

**Univerzita Palackého v Olomouci**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra analytické chemie**

**KOMPLEXY 4D A 5D PŘECHODNÝCH KOVŮ  
S KOORDINAČNÍM ČÍSLEM 7  
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**



**2021 Olomouc**

Vypracoval:

Jakub Smetana

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.

Prohlašuji,

že bakalářskou práci na téma Komplexy 4d a 5d přechodných kovů s koordinačním číslem 7 na Univerzitě Palackého v Olomouci jsem vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Bohuslava Drahoše, Ph.D.

Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v příloženém seznamu literatury.

V Olomouci dne .....

Podpis.....

## **Poděkování**

Nejprve bych rád poděkoval svému vedoucímu práce doc. RNDr. Bohuslavu Drahošovi, Ph. D. za jeho trpělivost, cenné rady a pomoc s teoretickou i praktickou částí mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Evě Zahradníkové za praktické a užitečné rady k syntetické části. V neposlední řadě děkuji mé rodině a partnerce za podporu a důvěru, které se mi dostalo.

# Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Jakub Smetana

Název práce: Komplexy 4d a 5d přechodných kovů s koordinačním číslem 7

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Katedra anorganické chemie

Vedoucí práce: doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2021

Anotace:

Tato práce se věnuje komplexům 4d a 5d přechodných kovů s koordinačním číslem 7. V průběhu uplynulých desetiletí se ukázalo, že spojení specifických vlastností koordinačního čísla 7 s vlastnostmi 4d a 5d kovů jako Mo(III) a Re(IV) vede k částicím vykazující výraznou magnetickou anizotropii. Tyto částice našly uplatnění jako stavební bloky sloučenin vykazujících pomalou relaxaci magnetizace. Jednomolekulové magnety (SMMs – z ang. Single Molecule Magnets) by v budoucnu mohly nalézt uplatnění jako vysokokapacitní paměťová média. V rámci této práce byla vypracována rešerše zahrnující již připravené komplexy 4d a 5d prvků s koordinačním číslem 7. V experimentální části byla syntetizovány komplexy, které sloužily jako výchozí prekurzory pro následnou přípravu pentagonálně bipyramidálních komplexů Re(III) a Mo(IV). Dále byly resyntetizovány tři pětivazné ligandy L1–L2 s donorovými atomy N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Úpravou reakčních podmínek byly připraveny dvě koordinační částice jejichž analýza nasvědčuje zajímavému oxidačnímu stavu Mo(III). Úspěšně byl připraven a charakterizován komplex [Re<sup>III</sup>(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Rentgenostrukturní analýza připraveného monokrystalu prokázala koordinační číslo 7 s geometrií pentagonální bipyramidy.

Klíčová slova: koordinační číslo 7, 4d a 5d kovy, molekulový magnetismus

Počet stran: 63

Počet příloh: 1

Jazyk: Český

# Bibliographical identification

Autor's first name and surname: Jakub Smetana

Title: Complex compounds 4d and 5d transition metals with coordination number 7

Type of thesis: bachelor's

Department: Department of Inorganic chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D

The year of submission: 2021

Annotation:

This thesis is oriented on heptacoordinated complexes of 4d and 5d metals. Over the past decades it has been shown that the pentagonal bipyramidal geometry in connection with unique traits of heavier transition metals such as Mo(III) and Re(IV) lead to complexes with a strong magnetic anisotropy. These complexes can serve as building blocks for preparation of compounds with slow magnetic relaxation, which are called SMMs – Single Molecule Magnets, and which are potentially applicable in high-density storage media. Theoretical part of the thesis contains literature search over already synthesised heptacoordinated 4d and 5d compounds. Experimental part is focussed on the synthesis of precursors for consequent preparation of pentagonal bipyramidal Mo(IV) and Re(III) with three pentadentate ligands L1–L3 with N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donor atom set. Modification of the reaction conditions led to preparation of two coordination species with Mo(III). Furthermore, coordination compound of [Re<sup>III</sup>(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with pentagonal bipyramidal geometry was synthesised and characterised by single-crystal X-ray analysis.

Keywords: coordination number 7, 4d and 5d metals, molecular magnetism

Number of pages: 63

Number of appendices: 1

Language: Czech

# Obsah

Abecední seznam zkratk	7
Úvod	9
Cíle práce	10
Teoretická část	10
1. Obecné vlastnosti 4d a 5d prvků	11
2. Koordinační číslo 7	12
3. Komplexy 4d a 5d prvků s koordinačním číslem 7	13
3.1 Halogenidové komplexy	13
3.1.1 Fluoridové komplexy	13
3.2 Kyanidové komplexy	15
3.3 Karbonylové komplexy	16
3.4 Komplexy s dvojjaznými ligandy	17
3.5 Komplexy s pětivaznými ligandy	17
3.5.1 Syntéza vybraných pětivazných ligandů	22
3.5.1.1 2,6-bis(2-hydroxyfenyliminomethyl)pyridin (L1)	22
3.5.1.2 2,6-diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (L2)	23
3.5.1.3 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien (L3)	24
4. Zajištění inertní atmosféry	26
5. Magnetické vlastnosti	26
5.1 Magnetická susceptibilita	27
5.2 Magnetický moment	28
5.3 Závislost na teplotě	29
5.4 Molekulový magnetismus	30
5.4.1 Jednomolekulové magnety	31
Experimentální část	33
6. Syntéza ligandů	34
6.1 2,6-pyridindikarboxaldehyd-bis(o-hydroxyfenylimin) (L1)	34
6.2 2,6-diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (L2)	35
6.3 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien (L3)	35
7. Syntéza prekurzorových komplexů	36

7.1	$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ .....	36
7.2	$[\text{Re}^{\text{V}}\text{IO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .....	36
7.3	$[\text{Re}^{\text{III}}(\text{MeCN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .....	37
8.	Syntéza komplexů s ligandy L1-L3 .....	38
8.1	$[\text{Mo}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ .....	38
8.2	$[\text{Mo}(\text{L2})\text{Cl}_2]$ .....	38
8.3	$[\text{Mo}(\text{L3})\text{Cl}_2]$ .....	38
8.4	$[\text{Mo}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]$ .....	39
8.5	$[\text{Mo}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]$ .....	39
8.6	$[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ .....	39
8.7	$[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ .....	40
8.8	$[\text{ReCl}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]$ .....	40
8.9	$[\text{ReCl}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ .....	41
8.10	$[\text{ReCl}(\text{L3})(\text{PPh}_3)]$ .....	41
9.	Diskuze .....	42
9.1	Syntéza ligandů .....	42
9.1.1	L1 .....	42
9.1.1	L2 .....	43
9.1.2	L3 .....	43
9.2	Syntéza prekurzorových komplexů molybdenu a rhenia .....	44
9.2.1	$[\text{Re}^{\text{III}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .....	45
9.3	Příprava komplexů s koordinačním číslem 7 .....	46
9.3.1	$[\text{Mo}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ , $[\text{Mo}(\text{L2})\text{Cl}_2]$ a $[\text{Mo}(\text{L3})\text{Cl}_2]^{2+}$ .....	46
9.3.2	$[\text{Mo}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{Mo}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]$ .....	48
9.3.3	$[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ .....	49
9.3.4	$[\text{Re}^{\text{III}}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ .....	50
	Závěr .....	53
	Použité zdroje .....	54
	Příloha 1 .....	62

## Abecední seznam zkratk

<i>B</i>	– intenzita magnetického pole
<i>C</i>	– Curieho konstanta
<i>D</i>	– parametr axiálního štěpení
<i>E</i>	– parametr rombického štěpení
<i>e</i>	– náboj elektronu
<i>h</i>	– Planckova konstanta
L1	– 2,6-pyridindikarboxaldehyd-bis(o-hydroxyfenylimin)
L1Me	– 2,6-bis(2-methyl-2-benzoxazoliny)-pyridin
L2	– 2,6-diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon)
L2‘	– 2,6-diacetylpyridin bis(benzoylhydrazon)
L2“	– 2,6-diacetylpyridinbis(4-methylbenzoylhydrazon)
L3	– 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien
<i>M</i>	– objemová magnetizace
M1	–2,3-dimethyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyklo[12.3.1]octadeka-1(18),2,12,14,16-penten
<i>m<sub>e</sub></i>	– klidová hmotnost elektronu
MOF	– z ang. Metal-Organic Framework
<i>n</i>	– počet nepárových elektronů
<i>N<sub>A</sub></i>	– Avogardova konstanta
PBP	– pentagonální bipyramida
<i>S</i>	– celkové spinové číslo
S.C.E.	– saturovaná kalomelová elektroda z ang Saturated Calomel Electrode
SMMs	– jednomolekulové magnety z ang. Single molecule magnets
SQUID	–supravodivé kvantově interferenční zařízení (Superconducting Quantum Interference Device)
<i>T</i>	– termodynamická teplota
<i>U</i>	– energetická bariéra překlopení spinu
<i>U<sub>eff</sub></i>	– reálná energetická bariéra překlopení spinu
<i>V</i>	– objem
ZFS	– štěpení v nulovém magnetickém poli (Zero field splitting)
$\Delta_0$	– energie rozštěpení v oktaedrickém poli



$\Theta$	– Weissova konstanta
$\lambda$	– spin-orbitální interakční konstanta
$\mu$	– celkový magnetický moment
$\mu_0$	– permeabilita vakua
$\mu_B$ ( $BM$ )	– Bohrov magneton
$\chi$	– objemová magnetická susceptibilita
$\chi_g$	– hmotnostní magnetická susceptibilita
$\chi_m$	– molární magnetická susceptibilita

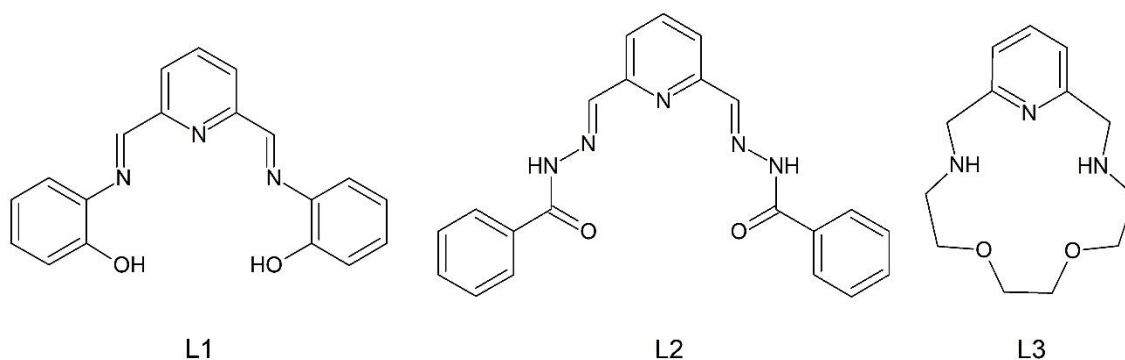
# Úvod

Z důvodů vzrůstajícího počtu informací a dat je velká snaha o nalezení nových způsobů, jak by bylo možné minimalizovat/miniaturizovat paměťová média, resp. jak by bylo možné na paměťové médium uložit mnohonásobně větší množství dat. Jednou z potenciálních cest k uložení jednotky informace je využití tzv. jednomolekulových magnetů (z angl. single-molecule magnet, SMM), tedy molekul, které se chovají jako nanomagnety.

Při vývoji materiálů vykazujících zajímavé magnetické vlastnosti na úrovni jednotlivých molekul stály prvky 4d a 5d skupiny ve stínu svých lehčích analogů, kterým byla věnována větší pozornost. [1] 3d prvky jsou předmětem zájmu především kvůli snadnějšímu zacházení, a to jak z praktického, tak i z teoretického hlediska. I přes potíže, které spočívají v nutnosti zajištění inertní atmosféry při kritických krocích syntézy a manipulace se sloučeninami, ve kterých se vyskytují prvky 4d a 5d v nízkých oxidačních stavech, přináší jejich využití významné benefity. Jako úspěšné lze vyhodnotit jejich využití jako stavebních bloků magnetických materiálů. V současnosti tak vzrůstá zájem o porozumění magnetickým vlastnostem komplexů, ve kterých vystupují 4d a 5d prvky jako centrální atomy. [2] Roste rovněž zájem o koordinační sloučeniny s koordinačním číslem 7 a geometrií pentagonální bipyramidy (PBP), jejichž centrálním atomem jsou prvky d bloku nebo lanthanoidy. [3]

## Cíle práce

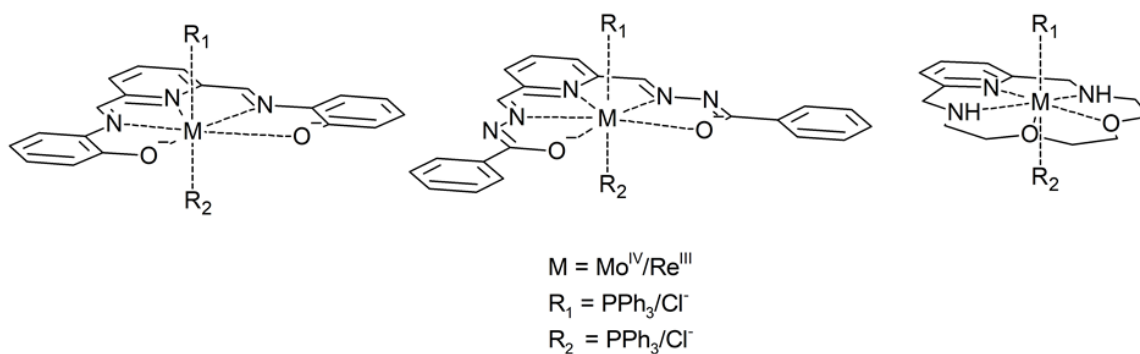
Cíle této bakalářské práce lze rozdělit na cíle teoretické a praktické části. Cílem teoretické části bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši zabývající se koordinačními sloučeninami 4d a 5d prvků s koordinačním číslem 7. Zvláštní pozornost



Obr. 1 Strukturální vzorce studovaných ligandů

pak byla věnována sloučeninám molybdenu a rhenia v nízkých oxidačních stavech. Dále si tato práce vytýčila za cíl poskytnout jednoduchý úvod do problematiky molekulového magnetismu.

Cílem praktické části byla příprava vybraných pětivazných ligandů: Schiffovy báze L1, hydrazonu L2 a makrocyclického ligandu L3 (Obr. 1). Příprava prekurzorových komplexů s Re(III), Re(V) a Mo(III), které by bylo možné použít jako výchozí látky k přípravě komplexů s koordinačním číslem 7. Příprava samotných komplexů s koordinačním číslem 7 s geometrií pentagonální bipyramidy a oxidačním stavem centrálního atomu kovu +III respektive +IV (Obr.2). Následná charakterizace připravených látek dostupnými fyzikálně-chemickými technikami.



Obr. 2 Strukturální vzorce komplexů s koordinačním číslem 7

# Teoretická část

## 1. Obecné vlastnosti 4d a 5d prvků

4d a 5d prvky jsou chemicky podobné a oproti 3d prvkům vykazují větší stabilitu ve vyšších oxidačních stavech a naopak menší stabilitu v oxidačních stavech nižších. Tuto skutečnost můžeme demonstrovat například na sloučeninách obsahujících Cr(VI) a Mn(VII), které jsou silnými oxidačními činidly [4], oproti tomu sloučeniny s Mo(VI) a Re(VII) jsou stálé.[5,6] Mangan v oxidačním stavu +II je vůbec nejstálější formou manganu[7], zatímco hydratované ionty Mo(II) a Mo(III) se chovají jako silná redukční činidla a jsou oxidovány vzdušným kyslíkem. [5]

Důsledkem vlivu relativistických efektů a lanthanoidové kontrakce je rozdíl ve velikosti atomů a iontů 4d a 5d kovů zanedbatelný, je však znatelně větší oproti 3d analogům. [8] Toto je důvodem, proč jsou některé vlastnosti 4d a 5d prvků a jejich sloučenin velmi podobné, ale výrazně se liší od prvků 3d.

