111.
- [56] D. Valigura et al. *Dalton Trans.* 2017, 46, 10950-10956.
- [57] L. Váhovská et al. *Dalton Trans.* 2018, 47, 1498-1513.
- [58] P. Zhang et al. *Coordination Chemistry Reviews.* 203, 257, 1728-1763.
- [59] F.-S. Guo et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 11445-11449.
- [60] Y.-S. Ding et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 16071 –16074.
- [61] M. Gregson et al. *Chem. Sci.* 2016, 7, 155–165.
- [62] Y.-C. Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2829–2837.
- [63] S. K. Gupta et al. *Chem. Sci.* 2016, 7, 5181–5191.
- [64] J. Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 5441-5450.
- [65] N. F. Chilton et al. *Chem. Sci.* 2013, 4, 1719-1730.
- [66] G.-J. Chen et al. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 2484-2487.

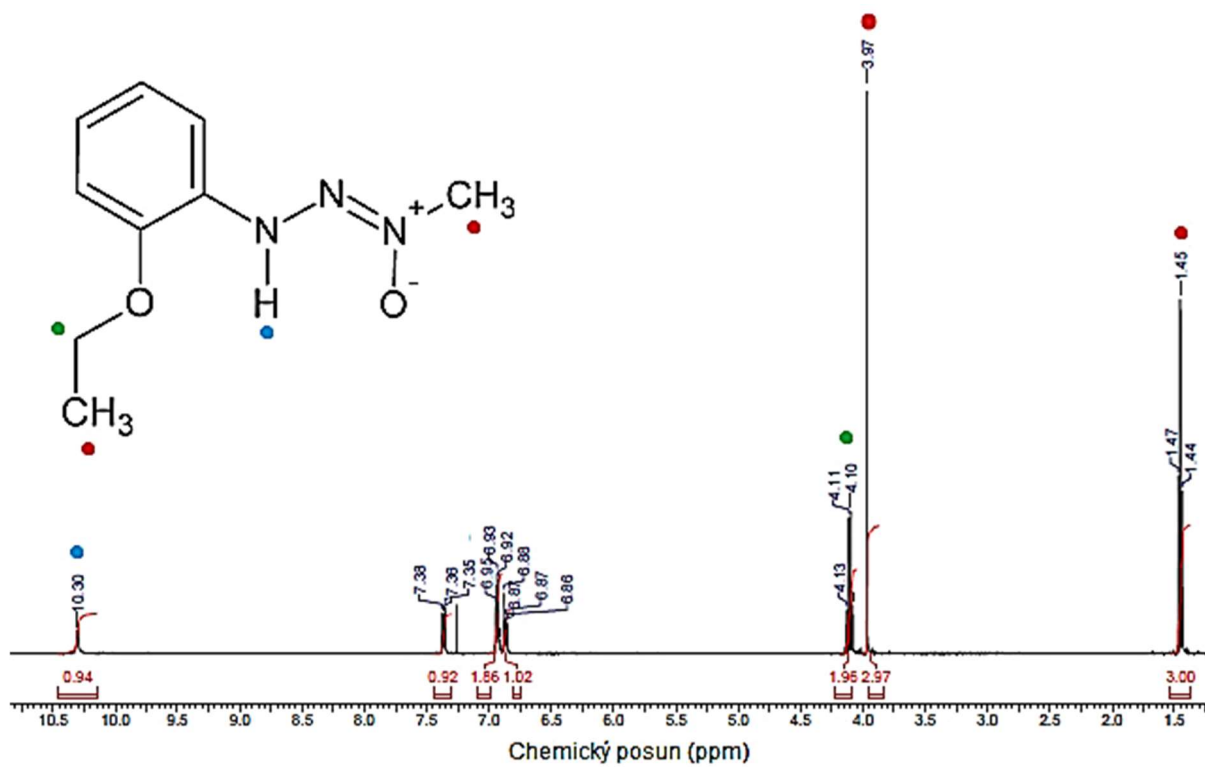
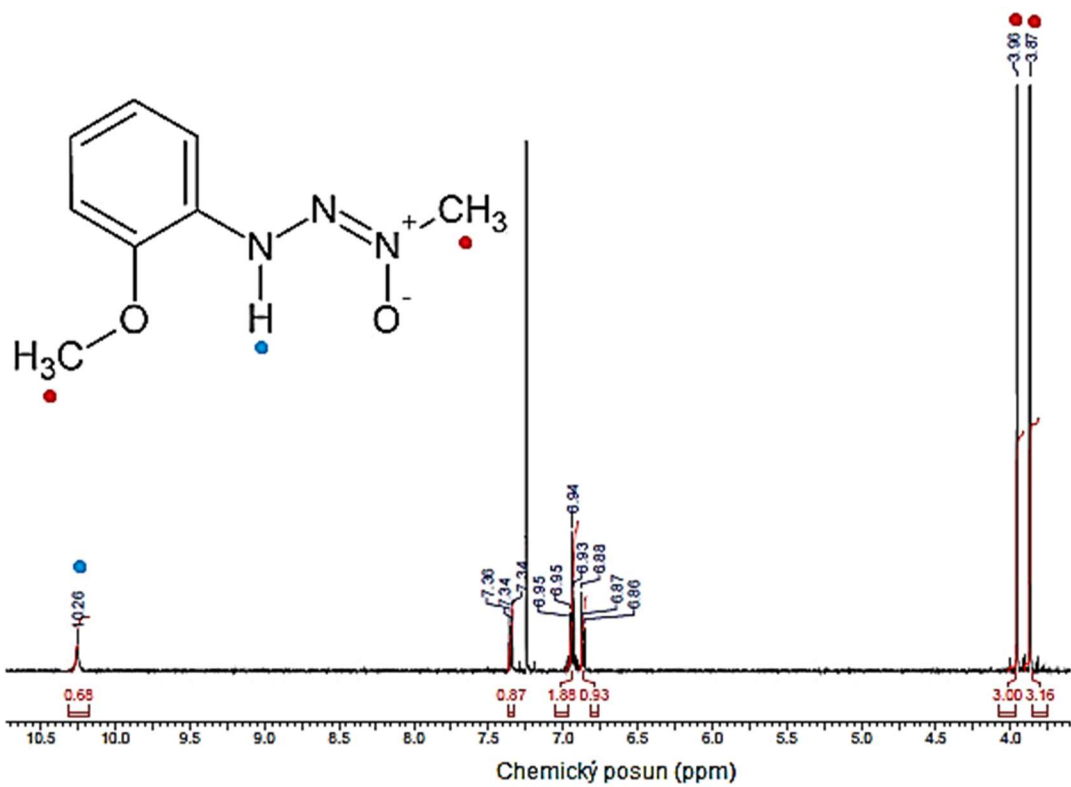
- [67] D.-D. Yin et al. *Chem. Sci.* 2015, 6, 3095-3101.
- [68] S. Zhang et al. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 3865-3871.
- [69] P.-P. Cen et al. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 3644-3656.
- [70] L.-F. Wang et al. *Inorg. Chem. Front.* 2017, 4, 1311-1318.
- [71] A. V. Gavrikov et al. *Dalton Trans.* 2017, 46, 3369-3380.
- [72] J.-R. Jiménez et al. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 14548-14559.
- [73] E. Bamberger. *Chem. Ber.* 1896, 29, 102.
- [74] B. Behera et al. *Spectrochimica Acta.* 1971, 27A, 2273-2275.
- [75] A. J. R. W. A. dos Santos et al. *Journal of Molecular Structure.* 2014, 1060, 264-271.
- [76] L. M. Cameron et al. *Can. J. Chem.* 1992, 70, 2241-2244.
- [77] R. Mukherjee. *Studies in transition metal chemistry and electrochemistry.* University of Calcutta, 1982.
- [78] M. F. Rudolf et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 1, 2079-2084.
- [79] J. A. Wolny et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 1, 23-28.
- [80] P. Chakraborty et al. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 816-822.
- [81] P. S. Zacharias et al. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1961-1967.