Významný vliv na magnetické vlastnosti druhé a třetí řady přechodných prvků má radiální prodloužení valenčních d orbitalů, které je největší u 5d prvků, dále pak klesá v pořadí 5d > 4d >> 3d. Těžší přechodné kovy se dále vyznačují silně směrově závislým g faktorem. [2]

Míra štěpení  $t_{2g}$  a  $e_g$  orbitalů v případě oktaedrické geometrie ( $\Delta_o$ ) roste s rostoucím hlavním kvantovým číslem a to o 30–50 % mezi 3d prvky a 4d prvky a 30–50 % mezi 4d a 5d prvky. Energie nutná k tomu, aby došlo ke spárování elektronů je u 4d a 5d prvků nižší než u 3d, tento fakt spolu s větší velikostí štěpení d-orbitalů v ligandovém poli vede u 4d a 5d prvků k tendenci tvořit komplexy v nízkospinovém uspořádání elektronů. [9]

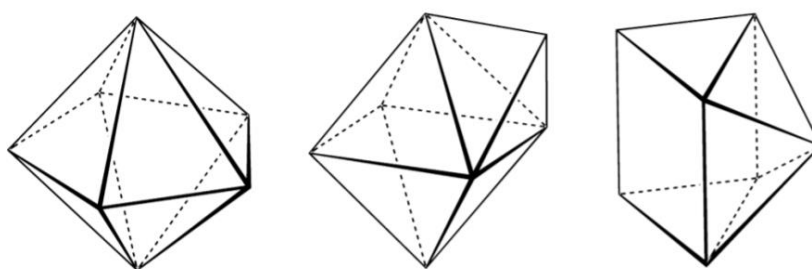
Tato bakalářská práce se věnuje především sloučeninám dvou kovů – Mo a Re, proto bude větší pozornost věnována právě jim. Molybden i rhenium mají v nízkých oxidačních stavech poměrně silnou tendenci tvořit vazby kov-kov, jako příklad lze uvést sloučeniny se vzorcem  $[M_2X_9]^{3-}$ , kde X = Cl, Br a M = Mo(III)/Re(III). Mezi jednojadernými komplexními částicemi Mo(III) jsou významné  $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$  a  $[MoCl_6]^{3-}$ , které lze připravit několika možnými postupy spočívající v redukcí sloučenin, ve kterých se Mo vyskytuje ve vyšším oxidačním stavu v prostředí koncentrované kyseliny chlorovodíkové. [10] V roztoku HCl může  $[MoCl_6]^{3-}$  přecházet na  $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ , hnací silou

je zvýšení koncentrace Mo(III) způsobené odpařením rozpouštědla. [11] Významnou výchozí sloučeninou pro látky Re(III) je chlorid rhenitý  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ , který obsahuje tři vazby Re-Re[12], vytvářející tvar trojúhelníku.

Molybden a wolfram ve vysokých oxidačních stavech (nejčastěji v oxidačním stavu +VI) tvoří oxoklastry. [13,14,15]

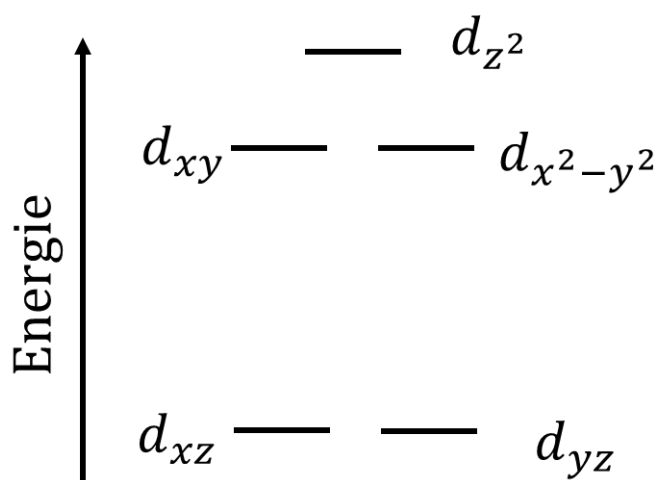
## 2. Koordinační číslo 7

Koordinační číslo popisuje počet donorových atomů, které jsou navázány na centrální



Obr. 3 Nejčastěji se vyskytující tvary geometrií pro koordinační sloučeniny s koordinačním číslem 7. Zleva: pentagonální bipyramida, oktaedr s přidaným vrcholem a trigonální prisma s přidaným vrcholem. Převzato z [18]

atom. Koordinační číslo 7 se nejčastěji vyskytuje ve třech různých geometrických uspořádáních, které jsou zobrazeny na (Obr. 3). Nejpravidelnější je uspořádání pentagonální bipyramidy. Další tvar lze odvodit od trojbokého hranolu přidáním vrcholu nad jednu z obdélníkových stran, čímž vzniká trigonální prisma s přidaným vrcholem.



Obr. 4 Štěpení  $d$ -orbitalů v koordinační sloučenině s vnitřní sférou s geometrií pentagonální bipyramidy, šipka znázorňuje rostoucí energii

Třetí tvar lze odvodit přidáním vrcholu k oktaedru, tudíž oktaedr s přidáním vrcholem. [16]

Na magnetické vlastnosti koordinačních sloučenin má významný vliv symetrie. Pentagonální bipyramida má symetrii nejvyšší a to  $D_{5h}$ . Charakteristickým rysem pro tvar pentaogonální bipyramidy je štěpení d orbitalů. Míra štěpení významně závisí na vlastnostech centrálního atomu viz kapitola (Obecné vlastnosti 4d a 5d ). Dále je velikost štěpení d orbitalů závislá na druhu ligandů ve vnitřní koordinační sféře. Štěpení d orbitalů v nedeformované pentaogonální bipyramidě zobrazuje (Obr. 4). [17]

Nižší symetrie nabývá oktaedr s přidáním vrcholem, a to konkrétně  $C_{3v}$ . Nejméně symetrickým z výše zmíněných uspořádání je trigonální prisma s jedním přidáním vrcholem se symetrií  $C_{2v}$ . [18]

## 3. Komplexy 4d a 5d prvků s koordinačním číslem 7

### 3.1 Halogenidové komplexy

Mezi nejdůležitější ligandy vyskytující se v komplexích sloučeninách patří halogenidy ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Tyto ligandy vystupují jako  $\sigma$ -donory a díky zaplněným p orbitalům rovněž jako  $\pi$ -donory. [19]

#### 3.1.1 Fluoridové komplexy

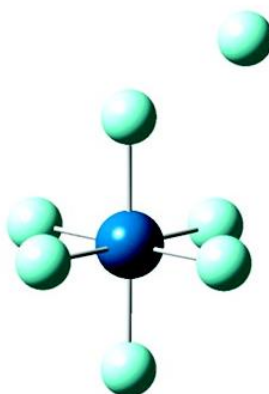
Fluor je nejelektronegativnější a nejreaktivnější prvek vůbec.[20] Fluor je monoizotopický a vyskytuje se pouze jako izotop  $^{19}F$ , což vzhledem k jeho polovičnímu spinu činí z fluorovaných látek vhodný materiál ke studiu pomocí nukleární magnetické rezonance. Fluorované látky našly uplatnění v zobrazovacích technikách využívaných v lékařství [21].

Fluoridový anion se v rámci Pearsonovy teorie chová jako tvrdá báze [22]. Obvykle se  $F^-$  vyskytuje jako jednovazný ligand, v některých případech však může vystupovat jako můstek a být dvouvazný [20]. S prvky druhé a třetí řady přechodných prvků tvoří sloučeniny, ve kterých vystupuje kov ve vysokém oxidačním stavu. Příkladem můžou být tyto sloučeniny:  $WF_6$ ,  $ReF_6$ ,  $OsF_6$ ,  $IrF_6$ ,  $PtF_6$  a  $AuF_6$ . Pokud zmíněné sloučeniny přijmou ještě jeden ligand  $F^-$  vznikají ionty s obecným vzorcem  $[MF_7]^-$ .  $[WF_7]^-$  a  $[OsF_7]^-$

vykazují minimální energii v geometrii pentagonální bipyramidy.  $[\text{IrF}_7]^-$  a  $[\text{ReF}_7]^-$  jsou nejstabilnější v geometrii trigonálního prismatu s jedním přidaným vrcholem. Ionty  $[\text{PtF}_7]^-$  a  $[\text{AuF}_7]^-$  (v angl. nazývané nonclassical) nabývají koordinačního čísla 6 (Obr. 5) jsou nestabilní a rozpadají se na  $[\text{PtF}_6]^-$  a radikál  $\cdot\text{F}$ . [23]

Nejčastější způsob přípravy komplexů s fluoridy v koordinačním čísle 7 spočívá v reakci hydrogendifluoridu s příslušným oxidem, takto lze připravit  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{HfF}_7]^{3-}$ . Reakcí oxidu zirkoničitého s hydrogendifluoridem draselným ve vodě vzniká heptafluorozirkoničitan draselný  $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]$ . Podobným způsobem lze připravit heptafluorohafničitan amonný  $(\text{NH}_4)_3[\text{HfF}_7]$ . [24,25]

Příprava heptafluoro koordinačních sloučenin byla jedním z kroků při výrobě elementárních kovů Nb a Ta. Reakcí minerálů columbit a tantalit, ve kterých se vyskytují niob a tantal vždy společně, s kyselinou fluorovodíkovou vznikají heptafluoroniobičtan

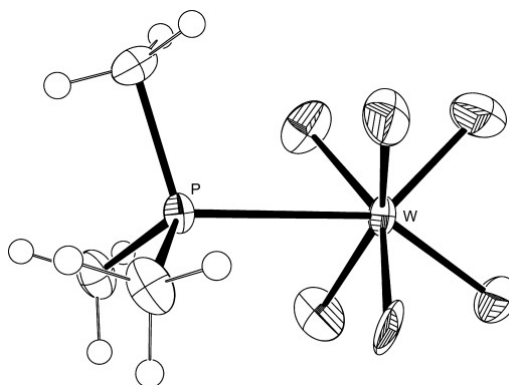


Obr. 5 Molekulová struktura iontů  $[\text{PtF}_7]^-$  a  $[\text{AuF}_7]^-$  převzato z [23]

draselný  $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$  a heptafluorotantaličtan draselný  $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ . Následně se využívala k separaci technika frakční krystalizace. Tato drahá a z enviromentálního pohledu nevhodná metoda se v dnešní době už nevyužívá. [26]

Formálně můžeme nahradit některé navázané fluoridy u sedmivazných sloučenin jinými ligandy při zachování stejného koordinačního čísla. Jako příklad můžeme uvést  $[\text{WF}_5(\text{py})_2]$ . Tato koordinační sloučenina má geometrii pentagonální bipyramidy a pyridinové ligandy zaujímají nesousední ekvatoriální polohy. [27]

Reakcí  $\text{WF}_6$  s  $\text{PMe}_3$  nebo  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  vznikají sloučeniny  $[\text{WF}_6\text{PMe}_3]$  respektive  $[\text{WF}_6(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ . Tyto sloučeniny vykazují geometrii trigonálního prismatu s jedním přidaným vrcholem (Obr. 6). [28]



Obr. 6 Molekulová struktura komplexu  $[WF_6P(CH_3)_3]$  [28]

### 3.2 Kyanidové komplexy

Kyanidová skupina ( $CN^-$ ) se řadí spolu s například thiokyanatanovou ( $SCN^-$ ) a azidovou ( $N_3^-$ ) mezi ionty pseudohalogenidů. [29]

Kyanidová skupina obsahuje dva volné elektronové páry (Obr. 7), oba atomy se mohou stát donorovými, primárně se podílí na vazbě atom uhlíku. Často však vystupuje kyanidová skupina jako můstek. Kyanidová skupina poskytuje prázdné protivazebné  $\pi^*$  orbitály ( $p_\pi$ ), které mohou přijmout  $d_\pi$  elektrony od centrálního atomu, což stabilizuje centrální atom v nízkých oxidačních stavech. [30]

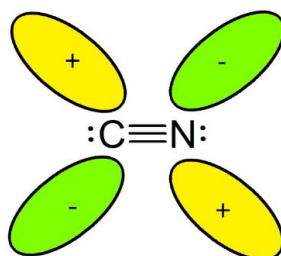
První kyanokomplex 4d a 5d prvků s koordinačním číslem 7 je známý již od roku 1932, kdy byl připraven komplex heptakyanomolybdenitan draselný ve formě dihydrátu  $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ . Příprava spočívala v reakci hexachloromolybdenanu draselného s kyanidem draselným ve vodném prostředí bez přítomnosti kyslíku. [31]

Struktura heptakyanomolybdenitanového aniontu s geometrií pentagonální bipyramidy byla znovuobjevena v roce 1998, kdy našla využití jako stavební blok pro přípravu magneticky zajímavých materiálů. [2] Příkladem struktury, ve které se vyskytuje heptakyanomolybdenitanový iont je  $K_2[Mn_3(H_2O)_6][Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ . Kyanidová skupina zde vytváří můstek mezi atomem molybdenu a atomem manganu. Molybden má v této struktuře nízkospinovou konfiguraci s  $S = 0,5$ . Mangan zde vystupuje ve vysokospinovém uspořádání s  $S = 2,5$ . Právě spojení manganu ve vysokospinovém uspořádání s molybdenem v nízkospinovém uspořádání v pentagonálně bipyramidové geometrii vede k silné magnetické anizotropii. [32, 33]



V roce 2003 byla publikována syntéza heptakyanorheničitanu  $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{3-}$  [34]. Tato koordinační částice s geometrií pentagonální bipyramidy vykazující magnetickou anizotropii našla obdobně jako  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$  uplatnění jako stavební blok řady magnetických materiálů [35].

Koordinační sloučeniny se sedmi kyanidovými skupinami ve vnitřní koordinační sféře jsou poměrně vzácné. Kromě heptakyanomolybdenitanu  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$  a heptakyanorheničitanu  $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{3-}$  byly připraveny pouze heptakyanorhenitan  $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{4-}$  [34], heptakvanoosmičitan  $[\text{Os}(\text{CN})_7]^{3-}$  [17] a heptakyanowolframičitan  $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$  [36]. Ze skupiny 3d prvků byl připraven pouze heptakyanovanaditan  $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$  [37].



Obr. 7 Znáznornění orbitalů v kvano skupině. Zelené a žluté elipsy znázorňují protivazebné  $\pi$ -orbitaly.

Nevýhodou využití kyanokomplexů jako stavebních bloků magneticky zajímavých sloučenin je poměrně snadná změna geometrie z pentagonální bipyramidy na trigonální prizma s přidaným vrcholem. Změna geometrie se projevuje rozdílnými magnetickými vlastnostmi a proto není žádaná. [38]

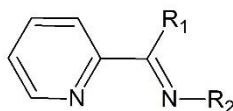
### 3.3 Karbonylové komplexy

Oxid uhelnatý je pro lidský organismus toxický. V malém množství však má na organismus savců CO pozitivní vliv. V lidském těle vzniká oxid uhelnatý přirozeně v rámci metabolismu hemu. Byl prokázán jeho protizánětlivý, antiapoptický, antikoagulační a antihypertenzní efekt a obdobně jako oxid dusnatý NO působí i oxid uhelnatý vazodilatačně. Z lékařského hlediska je zajímavé využití sloučenin, které za kontrolovatelných podmínek dokážou oxid uhelnatý uvolňovat. [39] Uvažuje se nad využitím rhenitých sloučenin s koordinačním číslem 7 jako potenciálních molekul

uvolňujících oxid uhelnatý. Ukazuje se však, že zkoumané sloučeniny jako například  $[\text{Re}(\text{CO})(\text{NCMe}_3)_3\text{Br}_3]$  jsou příliš stabilní a k uvolnění oxidu uhelnatého nedochází. [40]

### 3.4 Komplexy s dvojbaznými ligandy

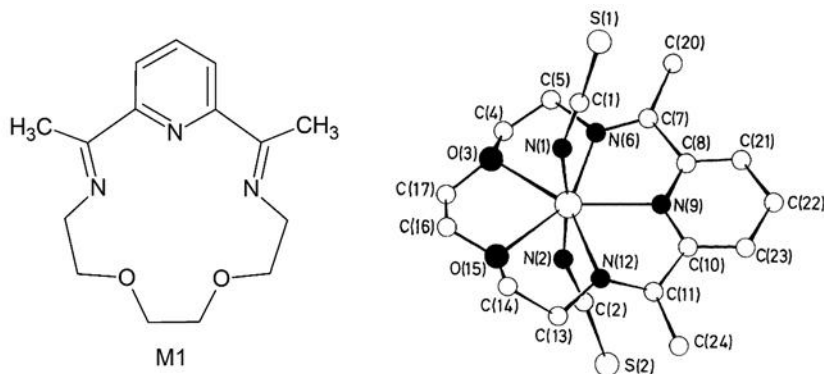
Příkladem dvojbazného ligandu, který byl použit k přípravě koordinačních sloučenin s 4d a 5d prvky s koordinačním číslem 7 je *N*-isopropyl 2-iminomethylpyridin zkráceně IMP (Obr. 8). Tento ligand podobně jako některé jeho deriváty poskytuje sloučeniny typu  $[\text{MX}_2(\text{CO})_3(\text{IMP})]$ , kde  $\text{M} = \text{Mo}/\text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}/\text{Br}$ . Tyto látky vykazují katalytickou aktivitu při epoxidaci olefinů. Výhodou ligandů typu IMP je možnost jejich navázání na polymerní nosič čímž se zjednoduší využití komplexů v průmyslu. [41]



Obr. 8 vzorec ligandu IMP = *N*-isopropyl-2-iminomethylpyridin ( $R_1 = \textit{i}Pr$ ,  $R_2 = H$ )

### 3.5 Komplexy s pětivaznými ligandy

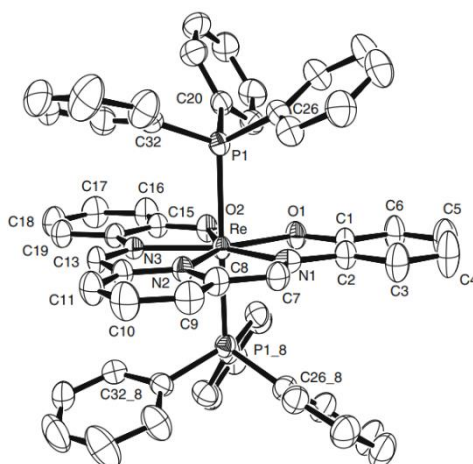
K zajištění geometrie pentagonální bipyramidy je výhodné využít pětivazný organický ligand, který má tendenci vázat se v ekvatoriálních polohách. Do axiálních poloh se mohou vázat různé jednovazné ligandy jako například chloridový anion, trifenylofosfin, kyanidová skupina nebo azidový anion. Vhodné skupiny pak mohou sloužit jako můstkové ligandy a mohou být využity pro syntézu vícejaderných koordinačních sloučenin s 1D řetězcovitou strukturou. [42]



Obr. 9 Vlevo vzorec makrocyclického pětivazného ligandu M1 vpravo molekulová struktura komplexu M1 s kadmíem(II) a dvěma isothiokyanatanovými ligandy v axiálních polohách převzato z [43]

Ligand M1 se koordinuje na kademnatý iont za vzniku komplexu s koordinačním číslem 7 se dvěma thiokyanatovými ligandy v axiálních polohách (Obr. 9). [43] Tento ligand rovněž tvořil komplexy s dalšími ionty jako  $Pb^{2+}$  a  $Hg^{2+}$  a tak je možné využít tohoto netoxického ligandu jako chelatačního činidla při léčbě otravy těmito těžkými kovy.[44]

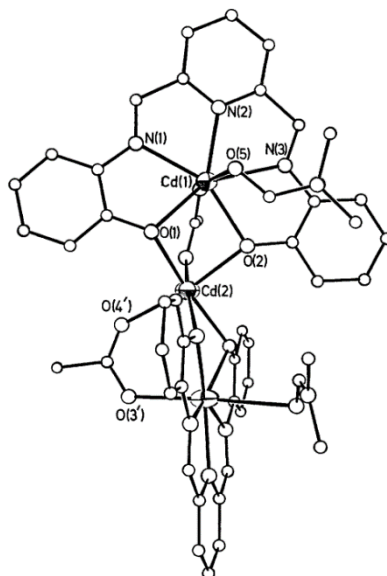
S ligandem L1 (Obr. 1) byl připraven komplex  $[ReL1(PPh_3)_2]X$ , kde  $X=I/(ReO_4)$ . Jedná se o jednojaderný komplex (Obr. 10), ve kterém se Re(III) vyskytuje v koordinačním číslem 7 se dvěma trifenylyfosfinovými ligandy v axiálních polohách. Tato sloučenina byla studována z důvodu potenciálního využití jako  $^{186/188}Re$  zářiče v radioterapii. Při syntéze tohoto komplexu se vycházelo z jednoho ekvivalentu komplexu  $[Re^VO_2I(PPh_3)_2]$  a dvou ekvivalentů ligandu. Ve vzniklém komplexu s koordinačním



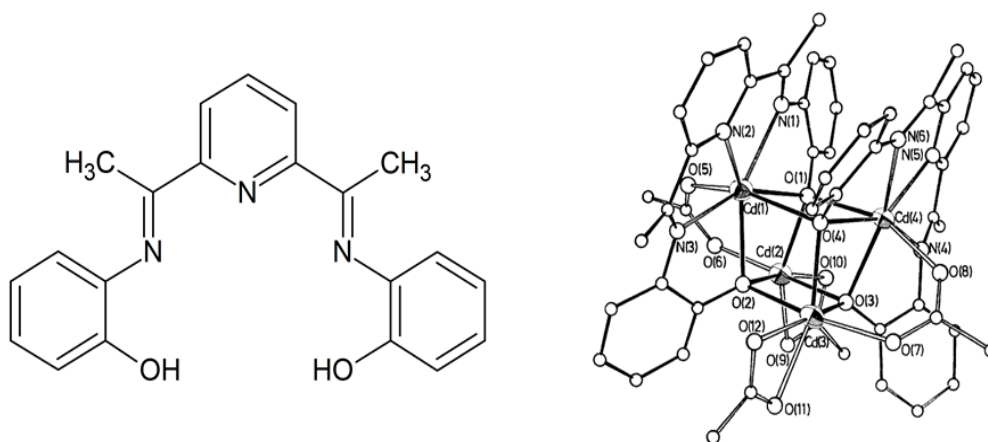
Obr. 10 Molekulová struktura komplexu  $[Re^{III}(L1)(PPh_3)_2]X$  [45]

číslem 7 vystupuje Re v oxidačním stavu (+III). Jak při využití prekurzorového komplexu  $[Re^VO_2I(PPh_3)_2]$  nebo  $[Re^VOBr_3(PPh_3)_2]$ , došlo k disproportionaci Re(V) na Re(III) a Re(VII), které v případě  $[Re^VOBr_3(PPh_3)_2]$  jako rhenistan tvořilo protiiont. [45]

Ligand L1 reaguje s acetátem kademnatým v dimethylformamidu za vzniku trinukleárního komplexu (Obr. 11), ve kterém se dva atomy Cd vyskytují v koordinačním čísle 7 s geometrií pentagonální bipyramidy. [46]

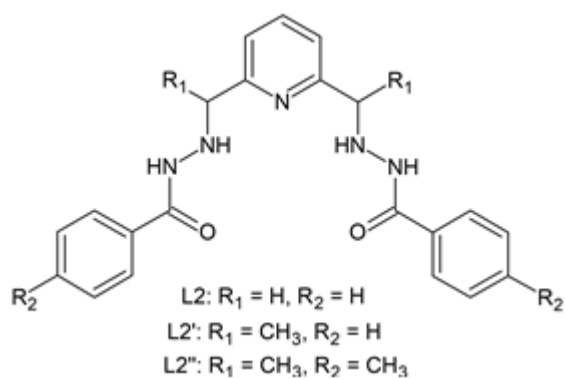


Obr. 11 Molekulová struktura komplexu kadmia s L1 převzato z [46]

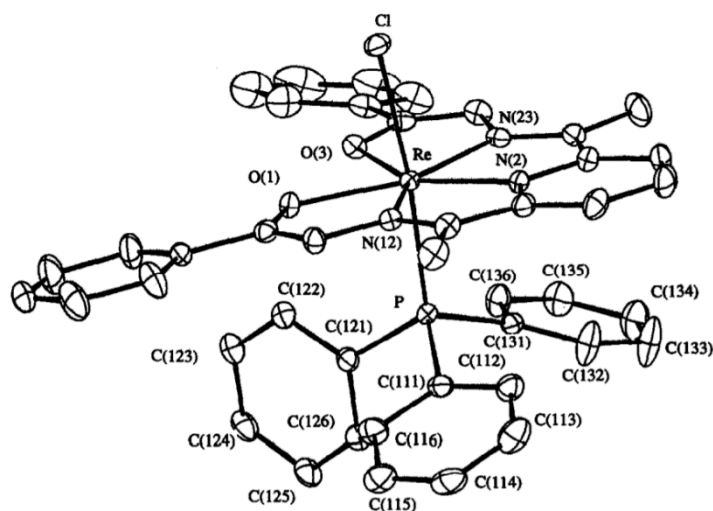


Obr. 12 Vzorec ligandu L1Me (vlevo) a molekulová struktura čtyřjaderného komplexu Cd s L1Me (vpravo) [46]

Strukturně obdobný ligand L1Me reaguje s acetátem kademnatým v dimethylformaldehydu za vzniku polynukleárního komplexu (Obr. 12). I zde se vyskytují dva atomy kadmia v koordinačním čísle 7. Významná odlišnost v geometrii komplexů Cd s ligandy L1 a L1Me je přisuzována odpuzování methylových skupin. [46].

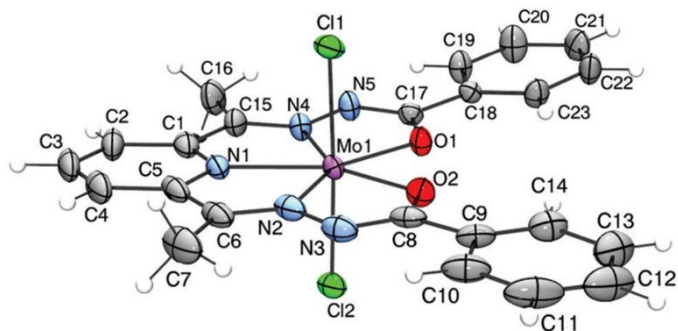


Obr. 13 Strukturní vzorec ligandů L2, L2' a L2''



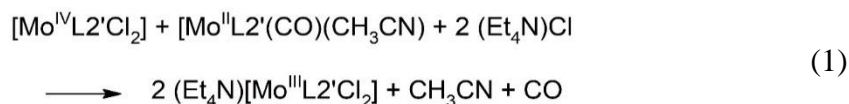
Obr. 14 Molekulová struktura komplexu  $[Re^{III}Cl(L2')(PPh_3)_2]$

Řada koordinačních sloučenin s koordinačním číslem 7 byla připravena s ligandy L2' a L2'' (Obr 13). Reakcí s  $[Re^{III}Cl_3(MeCN)(PPh_3)_2]$  byly připraveny komplexy s koordinačním číslem 7  $[ReClL2'(PPh_3)]$  (Obr. 14) a  $[ReClL2''(PPh_3)]$ . U komplexu  $[Re^{III}ClL2''(PPh_3)]$  byly studovány jeho redoxní vlastnosti a bylo zjištěno že při ( $E_{1/2} = +0,87$  V oproti S.C.E.) dochází k oxidaci komplexu za vzniku  $[Re^{IV}ClL2''(PPh_3)]^+$ .

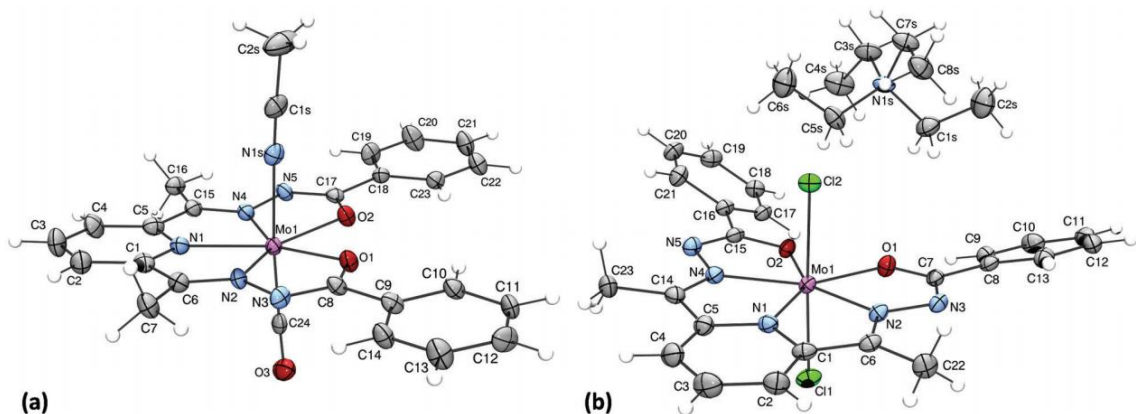


Obr. 15 Molekulová struktura komplexu  $[Mo^{IV}(L2')Cl_2]$

S  $L2'$  respektive s  $L2''$  bylo připraveno několik komplexů s koordinačním číslem 7, ve kterých se vyskytuje jako centrální atom  $Mo(II,III,IV)$ . Komplex  $[Mo^{IV}(L2'')Cl_2]$  byl připraven reakcí  $[MoCl_4(MeCN)_2]$  s  $L2''$  v  $CH_2Cl_2$  za přítomnosti triethyl aminu jako báze [47]. Komplex  $[Mo^{IV}(L2')Cl_2]$  (Obr. 15) byl připraven reakcí  $[Mo^{III}Cl_5(H_2O)]$  s ligandem  $L2'$  za přítomnosti báze  $Et_3N$ , zajímavým aspektem tohoto postupu je nečekaná oxidace  $Mo(III)$  na  $Mo(IV)$  [38].



Pro přípravu komplexu  $Mo(III)$  s koordinačním číslem 7 bylo nutné komplex  $[Mo^{IV}(L2')Cl_2]$  zredukovat. Ukázalo se, že vhodným redukčním činidlem je další komplex  $Mo$  v koordinačním čísle 7 a to  $[Mo^{II}(L2')(CO)(CH_3CN)]$ , který byl připraven reakcí  $[Mo(CO)_6]$  s  $L2'$  ve směsi acetonitrilu a methanolu. Reakcí  $[Mo^{IV}(L2')Cl_2]$  s  $[Mo^{II}(L2')(CO)(CH_3CN)]$  byla připravena sloučenina  $(Et_4N)[Mo^{III}(L2')Cl_2]$  (Obr. 16). Tato reakce lze popsat rovnicí (1). Měření závislosti magnetické susceptibility a



Obr. 16 Molekulové struktury  $[Mo^{II}(L2')(CO)(CH_3CN)]$ (a),  $(Et_4N)[Mo^{III}(L2')Cl_2]$ (b)

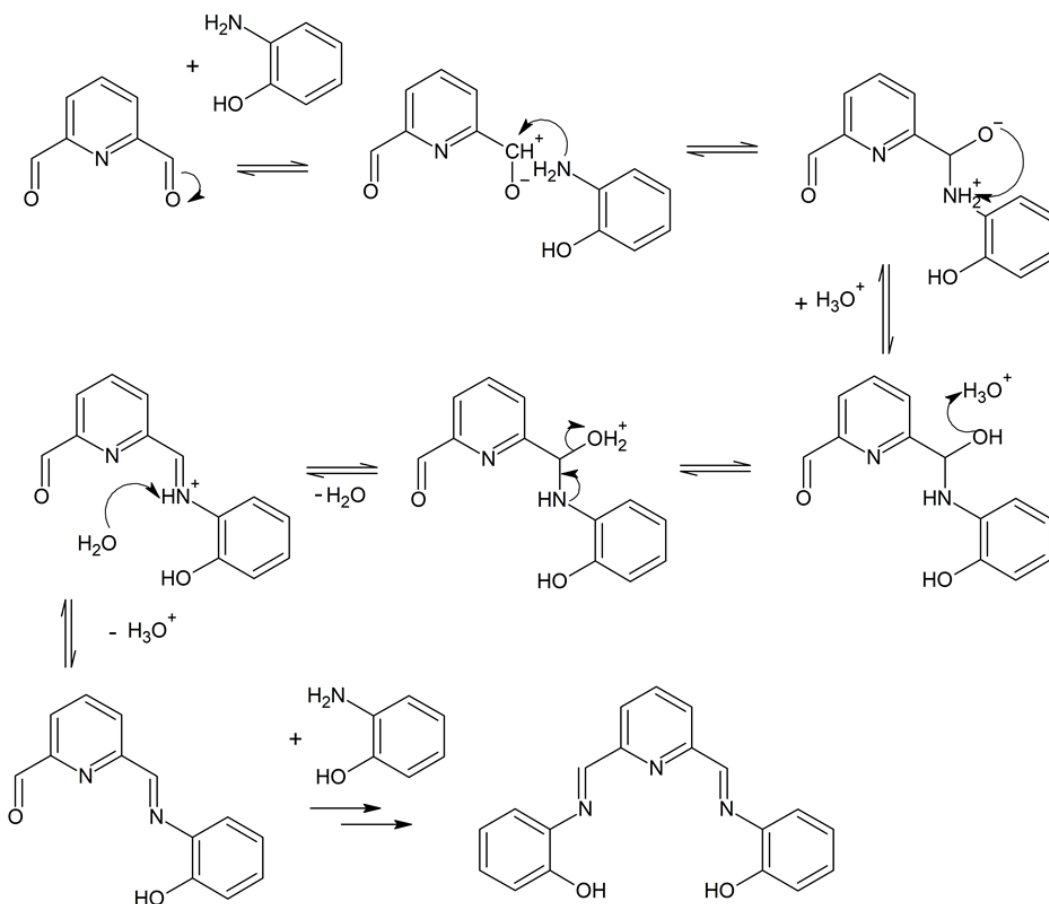
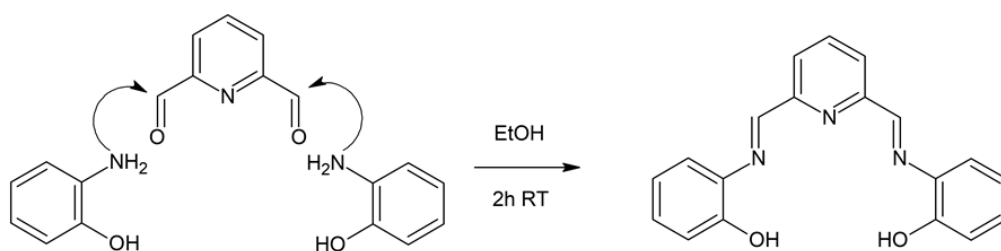
provedené výpočty potvrzují, že je komplexní částice  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{L2}')\text{Cl}_2]^-$  z pohledu magnetických vlastností plnohodnotným analogem sloučeniny  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ . [48]