- [82] G. L. Dwivedi et al. *Acta Cryst.* 1971, B27, 2316-2324.
- [83] M. F. Rudolf et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 1, 2079-2084.
- [84] G. Manzoni de Oliveira et al. *Journal of Molecular Structure.* 2009, 928, 85-88.
- [85] G. M. de Oliveira et al. *Inorganica Chimica Acta.* 2011, 366, 203-208.
- [86] J. Titiš et al. *Inorganic Chemistry Communications.* 2013, 35, 72-75.
- [87] P. Guionneau et al. *Top. Curr. Chem.* 2004, 234, 97-128.

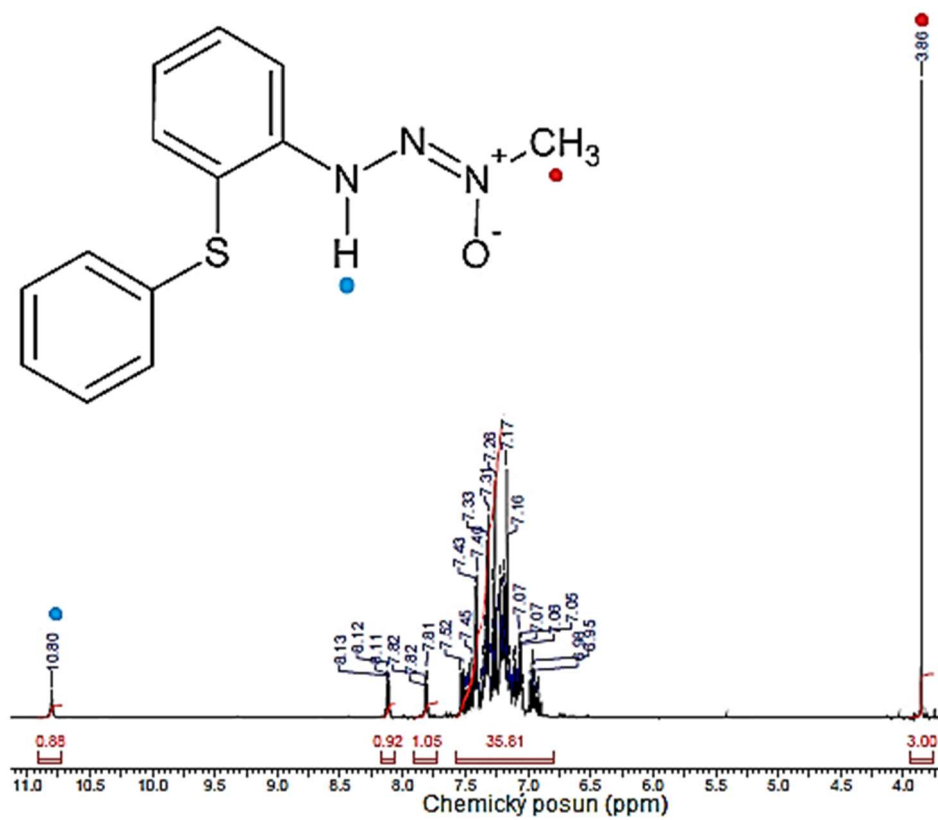