### 3.5.1 Syntéza vybraných pětivazných ligandů

Ligand L1 byl vybrán jako zástupce ligandů, které již byly dříve použity k syntéze koordinačních sloučenin 4d a 5d kovů s koordinačním číslem 7. Ligand L2 byl vybrán jako ligand s velmi podobnou strukturou k ligandům L2' a L2'', které již byly úspěšně využity k syntéze komplexů s geometrií pentagonální bipyramidy. S ligandem L3 doposud nebyl publikován žádný komplex s centrálním atomem ze skupiny 4d nebo 5d prvků. Tento ligand však tvoří řadu zajímavých sloučenin s 3d prvky: Mn(II), Fe(II), Co(II) a Ni(II) [49] a bylo by tak zajímavé sledovat chování komplexů s těžšími analogy.

#### 3.5.1.1 2,6-bis(2-hydroxyfenyliminomethyl)pyridin (L1)

Tato Schiffova báze se připravuje kondenzační reakcí pyridin-2,6-dikarboxaldehydu s dvěma molárními ekvivalenty 2-aminofenolu. Mechanismus této kondenzační reakce (Obr. 17) spočívá v nukleofilním ataku aminové skupiny na karbonylový uhlík za vzniku hemiacetalu, ze kterého přesmykem vodíku z dusíku na kyslík vzniká acetal. Následnou dehydratací vzniká imin. Tato reakce probíhá i bez nutnosti kyselé katalýzy, která bývá při přípravě Schiffových bází běžná. Kyselina se využívá k protonizaci -OH za vzniku  $-\text{OH}_2^+$  skupiny, která se projevuje jako dobře odstupující. [50]

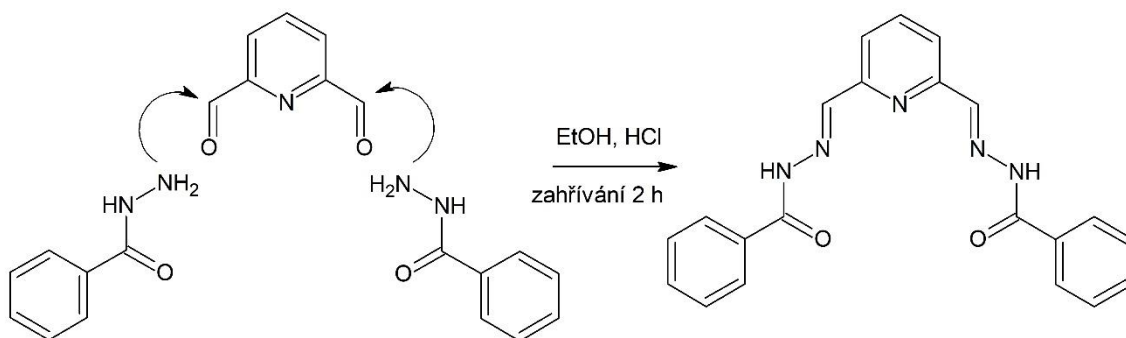


Obr. 17 Schéma syntézy ligandu L1 včetně reakčního mechanismu vzniku Schiffovy báze.

### 3.5.1.2 2,6-diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (L2)

Obdobně jako u ligandu L1 byl i ligand L2 připraven nukleofilní substitucí. Reaktanty v tomto případě byly pyridin-2,6-dikarboxaldehyd a dvojnásobný ekvivalent hydrazidu kyseliny benzoové. V tomto případě byla reakce katalyzována přidavkem kyseliny chlorovodíkové (Obr. 18). [51]

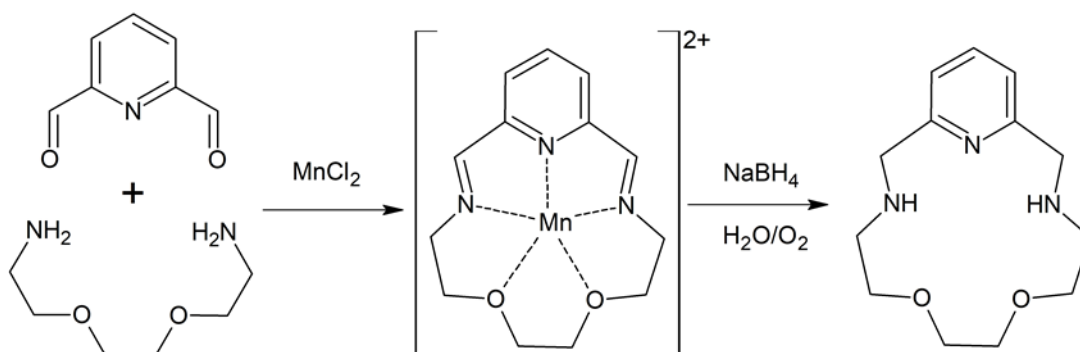




Obr. 18 Schéma přípravy ligandu L2

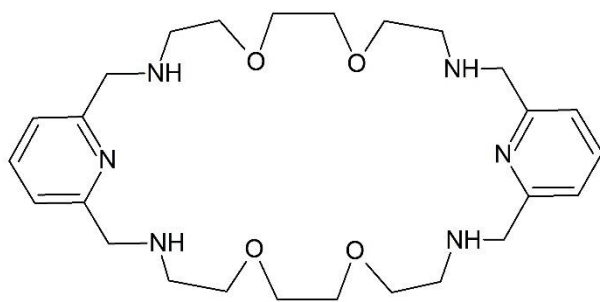
### 3.5.1.3 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien (L3)

Ligand L3 byl připraven dle postupu uvedeného v literatuře [52]. Reakce spočívá v templátové syntéze, kdy se k pyridin-1,6-dikarboxaldehydu přidá chlorid manganatý. Manganatý kation vytváří společně s pyridin-1,6-dikarboxaldehydem templát, na který se následně naváže 1,8-diammino-3,6-dioxaoktanu. (Obr. 19). Mechanismus reakce odpovídá stejně jako v případě ligandů L1 a L2 kondenzaci.

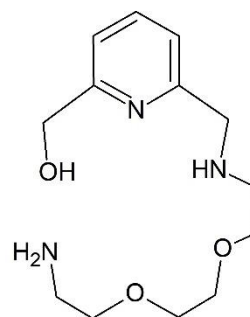


Obr. 19 Schéma přípravy ligandu L3

Pro zabránění vzniku dvojnásobně velkého makrocyklu (Obr. 20) se příslušný amin přidává pomalu a kontinuálně. Kromě požadovaného makrocyklu dále dochází ke vzniku vedlejších produktů, kterými jsou dvojnásobně velký makrocyklus V1 a nezacyklený produkt V2. Produkt V2 vzniká tak, že nezreagovaná aldehydická skupina je zredukována tetrahydroboritanem sodným, který se používá k redukci iminové skupiny na aminovou. V posledním kroku rovněž dochází k demetalaci z důvodu zvýšeného pH a oxidaci vzdušným kyslíkem (mangan se vysráží v podobě  $\text{MnO}_2$ ).



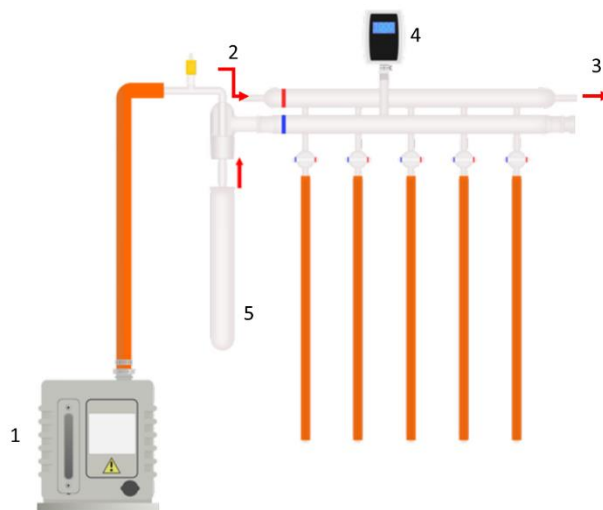
V1



V2

*Obr. 20 Vzorce vedlejších produktů syntézy L3 (dvojnásobně velký V1 a nezacyklený V2)*

## 4. Zajištění inertní atmosféry



Obr. 21 Schéma Schlenkovy aparatury 1-vakuová pumpa, 2-přívod inertního plynu (Ar/N<sub>2</sub>), 3-odvod inertního plynu, 4-manometr, 5-pojistná nádoba -vymrazovačka (cold trap) upraveno z [53]

K zajištění inertní atmosféry pro provádění reakcí citlivých na přítomnost kyslíku či vody je možné využít dvě základní aparatury, a to glovebox anebo Schlenkovu aparaturu. Schlenkova aparatura (inertní plyn-vakuový manifold) se skládá ze soustavy skleněných trubic, kohoutů a plastových hadic (Obr. 21). Součástí aparatury je rovněž vakuová pumpa a tlaková lahev s inertním plynem (dusík nebo argon). Je možné použít vymrazovačku (cold trap), chlazení kapalným dusíkem pojistné nádoby předřazené před vakuovou pumpu, čímž se zabrání vstupu par z reakcí do vakuové pumpy. Obzvláště je vhodné využít cold trap při odpařování rozpouštědla pod vakuem. Zajištění inertní atmosféry pak spočívá v odsátí vzduchu pomocí vakuové pumpy a následného načerpání inertního plynu. Cyklus aplikování vakua a inertního plynu se pro vyšší spolehlivost opakuje třikrát (tento proces se nazývá sekurace). [53]

## 5. Magnetické vlastnosti

Vliv na magnetické vlastnosti atomů a molekul mají výhradně elektrony (vliv jader je zanedbatelný). K popisu magnetických vlastností částic je používán magnetický moment

a pro popis magnetických vlastností látek je využívána magnetická susceptibilita. Magnetický moment elektronů se vyjadřuje pomocí jednotky Bohrův magneton, který je definován takto:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (2)$$

kde  $\mu_B = BM$  = Bohrův magneton,  $e$  = náboj elektronu,  $h$  = Planckova konstanta,  $m_e$  = klidová hmotnost elektronu. [54]

## 5.1 Magnetická susceptibilita

V praxi se v magnetochemii využívá jako hlavní měřitelná veličina magnetická susceptibilita  $\chi$ . Pro výpočet objemové susceptibility je nutné určit objemovou magnetizaci, která je definovaná jako celkový magnetický moment látky vztažený na její objem:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (3)$$

kde  $M$  = objemová magnetizace,  $\mu$  = celkový magnetický moment látky a  $V$  = objem látky. Objemovou magnetickou susceptibilitu pak získáme vztažením objemové magnetizace na intenzitu magnetického pole:

$$\chi = \frac{M}{B} \quad (4)$$

kde  $\chi$  = objemová susceptibilita,  $M$  = objemová magnetizace,  $B$  = intenzita magnetického pole.

K určení magnetické susceptibility se využívají Gouyovy váhy[55], Faradayovy váhy[56] nebo modernější technika SQUID (z anglického Superconducting Quantum Interference Device)[57]. Dále je nutné rozlišovat mezi jednotlivými magnetickými susceptibilitami (Tab. I).

*Tab. I Magnetické susceptibility*

označení	magnetická susceptibilita	Jednotka SI
$\chi$	objemová	bezrozměrná
$\chi_g$	hmotnostní	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$\chi_m$	molární	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

## 5.2 Magnetický moment

Magnetický moment je do značné míry určen počtem nepárových elektronů. Ze znalosti magnetického momentu můžeme vyvodit, jaký počet nepárových elektronů se v komplexní sloučenině nachází a lze rozhodnout, zdali se jedná o vysokospinové nebo nízko-spinové uspořádání. Efektivní magnetický moment lze vypočítat z hodnoty molární magnetické susceptibility:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k(\chi_m T)}{N_A \mu_0 \mu_B^2}} \quad (5)$$

kde:  $N_A$  = Avogardova konstanta,  $\mu_0$  = permeabilita vakua,  $\mu_B$  = Bohrov magneton,  $T$  = termodynamická teplota. Po dosazení konstant v jednotkách SI získáme tvar rovnice:

$$\mu_{eff} = 0,7977 \sqrt{(\chi_m T)} \quad (6)$$

Celkový magnetický moment elektronu se skládá ze spinového a orbitálního příspěvků. Spinový příspěvek k magnetickému momentu elektronu  $\mu_s$  je definován jako:

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} = g \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{n(n+2)} \quad (7)$$

kde  $\mu_s$  = spinový magnetický moment elektronu,  $\mu_B = BM$  = Bohrov magneton,  $s$  = absolutní hodnota spinového čísla,  $g$  = g-faktor (gyromagnetický poměr – pro volný elektron je g-faktor přibližně roven 2),  $n$  = počet nepárových elektronů. Hodnota spinového magnetického momentu jednoho elektronu je přibližně rovna 1,73 BM tato hodnota momentu však může být zvětšena nebo zmenšena orbitálním momentem hybnosti.

Při aproximaci lze magnetický moment zahrnující spinový a orbitální příspěvek vyjádřit rovnicí:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{(4S(S+1) + L(L+1))} \quad (8)$$

kde  $L$  = celkové kvantové číslo popisující orbitální moment hybnosti iontu,  $S$  = celkové spinové kvantové číslo. Tato rovnice platí pro většinu volných iontů kovů první řady

přechodných prvků v případě komplexních iontů je orbitální moment hybnosti zčásti vyrušen vlivem krystalového pole. [54,58]

U 4d a 5d prvků se významně projevuje vliv spin-orbitální interakce. Spin-orbitální interakci pro oktaedrické, respektive tetraedrické komplexy lze zahrnout k výpočtu čistě spinového magnetického momentu. Výsledná rovnice má tvar:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{n(n+2)}(1 - \alpha\lambda/\Delta_0) \quad (9)$$

kde:  $\alpha = 4$  pro základní term A a  $\alpha = 2$  pro základní term E,  $\lambda$  = spin-orbitální interakční konstanta a  $n$  = počet nepárových elektronů.

### 5.3 Závislost na teplotě

Vliv teploty na magnetickou susceptibilitu u paramagnetických sloučenin popisuje Curieho zákon:

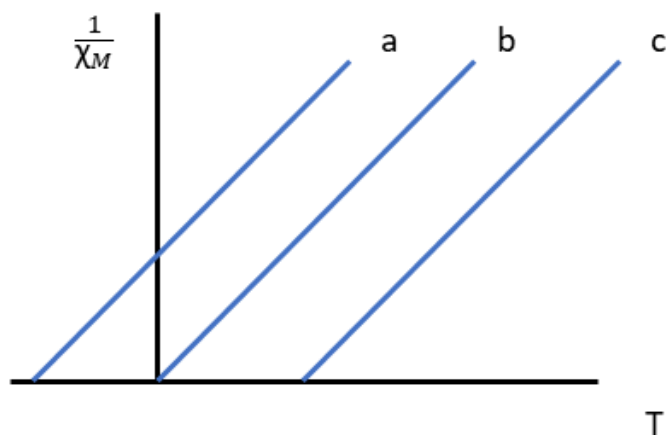
$$\chi = \frac{C}{T} \quad (10)$$

kde:  $\chi$  = objemová magnetická susceptibilita paramagnetické látky,  $C$  = Curieho konstanta a  $T$  = termodynamická teplota. Zobecnění Curieho zákona i pro látky, které ovlivňuje interakce feromagnetická respektive antiferomagnetická, se nazývá zákon

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

Curie-Weissův:

kde  $\chi$  = objemová magnetická susceptibilita paramagnetických látek,  $C$  = Curieho konstanta a  $T$  = termodynamická teplota a  $\theta$  = Weissova konstanta. Pokud je  $\theta$  kladná jsou magnetické vlastnosti ovlivněny feromagnetickou interakcí. V případě, že je  $\theta$  nulová, tak se jedná o paramagnetickou látku (chování látky odpovídá Curieho zákonu). Při záporné hodnotě  $\theta$  dochází k interakci antiferomagnetické.

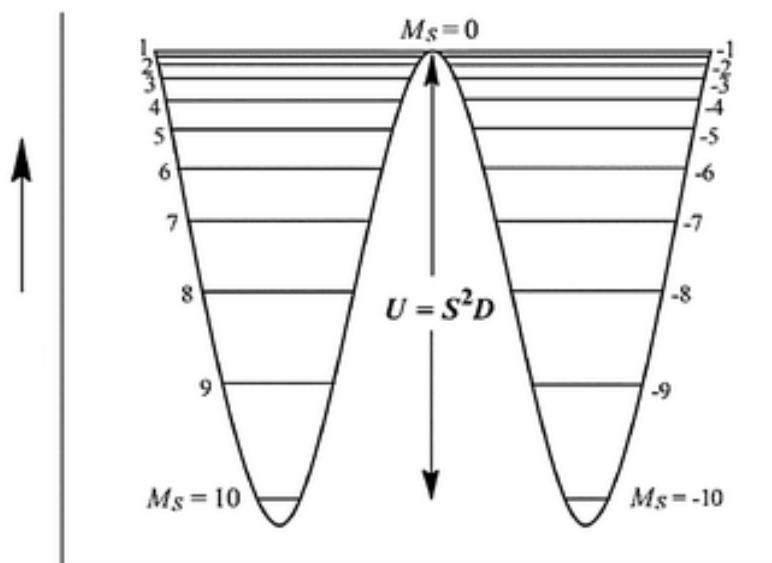


*Graf 1 Lineární tvar Curie-Weissova zákona. a) látky u nichž se projevuje antiferomagnetická interakce ( $\Theta < 0$ ), b) paramagnetické látky ( $\Theta = 0$ ) a c) látky vykazující feromagnetickou interakci ( $\Theta > 0$ )*

## 5.4 Molekulový magnetismus

Efekt, který hraje důležitou roli v rámci magnetismu na úrovni jednotlivých molekul, je magnetická anizotropie, neboli preferenční orientace magnetického momentu v určitém směru. Na vzniku magnetické anizotropie se u koordinačních sloučenin podílejí čtyři hlavní efekty. Vnitřní odpuzování elektronů, ligandové pole, spin-orbitální interakce a spin-spinové interakce. Magnetická anizotropie bývá v případě komplexních sloučenin d-prvků popisována pomocí parametrů D a E axiálního, respektive rombického štěpení v nulovém magnetickém poli (z angl. ZFS). Tyto parametry jsou udávány v  $\text{cm}^{-1}$ , čím větší je jejich hodnota, tím je anizotropie větší. [59]

### 5.4.1 Jednomolekulové magnety



Obr. 22 Energetické rozdělení spinových stavů v klastru  $[Mn_{12}O_2(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ , šipka vlevo znázorňuje rostoucí energii, základní energetický stav komplexu má spinové číslo rovno 10, převzato a upraveno z [62]

Pojmem jednomolekulové magnety (SMM z anglického výrazu Single Molecule Magnet, případně SIM – Single Ion Magnet) rozumíme sloučeniny, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace, která pochází z podstaty samotné částice a tím se liší od magnetů klasických. [60] Jako jednomolekulové magnety považujeme jak jednojaderné komplexy (SIM), tak vícejaderné komplexy. Dobu, po kterou zůstává vektor magnetizace orientován ve stejném směru vyjadřujeme mírou relaxace ( $\tau_0^{-1}$ ). Většina SMM vykazuje dobu relaxace v řádech mikrosekund výjimečně milisekund. [61]

Z důvodu axiální anizotropie se zápornou hodnotou parametru  $D$  dochází u jednomolekulových magnetů ke vzniku energetické bariéry mezi základními spinovými stavy. Rozštěpení spinových stavů můžeme znázornit na prvním objeveném jednomolekulovém magnetu –  $[Mn_{12}O_2(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$  (Obr. 22) [62]. Při termické relaxaci je systém nucen překonat energetickou bariéru značenou  $U$ , tato energie

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

závisí na spinovém čísle  $S$  a rovněž na parametru axiálního štěpení  $D$  (rovnice 12). Pro neceločíselnou hodnotu celkového spinového čísla pak platí rovnice:



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

kde  $U$  = energetická bariéra,  $S$  = celkové spinové číslo,  $D$  = parametr axiálního štepení.

V reálném systému však působí různé mechanismy relaxace (např. kvantového tunelování magnetizace), a tak je reálná energie  $U_{eff}$  vždy nižší než  $U$ . [63]

Při přípravě a studiu jednomolekulových magnetů byl v historii kladen důraz na zvýšení energetické bariéry  $U$ , a tedy i  $U_{eff}$ , pomocí zvýšení celkového spinu částice  $S$ , což vedlo k rozvoji vícejaderných komplexů s vysokým celkovým spinovým číslem. Ukázalo se však, že je u vícejaderných komplexů náročné zajistit dostatečné axiální štepení ( $D$ ) a proto byla pozornost soustředěna na zvyšování magnetické anizotropie, zvyšováním parametru  $D$ , čehož je možné dosáhnout cílenou změnou ligandového pole pomocí racionálního designu ligandů koordinujících se na centrální atomy komplexních sloučenin. V současné době jsou v centru zájmu vícejaderné komplexy, ve kterých mají jednotlivé stavební bloky charakter jednomolekulových magnetů, jedná se tak o promyšlený způsob syntézy dimerů a polynukleárních komplexů, který se často opírá o teoretické výpočty [63]. V tomto kontextu se jeví komplexy 4d a 5d prvků jako velmi slibné a účinné stavební bloky, které díky nevyhaslému příspěvku orbitálního momentu hybnosti vykazují velkou magnetickou anizotropii.

Jednou z možných cest výzkumu je využití jednomolekulových magnetů jako stavebních bloků u polymerních materiálů tzv. MOFů (z anglického MOF – Metal-Organic Framework). [64]

# Experimentální část

## Seznam chemikálií

Tab. II Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Dodavatel	Čistota (%)
1 aceton	Penta	99.5
2 acetonitril	Penta	98
3 amoniak p.a. vodný roztok 25 %	Lach-Ner	-
4 benzhydrazid	Sigma-Aldrich	98
5 borohydrid sodný	Sigma-Aldrich	98
6 diethylether	Sigma-Aldrich	98
7 dichlormethan	Penta	99.8
8 ethanol (denaturovaný)	Penta	96
9 ethanol bezvody p.a.	VWR	99.8
10 kyselina chlorovodíková	VWR	37
11 kyselina jodovodíková	Lach-Ner	57
12 methanol Reag. Ph. Eur.,ACS	VWR	99.5
13 rhenistan amonný	Sigma-Aldrich	99
14 silikagel 100 $\mu\text{m}$	VWR	-
15 síran sodný bezvodý p.a.	Penta	98
16 tetrahydrát heptamolybdenanu amonného (p.a.)	Penta	98
17 toluen p.a.	Penta	99
18 tributylamin	Sigma-Aldrich	98
19 triethylamin	Sigma-Aldrich	98
20 trifenyfosfin	P-Lab	99.5

## Přístrojové vybavení

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

**Monokrystalová rentgenová strukturní analýza:** Rentgenová strukturní analýza monokrystalů byla provedena na difraktometru XtaLAB Synergy-i (Rigaku) s mikrofokusem RTG zdrojem PhotonJet-i (Cu) a plošným detektorem HyPix Bantam.

**Nukleární magnetická rezonance:** Měření  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR spekter bylo provedeno na 400 MHz NMR spektrometru 400-MR od firmy Varian (Varian, Palo Alto, CA, USA). Naměřená spektra byla referencována na signály reziduálního nedeuterizovaného

rozpouštědla ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$   $^1\text{H}$  7,27 ppm), vnitřního standardu (TMS  $\delta$   $^1\text{H}$  0 ppm) nebo vnějšího standardu (10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  v  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta$   $^{31}\text{P}$  0 ppm). Multiplicita signálů byla označena symboly: s–singlet, d–dublet, t–triplet, q–kvartet, qv–kvintet, br. s.–broad singlet, m–multiplet. Měření probíhalo při laboratorní teplotě.

**Hmotnostní spektrometrie:** Hmotnostní spektra byla měřena pomocí přístroje LCQ Fleet Ion Mass Trap MS od firmy Thermo Scientific (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) s 3D iontovou pastí a ionizací elektrosprejem v kladném i záporném módu.

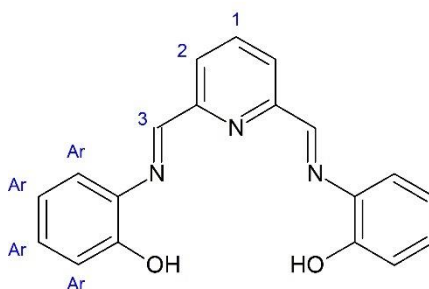
**Chromatografie na tenké vrstvě:** TLC chromatografie byla uskutečněna na destičkách TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>, Merck, hliníkové destičky 20 x 20 cm. Pro detekci bylo využito zhášení fluorescence pod UV lampou (254 nm).

**Zajištění inertní atmosféry:** K zajištění inertní atmosféry bylo využito Schlenkovy aparatury s inertním plynem Ar a vakuovou rotační křídélkovou pumpou CRV PRO 4 od firmy Welch (Gardner Denver Thomas GmbH, Furstenfeldbruck, Germany)

**Lineární pumpa:** Pro syntézu makrocyclického ligandu L3 byla použita jednonanálová pumpa NE-300 (New Era Pump Systems, Inc., Farmingdale, NY, USA) a 20ml HSW Norm-Ject injekční stříkačky. Rychlost přídatku/infuze byla 1 ml/min.

## 6. Syntéza ligandů

### 6.1 2,6-pyridindikarboxaldehyd-bis(o-hydroxyfenylimin) (L1)



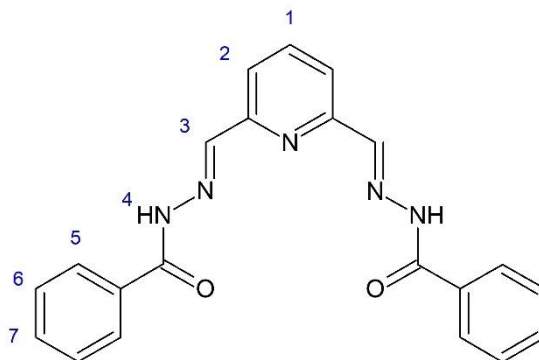
Syntéza ligandu L1 byla provedena za podle postupu uvedeného v literatuře [50]. Produkt byl izolován ve formě žluto-hnědého prášku (2,2 g; 94 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,89 (s, 2H, H3); 8,28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz, 2H, H2); 7,97 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,83$  Hz, 1H, H1); 7,43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,83$  Hz, 1H, HAr); 7,38 (s, 2H); 7,23 - 7,31 (m, 3H, HAr); 7,06 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,22$  Hz, 2 H, HAr); 6,90 – 7,00 (m, 2 H, HAr); 3,72 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,91$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ); 1,24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,04$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ -).

## 6.2 2,6-diformylpyridin-bis(benzoylhydrazon) (L2)

Ligand L2 byl připraven dle postupu převzatého z literatury [51]. Produkt byl izolován ve formě bílého prášku (1,58 g, 85 %).

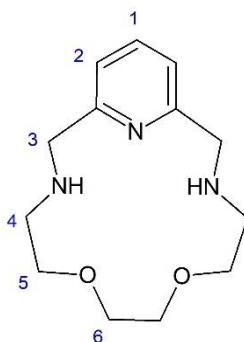
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO} + \text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12,10 (s, 2 H, H4); 8,54 (s, 2 H, H3); 8,07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,83$  Hz, 2H, H2); 7,96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,83$  Hz, 4 H, H5); 7,86 – 7,94 (m, 1 H, H1); 7,56 – 7,64 (m, 2 H, H7); 7,46 – 7,56 (m, 4H, H6).



## 6.3 3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien (L3)

Ligand L3 byl připraven podle postupu uvedeném v literatuře [52]. Produkt byl získán ve formě žlutohnědého oleje (0,32 g; 17 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,52 – 7,56 (t, 1 H, H1); 7,02 (d, 2 H, H2); 3,90 (s, 4 H, H3); 3,70 (m, 4 H, H5); 3,66 (s, 4 H, H6); 2,65 – 3,00 (m, 9 H, H4).



## 7. Syntéza prekurzorových komplexů

### 7.1 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$

Pentachloroamomolybdenitan amonný byl připraven dle literatury [65]. 5,00 g ( $4 \cdot 10^{-3}$  mol) tetrahydrátu molybdenanu amonného ( $M_r = 1235,86$ ) bylo rozpuštěno ve 100 ml kyseliny chlorovodíkové. Po přidání 20,00 g cínu ve formě kuliček byla reakční směs zahřívána po dobu 12 min za neustálého míchání. Poté bylo přidáno 5,00 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a v momentě, kdy se chlorid amonný rozpustil (3 min), byla reakční směs vložena na minutu do ledové lázně a poté na 2 h do lednice. Reakční směs byla zfiltrována za použití frity S4 za sníženého tlaku, první frakce byla získána promytím filtračního koláče methanolem a usušením v exsikátoru. Filtrát byl uložen do lednice a po třech týdnech byla jeho filtrací a promytím methanolem získána druhá frakce. Celkově bylo získáno 6,48 g (výťažnost 68%). Pro další experimenty byla využita druhá frakce.

EA: Vypočteno pro  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  ( $M_r = 327,317$ ) N = 8,56 %, H = 3,08 %.

Nalezeno první frakce: N = 9,38 %, H = 3,07 %, druhá frakce: N = 8,36 %, H = 2,91 %.

### 7.2 $[\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Jodo-dioxo-bis(trifenylfosfin)-rheničný komplex byl připraven dle literatury [66] s meziproduktem  $[\text{ReI}_2\text{O}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$ . Zelený práškový dijodo-oxo-ethoxo-bis(trifenylfosfin)rheničný komplex  $[\text{ReI}_2\text{O}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  byl připraven rozpuštěním 0,50 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) rhenistanu amonného ( $M_r = 268,24$ ) ve směsi 15 ml ethanolu a 2,5 ml kyseliny jodovodíkové za přítomnosti 2,50 g ( $1 \cdot 10^{-2}$ ) mol trifenylfosfinu. Po 15 min zahřívání pod zpětným chladičem byl ochlazen na laboratorní teplotu a zfiltrován na fritě

S4 za sníženého tlaku. Filtrační koláč byl promyt 15 ml ethanolu a 15 ml diethyletheru. Izolovaného meziprojektu bylo 1,35 g (71%).

Fialový komplex  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  byl připraven z 0,50 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol)  $[\text{ReI}_2\text{O}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  mícháním po dobu 2h za přístupu vzduchu ve směsi 25 ml acetonu s 1 ml vody.  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  byl izolován pomocí filtrace na fritě S4 za sníženého tlaku a byl promyt 10 ml ledového acetonu.  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  byl získán jako fialový prášek (0,32 g, 77 %).

EA: Vypočteno pro  $[\text{ReI}_2\text{O}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  (Mr: 1025,65) C = 44,50 %, H = 3,44 %, Nalezeno  $[\text{ReI}_2\text{O}(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  C = 45,68 % H = 3,48 %.

Vypočteno pro  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (Mr: 869,68) C = 49,72 % H = 3,48 %, Nalezeno  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  C = 49,26 % H = 3,48 %.