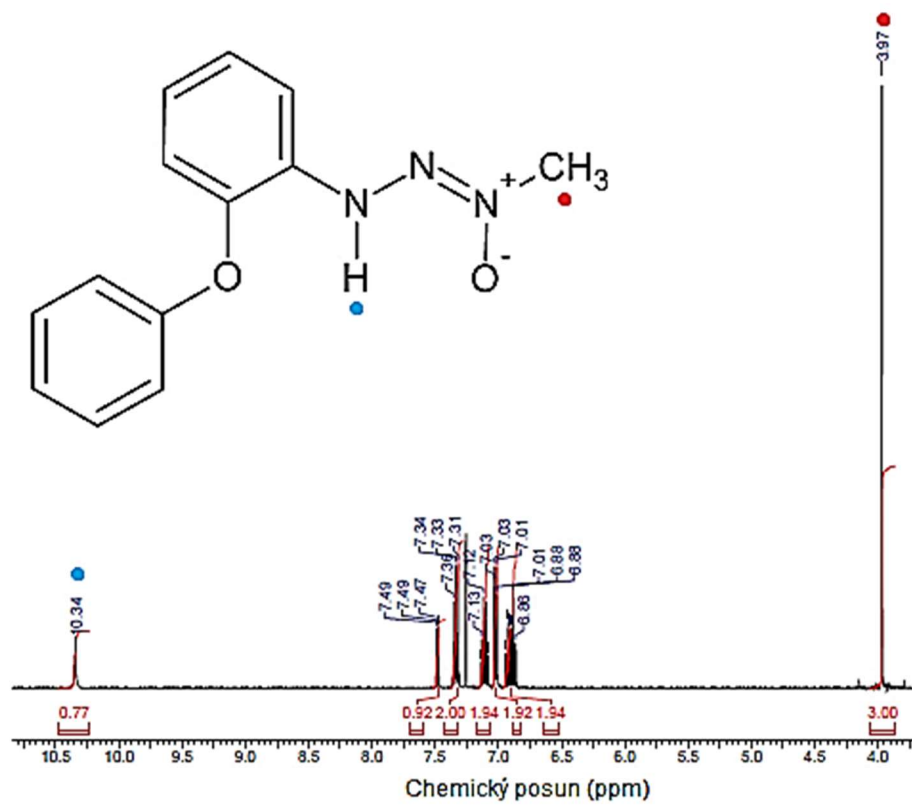
7 Přílohy



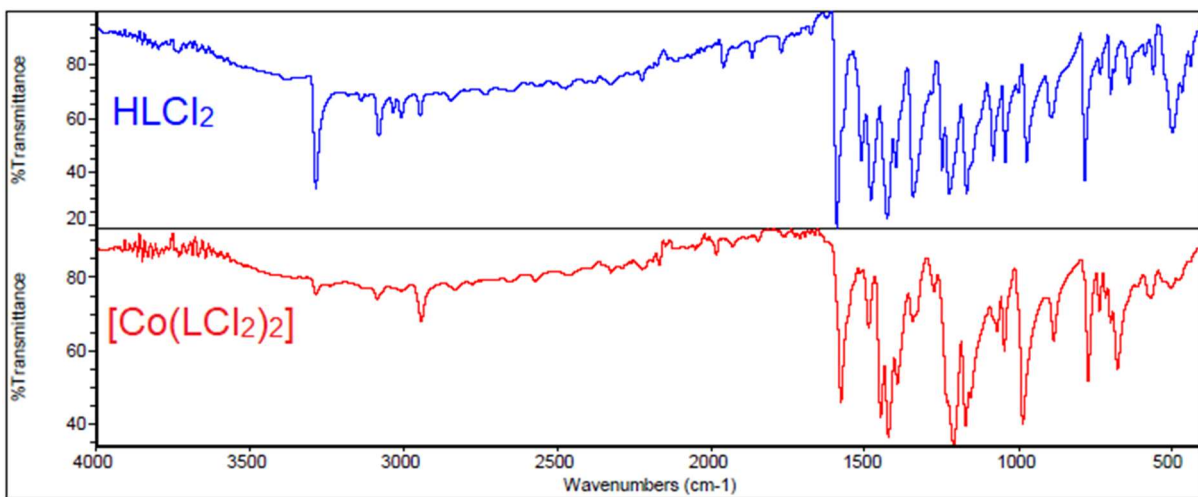
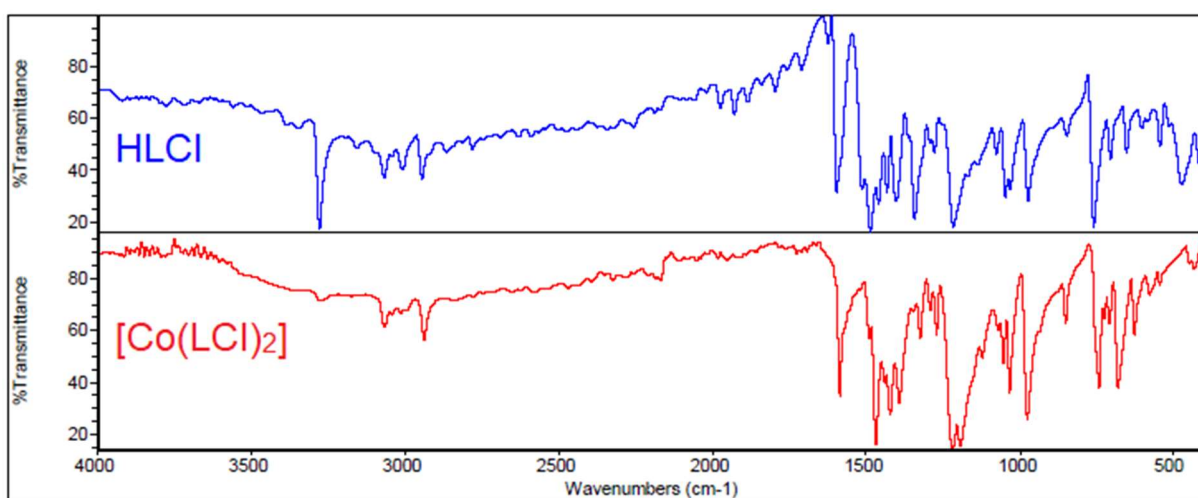
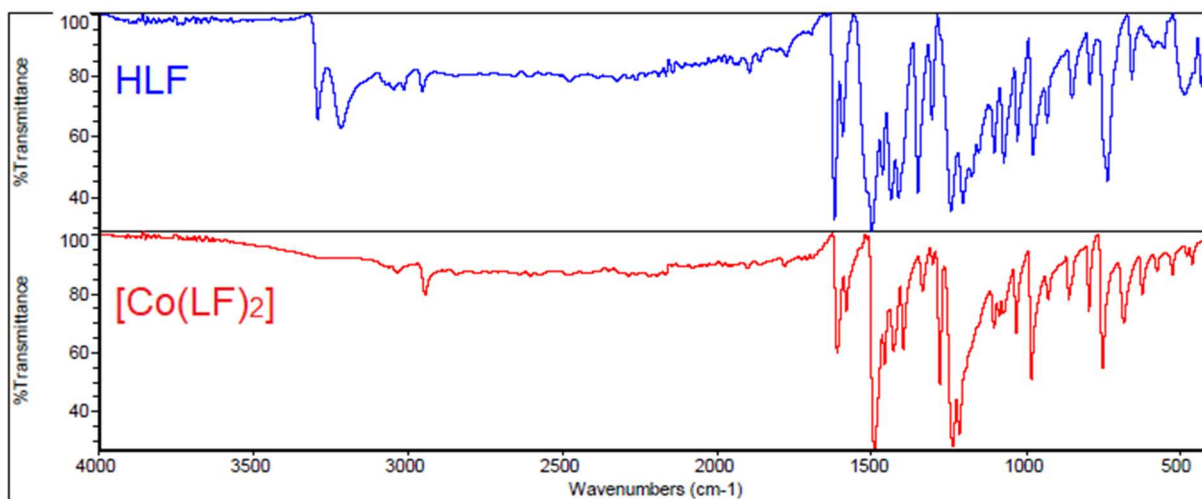


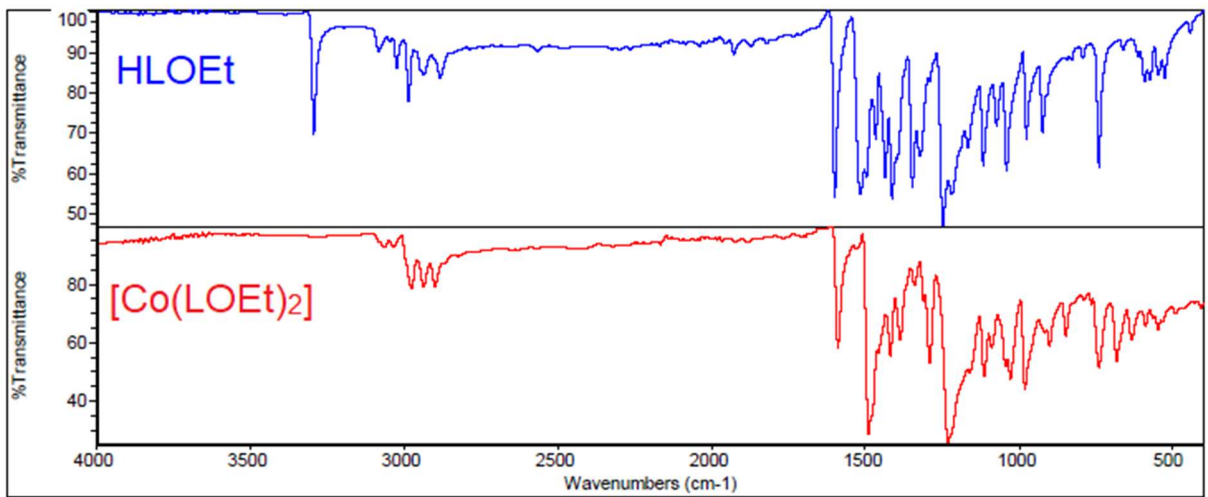
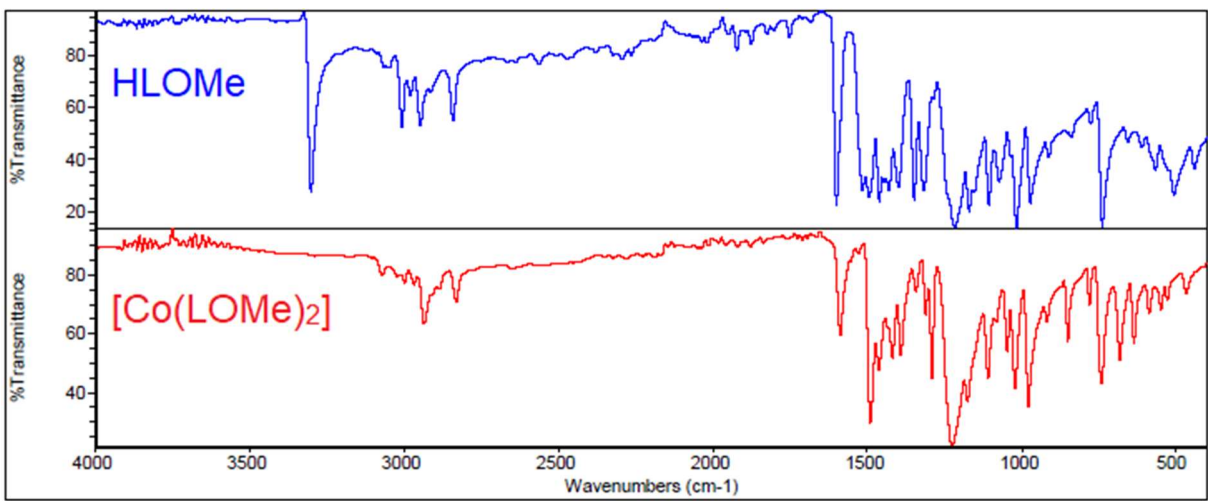