### 7.3 $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{MeCN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Tento prekurzor byl připraven dvoukrokovou syntézou, kde v prvním kroku byl z rhenistanu amonného připraven komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  dle postupu z literatury [67]. V Erlenmeyerově baňce o objemu 50 ml bylo rozpuštěno 0,50 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) rhenistanu amonného ve směsi 3 ml kyseliny chlorovodíkové v 15 ml ethanolu (96%). Směs byla přivedena k varu pod zpětným chladičem a do refluxující reakční směsi byl přidán horký roztok 2,77 g ( $11 \cdot 10^{-3}$  mol) trifenylofosfinu v 15 ml ethanolu. Reakční směs byla nadále za stálého míchání zahřívána po dobu 30 min. Filtrací na fritě S4 s následným promytím ethanolem a diethyletherem byl izolován zelený prášek  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (1,47 g, 95 %).

Druhým krokem bylo nahrazení kyslíkového atomu v komplexu  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  za acetonitril. Tato substituční reakce proběhla dle literatury [68], rozsuspendováním 0,50 g ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ve směsi 3,5 ml acetonitrilu a 4,0 ml toluenu za přidání 0,50 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) trifenylofosfinu. Reakční směs byla refluxována po dobu 2 h. Do vychladlého roztoku bylo přidáno 10 ml absolutního ethanolu. Produkt byl získán jako oranžovožlutý prášek (0,35 g 67 %).

EA: Vypočteno pro  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (Mr: 833,14) C = 51,90 %, H = 3,63 % Cl = 12,77 %;

nalezeno C = 52,7 % H = 3,77 % Cl = 11,90 %.

Vypočteno pro  $[\text{Re}(\text{MeCN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (Mr: 858,19): C = 53,18 %, N = 1,63 %, H = 3,88 %;

nalezeno C = 53,41 %, N = 1,53 %, H = 3,86 %.

## 8. Syntéza komplexů s ligandy L1-L3

Všechny reakce prekursorových komplexů s ligandy byly prováděny v inertní atmosféře argonu ve Schlenkové aparatuře. Všechna rozpouštědla byla před reakcí odvzdušněna probubláním za varu argonem.

### 8.1 [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>]

Příprava sloučeniny [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>] proběhla analogicky k postupu přípravy sloučeniny [Mo(L2')Cl<sub>2</sub>] (Obr. ) z literatury [38]. Ke 100 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] bylo přidáno 97 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L1. Za inertních podmínek bylo pomocí injekční stříkačky přidáno 12 ml odvzdušněného methanolu. Reakční směs byla míchána po dobu 2 h v inertní atmosféře argonu, následně byla směs přefiltrována pomocí injekční stříkačky a stříkačkového teflonového filtru (0,45 μm). Filtrát byl ponechán volně krystalizovat. Produkt reakce se nepodařilo izolovat.

### 8.2 [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>]

Postup při syntéze sloučeniny [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>] vycházel z literárního zdroje [38]. Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 100 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] spolu s 113 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L2. Za inertních podmínek bylo k reakční směsi přidáno 12 ml odvzdušněného methanolu a 0,09 ml ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol) triethylaminu. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 2 h a následně pomocí stříkačkového teflonového filtru (0,45 μm) zfiltrována. Filtrát byl ponechán volně stát. Vzniklá sraženina neodpovídala svým složením komplexu [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>].

### 8.3 [Mo(L3)Cl<sub>2</sub>]

Obdobně jako při přípravě komplexů [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>] a [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>] byl i postup při přípravě komplexu [Mo(L3)Cl<sub>2</sub>] vytvořen na základě modifikace postupu prezentovaného v publikaci [38]. Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 100 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] společně s 77 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L3. Další postup byl totožný s postupem při přípravě [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>] a [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>]. Komplex [Mo(L3)Cl<sub>2</sub>] se nepodařilo izolovat.

## 8.4 [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Úpravou postupu přípravy látky [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>] byl vytvořen postup pro přípravu komplexu [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 100 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) prekuzorového komplexu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] společně s 97 mg ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L1 a 157 mg ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol) trifenylofosfinu (Mr = 262,23 g/mol). Obdobně jako při přípravě [Mo(L1)Cl<sub>2</sub>] bylo k výchozím látkám přidáno 12 ml odvzdušněného methanolu a směs byla míchána po dobu 2 h v inertní atmosféře. Následovalo zfiltrování pomocí PTFE stříkačkového filtru. Připravený komplex [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] se z roztoku nepodařilo izolovat.

Charakterizace:

MS(+) nalezeno: 935,82 [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 674,93 [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>.

Vypočteno: 935,84; 673,55.

## 8.5 [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Úpravou postupu pro přípravu komplexu [Mo(L2)Cl<sub>2</sub>], byl vytvořen postup pro přípravu komplexu [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Úprava spočívala v přidání dvou ekvivalentů trifenylofosfinu (157 mg,  $6 \cdot 10^{-4}$  mol) ke komplexní sloučenině (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mo(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] (100 mg,  $3 \cdot 10^{-4}$  mol) a ligandu L2 (113 mg,  $3 \cdot 10^{-4}$  mol). Připravený komplex se nepodařilo izolovat.

Charakterizace:

MS(+) nalezeno: 990,75 [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 728,96 [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>; 394,16 [L3+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>.

Vypočteno: 989,90; 727,60; 394,38

## 8.6 [Re(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]I

Komplex [ReL1(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]I byl připraven úpravou postupu uvedeného v literatuře [45]. Syntéza spočívala v navázení 100 mg ( $1,15 \cdot 10^{-4}$  mol) prekuzoru [ReIO<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a 73 mg ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L1 do Schlenkovy baňky, následně byla baňka sekurována. Pomocí injekční stříkačky bylo k prekuzoru a ligandu přidáno 12 ml odvzdušněného bezvodého ethanolu. Reakční směs byla zahřívána za stálého míchání po dobu 2 h. Následovala filtrace přes fritu za použití vakua za přístupu vzduchu a filtrát byl ponechán volně stát, přičemž z filtrátu vykryštalizovaly po třech dnech černé krystaly vhodné pro rengenostрукturní analýzu. Bylo izolováno 22 mg komplexu (výťažnost 20 %).



Charakterizace:

Elementární analýza:

vypočteno pro  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  ( $M_r = 1153,01$ ): C = 57,29 %, N = 3,64 %; H = 3,76 %;  
nalezeno: C = 56,59 %, N = 3,57 %, H = 4,09 %.

Rentgenostrukturní analýza monokrystalu (viz diskuze).

MS(+) nalezeno: 1025,78  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ; 764,03  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]^+$

Vypočteno: 1026,10; 763,82.

$^{31}\text{P}$ -NMR((400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm -5,43

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 7,54 (s, 3H); 7,22-7,44 (m, 47 H); 6,93 (d,  $J = 7,83, 2$  H); 6,63 (t,  $J = 7,63, 2$  H); 6,40 (d,  $J = 7,83$  Hz, 2 H); 6,22 – 6,34 (m, 3 H); 6,08 – 6,18 (m, 2 H); 3,73 (q,  $J = 7,04$  Hz, 1 H); 1,16 – 1,32 (m, 7 H)

## 8.7 $[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$

Postup přípravy sloučeniny  $[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  spočíval v úpravě postupu uvedeného v publikaci [45]. K 50 mg ( $0,6 \cdot 10^{-4}$  mol) prekurzorového komplexu  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  bylo přidáno 43 mg ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol) ligandu L2. K výchozím látkám bylo za inertních podmínek přidáno 6 ml odvzdušněného absolutního ethanolu, 0,1 ml ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol) tributylaminu a 30 mg ( $1,12 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{PPh}_3$ . Komplexní částici  $[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  se z roztoku nepodařilo izolovat.

Charakterizace:

MS(+) nalezeno: 1079,87  $[(\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2)]^+$ ; 818,07  $[(\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]^+$

Vypočteno: 1080,15; 817,87.

## 8.8 $[\text{ReCl}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]$

Příprava komplexu  $[\text{ReCl}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]$  spočívala v modifikaci postupu přípravy komplexu  $[\text{ReCl}(\text{L2}')(\text{PPh}_3)]$  z literatury [47], kdy bylo k 50 mg ( $6 \cdot 10^{-5}$  mol)  $[\text{Re}(\text{MeCN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  přidáno 18 mg ( $6 \cdot 10^{-5}$  mol) ligandu L1. Jako rozpouštědlo byl v tomto případě použit odvzdušněný isopropanol (10 ml). Reakční směs byla za inertních podmínek zahřívána na 40°C přes noc. Poté byla kapalina odsáta pomocí injekční jehly a stříkačky. MS analýza reakční směsi nenasvědčuje významnější tvorbu produktu  $[\text{ReCl}(\text{L1})(\text{PPh}_3)]$ , který ze směsi nebyl izolován.

Charakterizace:

MS(+)nalezeno: 340,11 [L1+Na<sup>+</sup>]<sup>+</sup>

Vypočteno: 340,33

## 8.9 [ReCl(L2)(PPh<sub>3</sub>)]

Postup přípravy komplexu [ReCl(L2)(PPh<sub>3</sub>)] byl založen na úpravě postupu literatury [47]. Do Schlenkovy aparatury bylo naváženo 50 mg ( $6 \cdot 10^{-5}$  mol) [Re(MeCN)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a 22 mg ( $6 \cdot 10^{-5}$  mol) ligandu L2. Po přidání 10 ml absolutního odvzdušněného ethanolu bylo za inertních podmínek přidáno 0,17 ml tributylaminu. Reakce byla míchána a zahřívána přes noc. Kapalina pak byla odstraněna od nerozpustných reziduí pomocí injekční stříkačky. Rozpouštědlo bylo odstraněno pomocí vakua a vzniklá sraženina byla promyta diethyletherem. Zbytek rozpouštědla byl opět odpařen pomocí vakua. Proces promývání byl zopakován a černá sraženina byla rozpuštěna v dichlormethanu. Komplex se z roztoku dichlormethanu nepodařilo izolovat.

Charakterizace:

MS(+)nalezeno: 1079,89 [Re(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 818,13 [Re(L2)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>; 394,15 [L2+Na]<sup>+</sup>

Vypočteno: 1080,15; 817,87; 394,38.

## 8.10 [ReCl(L3)(PPh<sub>3</sub>)]

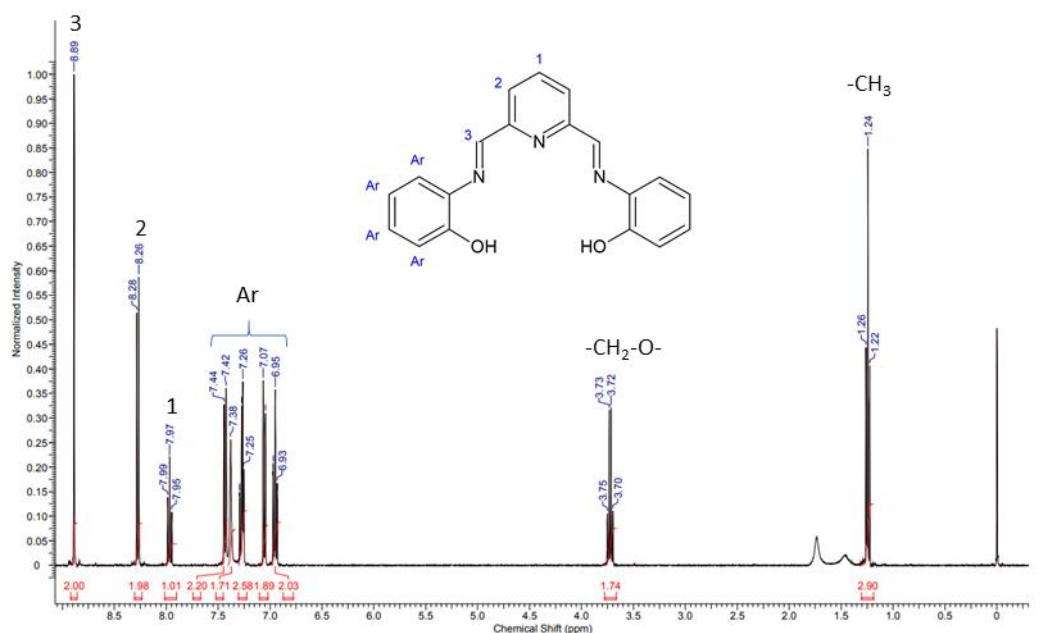
Obdobně jako u komplexů [ReCl(L1/L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] byl postup přípravy [ReCl(L2)(PPh<sub>3</sub>)] založen na úpravě postupu z literatury [47]. K 50 mg [Re(MeCN)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bylo přidáno ekvivalentní množství ligandu L3 (15 mg). Po přidání odvzdušněného absolutního ethanolu byla směs zahřívána na 40°C za stálého míchání přes noc. Poté byla kapalná fáze odsáta injekční stříkačkou. Komplexní sloučeninu [ReCl(L3)(PPh<sub>3</sub>)] se nepodařilo izolovat.

## 9. Diskuze

### 9.1 Syntéza ligandů

#### 9.1.1 L1

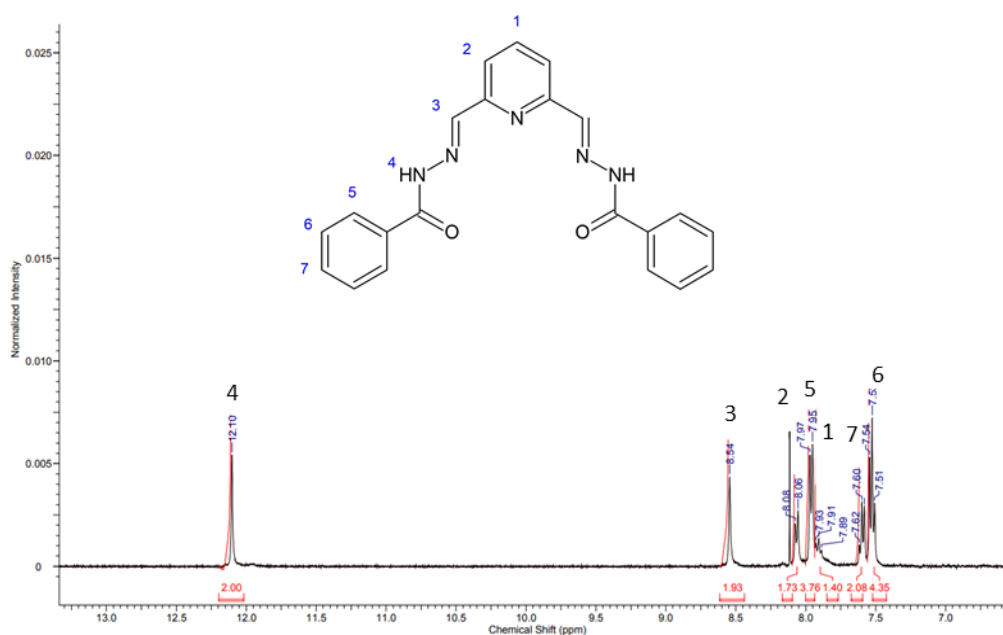
Ligand L1 byl připraven s výtěžností 94 %, což je vyšší výtěžek než v literatuře [50], kde je popsán výtěžek 90 %. Barva L1 byla žlutohnědá, což vypovídá o možném znečištění ligandu nerozpustnými vedlejšími produkty. Při provedení reakce v prostředí methanolu byla výtěžnost 89 %.  $^1\text{H-NMR}$  spektrum (Obr.23) ukazuje dostatečnou čistotu produktu a je v dobrém souhlasu s literaturou včetně přítomnosti jedné molekuly ethanolu na molekulu ligandu.