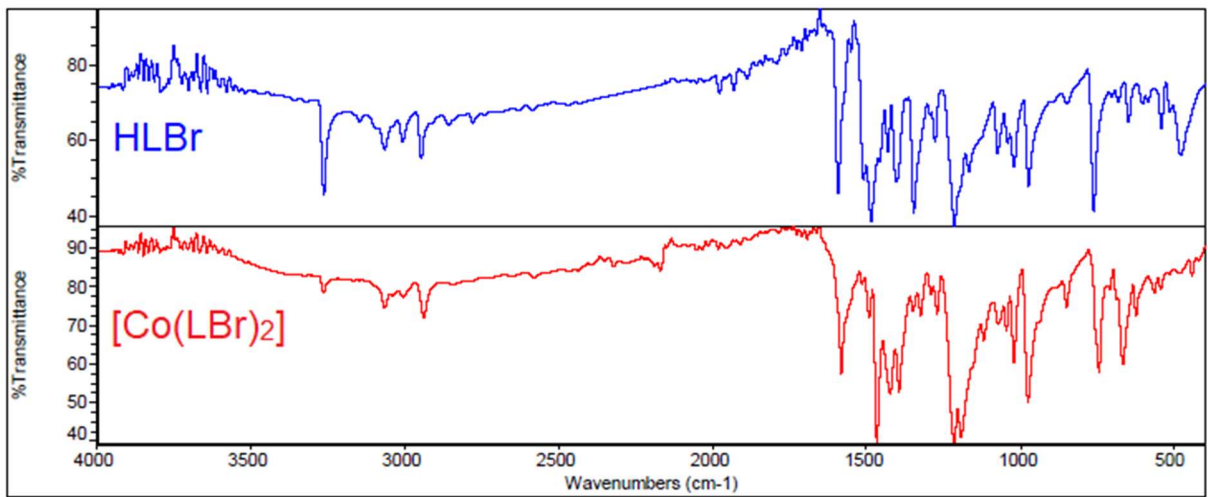


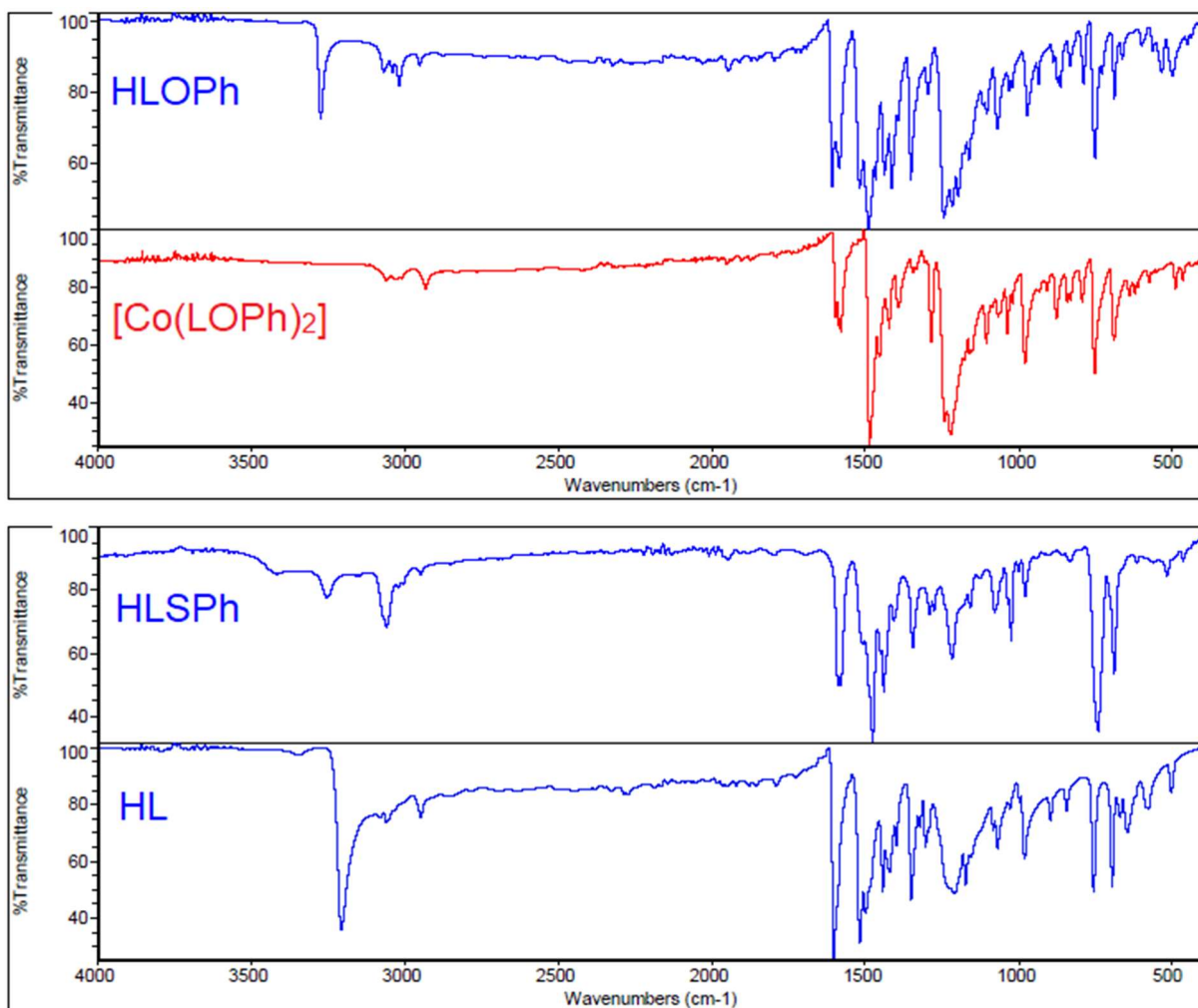




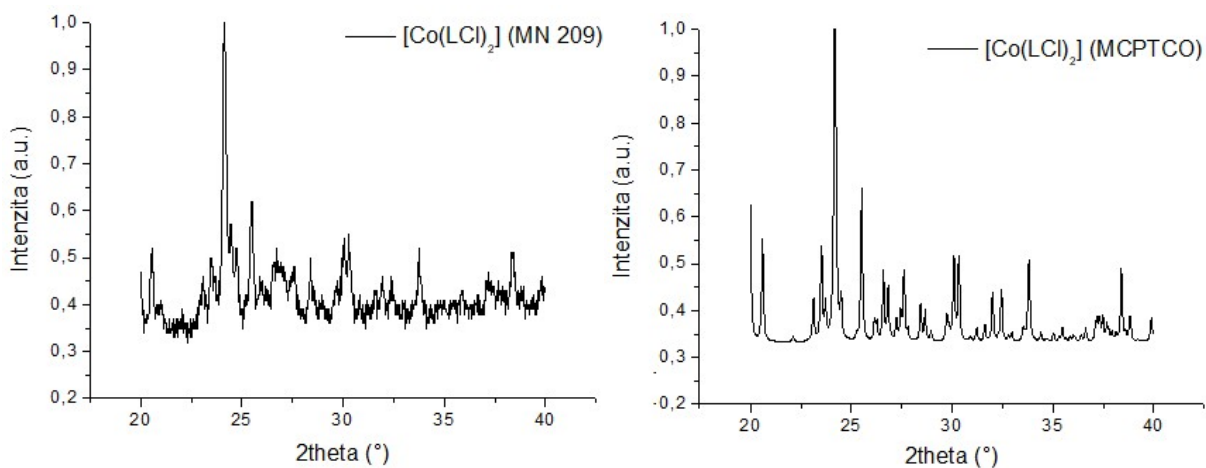
Obrázek 42 – ^1H NMR spektra ligandů (rozpuštědlo CDCl_3).







Obrázek 43 – FTIR spektra ligandů a komplexů.



Obrázek 44 – Srovnání práškového záznamu vzorku a komplexu z databáze.

	[Co(LCl) ₂]	[Co(LCl ₂) ₂]	[Co(LBr) ₂]	[Co(LOMe) ₂]
prostorová grupa	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /c	P -1	P 2 ₁ /n
a [Å]	19,035(5)	8,461(9)	7,214(3)	15,624(8)
b [Å]	13,287(6)	23,040(18)	10,831(5)	7,036(3)
c [Å]	7,045(4)	9,949(8)	11,981(6)	17,035(8)
α [°]	90	90	77,55(2)	90
β [°]	90	104,94	82,799(19)	98,736(18)
γ [°]	90	90	78,896(15)	90
V [Å ³]	1781,81	1873,94	893,589	1850,94

Tabulka 10 – Základní krystalografická data.