Obr. 23  $^1\text{H-NMR}$  spektrum ligandu L1 měřeno v  $\text{CDCl}_3$

### 9.1.1 L2

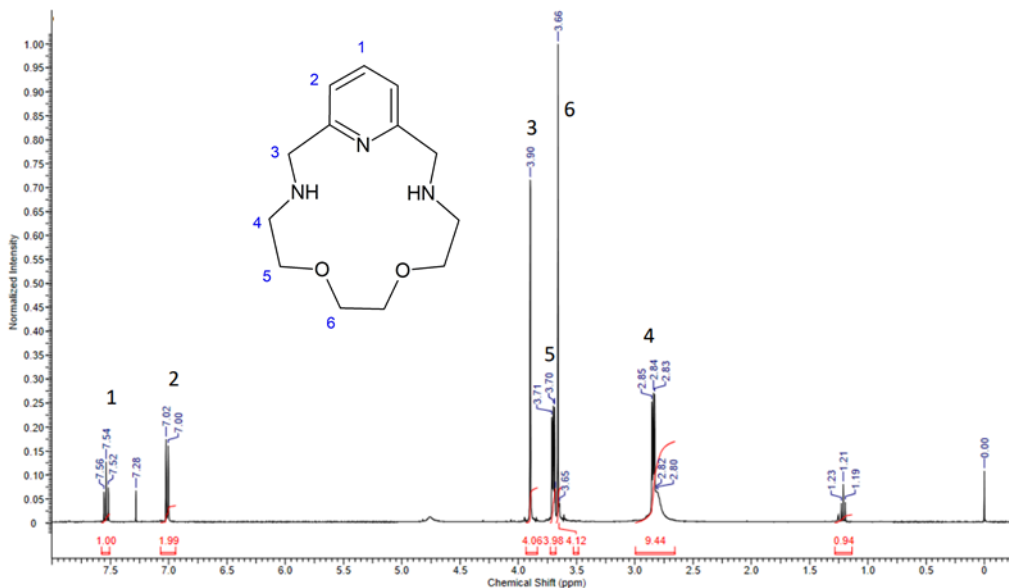
Ligand L2 byl připraven s výtěžností 85 %, oproti literatuře [51] je tato výtěžnost o 10% nižší, což může být způsobeno přidavkem malého množství kyseliny chlorovodíkové. Čistě bílá barva produktu a  $^1\text{H-NMR}$  spektrum (Obr. 24) vypovídají o dostatečné čistotě produktu. Jelikož byl ligand nerozpustný v deuterovaném chloroformu bylo přidán deuterovaný DMSO.



Obr. 24  $^1\text{H-NMR}$  spektrum ligandu L2 měřeno ve směsi DMSO a  $\text{CDCl}_3$

### 9.1.2 L3

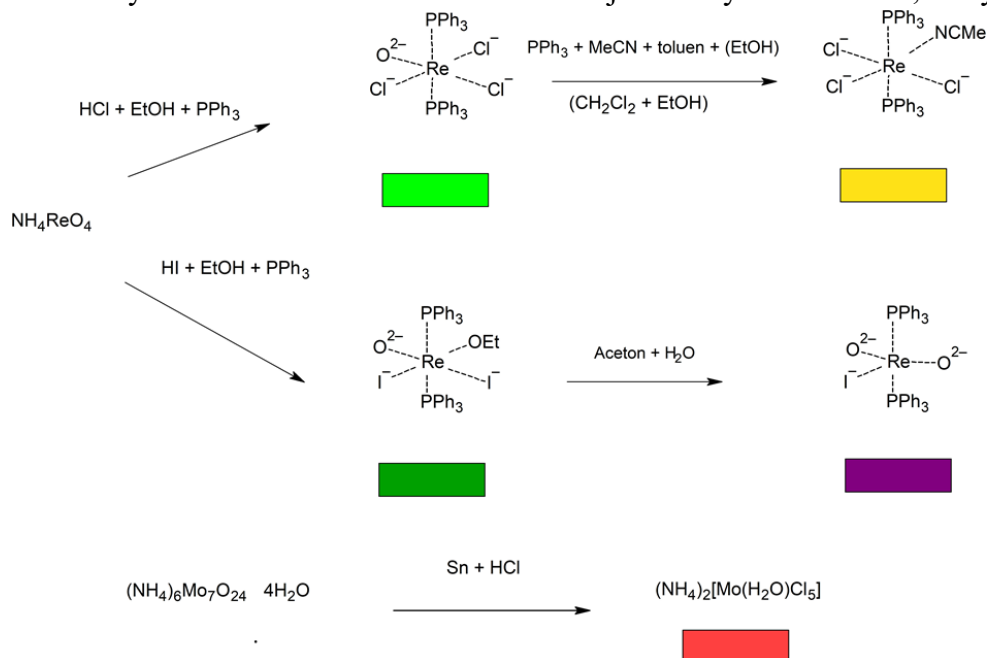
Ligand L3 byl připraven podle literatury [52] s výtěžností pouze 17 %. Značně nižší výtěžnost oproti literatuře (74 %) mohla být zapříčiněna vlhkostí v  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , což mohlo vést ke zvýšenému vzniku vedlejších produktů, a to dvojnásobně velkého ligandu a nezacykleného ligandu viz kapitola 3.5.1.3. Případně neobjasněnou chybou v pracovním postupu.  $^1\text{H-NMR}$  spektrum (Obr. 25) dokazuje dostatečnou čistotu připraveného ligandu.



Obr. 25  $^1\text{H-NMR}$  spektrum ligandu L3, měřeno v  $\text{CDCl}_3$

## 9.2 Syntéza prekurzorových komplexů molybdenu a rhenia

Jako výchozí látka pro přípravu sloučenin rhenia byl použit komerčně dostupný rhenistan amonný  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , který bylo nutné pro přípravu sloučenin s nízkými oxidačními čísly zredukovat. Jako redukční činidlo je vhodný triphenylfosfin, který jako



Obr. 26 Schéma přípravy prekurzorových komplexů, obdélník představuje přibližnou barvu sloučenin, rhenistan amonný a tetrahydrát heptamolybdenanu amonného jsou bílé krystalické látky

ligand stabilizuje centrální atomy v nízkých oxidačních stavech a připravené prekurzory jsou tak stabilní na vzduchu. Výchozí komerčně dostupnou sloučeninou molybdenu byl tetrahydrát molybdenanu amonného. Syntézu prekurzorů shrnuje schéma na Obr. 26

Výtěžnost přípravy prekurzorového komplexu molybdenu byla 68 %, Oproti výtěžnosti 80 % publikaci [65] je výtěžnost poněkud nižší. Důvodem můžou být nečistoty v použitém molybdenanu. Elementární analýza nasvědčuje znečištění první frakce. Pro další syntézy byla použita pouze druhá frakce.

Výtěžnost přípravy fialového komplexu  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)]$  byla 71 % v prvním a 60 % v druhém kroku syntézy. Při pokusech o rekrystalizaci z horkého soustavy toluenu a hexanu však docházelo ke změně zbarvení. Elementární analýza získané červené látky potvrdila, že se při rekrystalizaci z komplexu uvolňuje ligand  $\text{PPh}_3$  a vzniká sloučenina  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)]$ . Z tohoto důvodu byl pro další syntézy použit nerekrystalizovaný komplex  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Výsledky elementární analýzy:

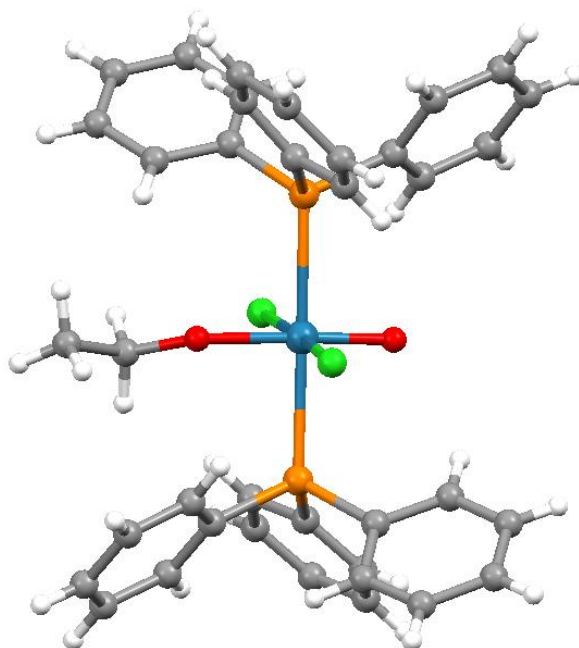
nalezeno $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ před rekrystalizací:	49,26 % C; 3,47 % H;
vypočteno pro $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Mr = 869,68):	49,72 % C; 3,48 % H.
nalezeno $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ po rekrystalizaci:	35,50 % C; 2,43 % H;
vypočteno pro $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)]$ (Mr = 607,40):	35,59 % C; 2,49 % H;

### 9.2.1 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$

Komplex  $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$  byl připraven dvoukrokovou syntézou z rhenistanu amonného. V prvním kroku byl připraven  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  jasně žlutozeleného zbarvení, tato barva je v rozporu se žlutou barvou, kterou popisují vzniklý komplex v literatuře [67]. Z publikace [69] vyplývá, že komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  může nabývat žluté i zelené barvy, a to v závislosti na tvaru krystalové mřížky, pokud se jedná o směs obou krystalických struktur má produkt barvu žlutozelenou s odstínem dle převažující formy krystalů.

V druhém kroku reagoval komplex  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  s acetonitrilem za vzniku  $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ . Rekrystalizací převrstvením roztoku  $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$  v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ethanolom byly připraveny žlutooranžové krystaly. Výtěžnost této reakce byla 67 %. V literatuře [68] je prezentována výtěžnost 90%. Rozdílná výtěžnost mohla být způsobena nečistotami, které obsahovaly výchozí látky  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  a  $\text{PPh}_3$ .

Při syntéze  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  bylo nutné přidávat horký ethanolický roztok  $\text{PPh}_3$  do směsi rhenistanu v roztoku koncentrované kyseliny v ethanolu za varu. Pokud byl přidán trifenylofosfin do směsi za studena došlo k formaci komplexu  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  tento komplex nereagoval s acetonitrilem a následnou rekrystalizací z acetonu byly připraveny monokrystaly  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$  vhodné k rentgenostrukturní analýze (Obr. 27).



Obr. 27 Struktura vedlejšího produktu  $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$ , modrá = atom rhenia, červená = atomy kyslíku, oranžová = atomy fosforu, zelená = atomy chlóru, šedá = atomy uhlíku, bílá = atomy vodíku

## 9.3 Příprava komplexů s koordinačním číslem 7

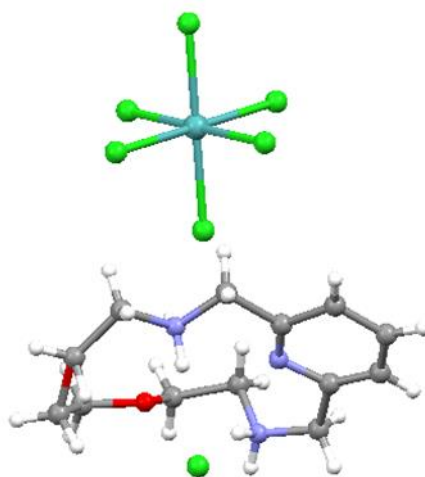
### 9.3.1 $[\text{Mo}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ , $[\text{Mo}(\text{L2})\text{Cl}_2]$ a $[\text{Mo}(\text{L3})\text{Cl}_2]^{2+}$

Při reakci ligandu L1 s  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  došlo k výrazné barevné změně pár sekund po přidání rozpouštědla. Hmotnostní spektrum reakční směsi připravovaného komplexu  $[\text{Mo}(\text{L1})\text{Cl}_2]$  vypovídá o přítomnosti většího počtu sloučenin s izotopickým zastoupením naznačujícím přítomnost Mo. Žádný výraznější pík zde však neodpovídá částicím odvoditelným od sloučeniny  $[\text{Mo}(\text{L1})\text{Cl}_2]$ . Vznik této sloučeniny nepotvrdila ani elementární analýza vzniklé sraženiny.

Při přípravě sloučeniny  $[\text{Mo}(\text{L}2)\text{Cl}_2]$  byla patrná barevná změna až po přidání báze ( $\text{Et}_3\text{N}/\text{But}_3\text{N}$ ). Hmotnostní spektrum reakční směsi nenasvědčuje výhradní formaci této sloučeniny.

V případě přípravy komplexu molybdenu s makrocyclickým ligandem L3 ( $[\text{Mo}(\text{L}3)\text{Cl}_2]$ ) docházelo ke změně zbarvení na černou ihned po přidání rozpouštědla. Při pokusu o vykrystalizování komplexu převrstvením přefiltrované směsi diethyletherem došlo k formaci monokrystalů sloučeniny se sumárním vzorcem  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}_7\text{MoN}_3\text{O}_2$  (Obr. 28) ve které se Mo vyskytuje v oxidačním stavu (IV). Tato sloučenina je obdobná, jako sloučenina  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{N}=\text{CHPh}]_2[\text{MoCl}_6]$ , která vzniká reakcí  $\text{MoCl}_5$  s  $(\text{PhCH}_2)_3\text{N}$ . Sloučeniny tohoto typu jsou velmi citlivé na hydrolyzu [70]. V této sloučenině je vystupuje ligand L3 ve formě dvojnásobně naprotonizovaného kationtu, kdy tyto protony pravděpodobně pochází z hydrolyzy přítomných molekul vody a zbývající oxidové ionty vytváří tmavou sraženinu.

Výsledky těchto experimentů naznačují, že příprava sloučenin typu  $[\text{Mo}(\text{L})\text{Cl}_2]$  je citlivá na reakční podmínky. Je pravděpodobné, že i malé množství vody v reakční směsi může vést k nechtěným produktům. Možným řešením tohoto problému je využití účinných technik vysoušení rozpouštědel (frakční destilace, vymrazování, reakce s Mg). Dále je vhodné uvažovat nad využitím prekurzorového komplexu, který neobsahuje molekulu vody, například  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{MeCN})\text{Cl}_4]$ .

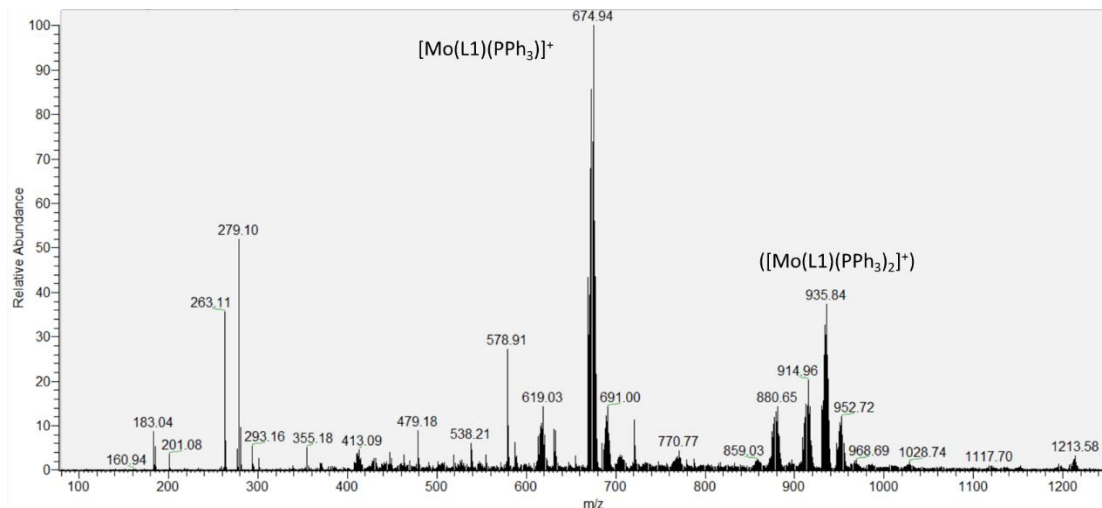


Obr. 28 Molekulová struktura vzniklého komplexu  $\text{H}_2\text{L}3[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\text{Cl}$ , zelená = atomy chlóru, šedá = atomy uhlíku, modrá = atomy dusíku, červená = atomy kyslíku, světle modrá = atomy molybdenu, bílá = atomy vodíku.



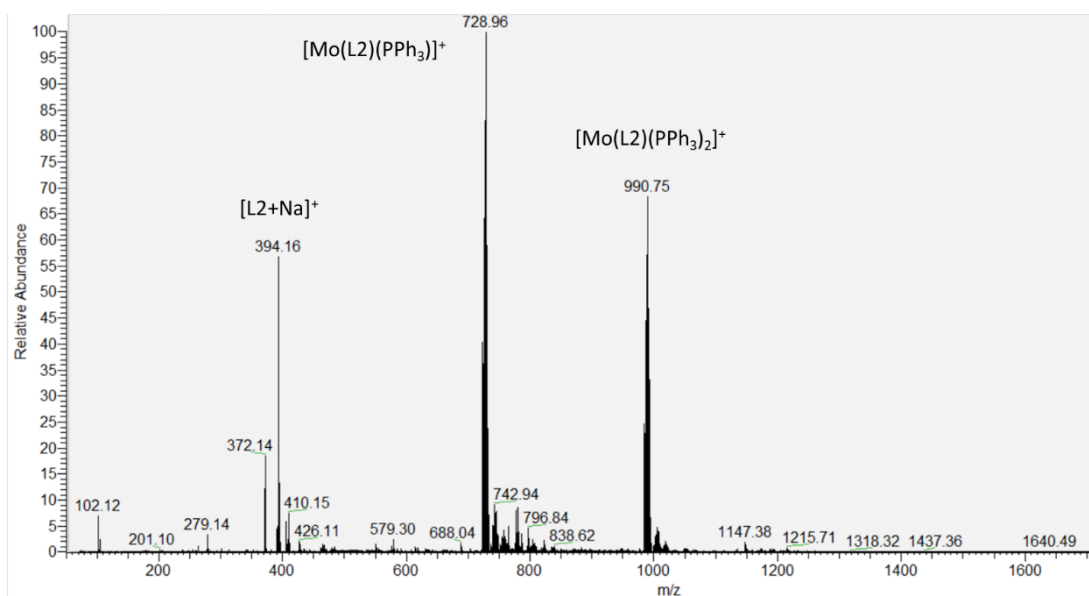
### 9.3.2 [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Z hmotnostního spektra reakční směsi [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Obr. 29) můžeme usuzovat, že během reakce vzniká částice [Mo<sup>III</sup>(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



Obr. 29 Hmotnostní spektrum reakční směsi [Mo(L1)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Hmotnostní spektrum reakční směsi přípravy komplexu [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Obr. 30) nasvědčuje formaci částice [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> o hodnotě m/z 990,75 rovněž se zde



Obr. 30 Hmotnostní spektrum zfiltrované reakční směsi [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

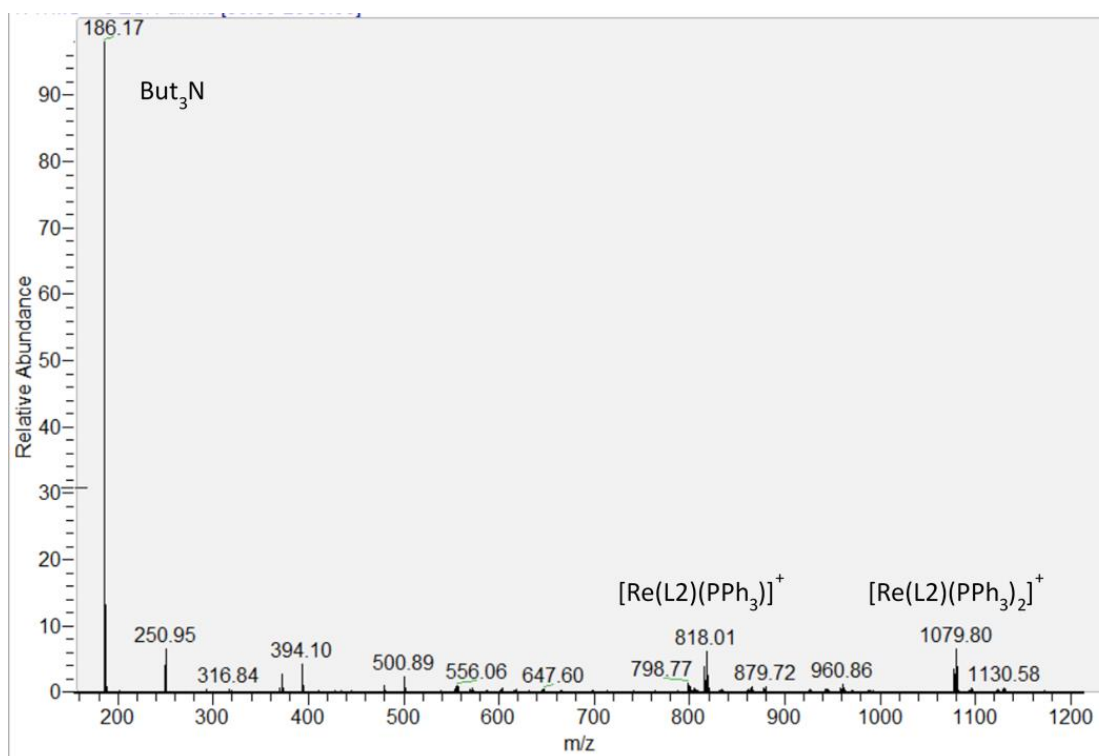
vyskytuje signál o hodnotě m/z 728,96, který odpovídá částici [Mo(L2)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Při reakcích prekursoru molybdenu s ligandy L1 a L2 za přítomnosti trifenylofosfinu je zřejmý silnější stabilizační efekt nízkého oxidačního stavu centrálního atomu trifenylofosfinovými ligandy ( $\pi$ -akceptor) oproti ligandům chloridovým ( $\pi$ -donor) a

nedochází k oxidaci  $\text{Mo}^{\text{III}}$  do vyšších oxidačních stavů jako v případě reakce pouze s chloridovými ligandy.

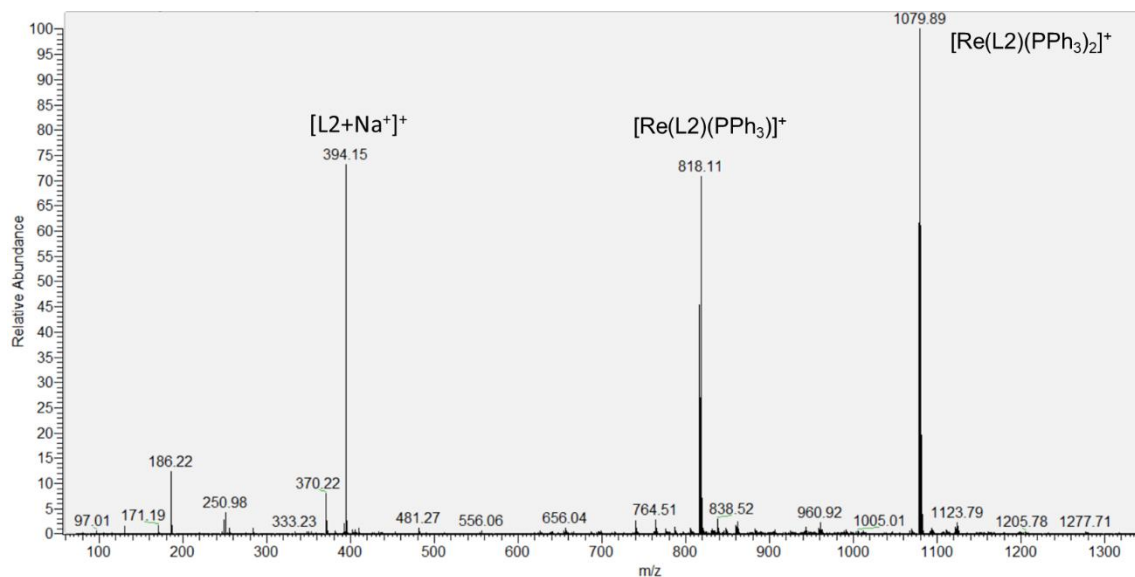
### 9.3.3 $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]$ , $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

Analýza reakční směsi  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]$  pomocí hmotnostní spektrometrie dokazuje přítomnost částic  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]^+$  s hodnotou  $m/z = 1079,79$  a  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]^+$  s hodnotou  $m/z = 818,01$ . Kromě signálu, který odpovídá  $\text{But}_3\text{N}$  není ve spektru patrné významné znečištění. (Obr. 31).



Obr. 31 Hmotnostní spektrum reakční směsi  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]$

Analýza pomocí hmotnostní spektrometrie dokazuje, že při syntéze  $[\text{ReCl}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  vzniká částice  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]^+$ . V hmotnostním spektru (Obr. 32) pevného produktu



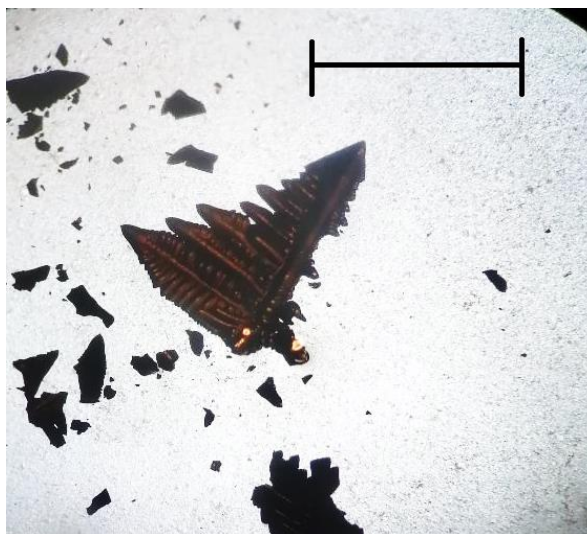
Obr. 32 Hmotnostní spektrum přečištěného produktu při přípravě komplexu  $[\text{ReCl}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  rozpuštěno v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

reakce promytého diethyletherem je jasně patrný iont  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]^+$  a jeho fragment  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]^+$ . Tento fakt nasvědčuje vyšší pravděpodobnosti tvorby komplexní částice  $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)_2]$  než očekávaného komplexu  $[\text{ReCl}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ .

### 9.3.4 $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$

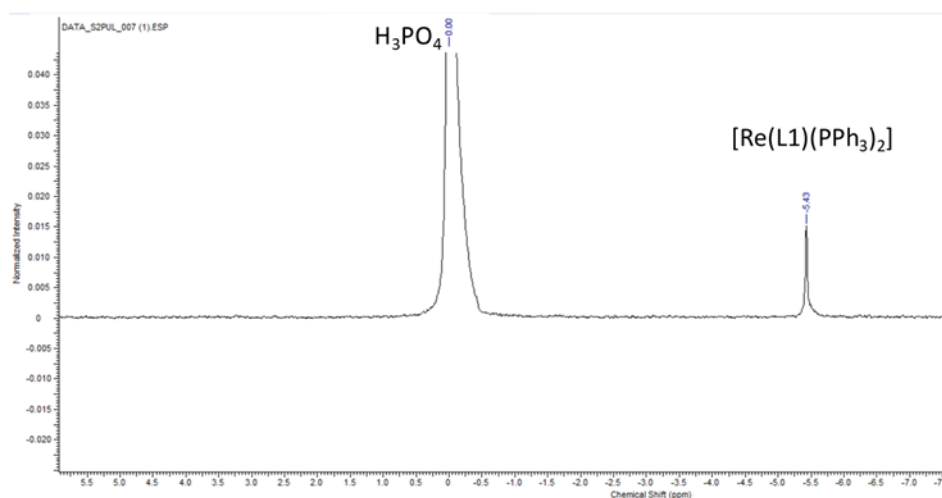
Černý komplex  $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{L}1)(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  byl připraven ve formě monokrystalů (Obr. 33) vhodných k rentgenostrukturální analýze s výtěžností 20 %. V publikaci [45] autoři uvádějí výtěžek 46 %. Nižší výtěžek je patrně způsoben znečištěnou výchozí látkou  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Chování reakční směsi se rovněž lišilo od popisu autorů a postup byl tedy mírně zmodifikován. Hlavní úprava postupu vycházela ze skutečnosti, že oproti postupu v literatuře [45] nedocházelo k významnému vzniku sraženiny během zahřívání a míchání reakční směsi, proto byl roztok ponechán volně krystalizovat. Vzniklé krystaly byly vhodné k rentgenostrukturální analýze (Obr. 35). Rozdílné chování mohlo být způsobeno přítomností vody v rozpouštědle.

Tento komplex byl studován pomocí  $^{31}\text{P}$ -NMR a  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopie.  $^{31}\text{P}$ -NMR poskytovala jeden signál oproti standardu ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) o hodnotě  $-5,43$  ppm v  $\text{CDCl}_3$  (Obr. 34) a  $-5,79$  ppm v DMSO tento signál odpovídá nakoordinovanému ligandu  $\text{PPh}_3$

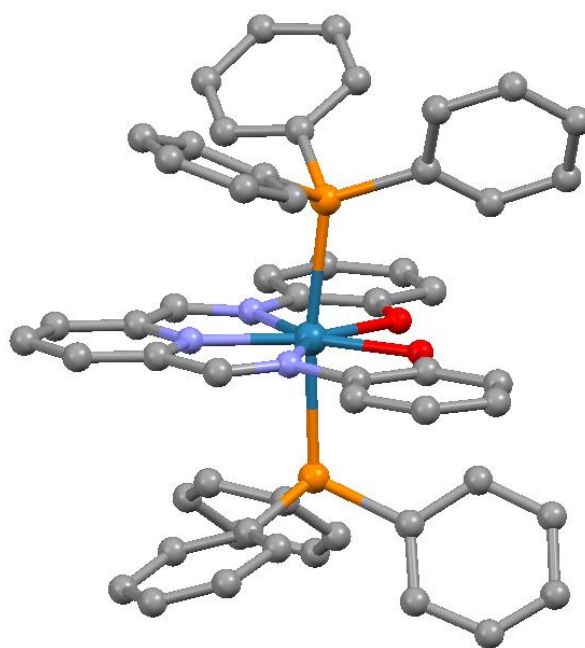


Obr. 33 Krystaly  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ , ryska odpovídá vzdálenosti 5 mm

v připraveném komplexu.  $^1\text{H}$  NMR spektrum (příloha 1) odpovídá diamagnetickému charakteru komplexu (chemické posuny signálů jsou v běžném rozmení 0-15 ppm) a obsahuje signály odpovídající aromatickým CH skupinám v  $\text{PPh}_3$  (7.2-7.4 ppm), dále také  $\text{CH}=\text{N}$  (7.54 ppm) a aromatickým CH skupinám (6.13, 6.29, 6.40, 6.63, 6.92 ppm) v ligandu L1, které jsou důsledkem koordinace L1 na atom Re posunuty oproti volnému L1 k nižším hodnotám ppm.



Obr. 34  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum komplexu  $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  v  $\text{CDCl}_3$



Obr. 35 Molekulová struktura  $[\text{ReL1}(\text{PPh}_3)_2]$ , protiont  $\Gamma^-$  a vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány, tmavě modrá = Re, žlutá = P, světle modrá = N, šedá = C

## Závěr

V teoretické části byl vytvořen přehled koordinačních sloučenin 4d a 5d kovů s koordinačním číslem 7 s důrazem na sloučeniny molybdenu a rhenia. Dále byl popsán mechanismus přípravy vybraných organických pětivazných ligandů. V neposlední řadě byl vytvořen jednoduchý úvod do problematiky molekulového magnetismu.

V rámci experimentální části bakalářské práce byly připraveny a charakterizovány ligandy L1, L2 a L3. Dále byly syntetizovány i tři prekurzorové komplexy  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ ,  $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  a  $[\text{Re}(\text{MeCN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  kdy byly vyřešeny potíže především při přípravě posledního z nich.

Příprava a především následná izolace koordinačních sloučenin Mo a Re s koordinačním číslem 7 s ligandy L1–L3 se ukázala jako velmi problematická. Při přípravě komplexů obecného složení  $[\text{Mo}(\text{L})\text{Cl}_2]^{0/2+}$ , podle postupu z literatury, se potvrdila předpokládaná oxidace na Mo(IV), ovšem identifikace nebo izolace produktů se ukázala jako velmi obtížná. Jako perspektivnější se jevila modifikace výše uvedeného postupu, která spočívala v přidavku  $\text{PPh}_3$  k reakční směsi, což vedlo ke vzniku komplexních částic  $[\text{Mo}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]^+$  a  $[\text{Mo}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Takové komplexy doposud nebyly publikovány a dosavadní analýza nasvědčuje, že se zde molybden vyskytuje v oxidačním stavu +III, který je zajímavý z hlediska dalšího využití v molekulovém magnetismu. Bohužel i tyto syntézy doprovázely velké problémy s izolováním produktů. Rovněž se ukázalo, že trifenylyfosfinové ligandy stabilizují oxidační stav +III centrálního atomu rhenia lépe než ligandy  $\text{Cl}^-$  a podařilo se připravit komplexní částici  $[\text{Re}(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . V pevném stavu se podařilo připravit a plně charakterizovat pouze komplex  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ . Výsledky rentgenostrukturní analýzy potvrdily koordinační číslo 7 pro atom rhenia s pentagonálně bipyramidální geometrií koordinační sféry a jsou v souladu s dříve publikovanými výsledky v literatuře. Na základě změřeného  $^1\text{H}$  NMR spektra toho komplexu lze usuzovat, že komplex je diamagnetický, což je očekávatelné pro elektronovou konfiguraci  $5d^4$  odpovídající Re v oxidačním stupni +III. Na druhou stranu, možná oxidace na Re(IV) by mohla vést k získání paramagnetického komplexu. Z těchto důvodů má smysl tyto neprobádané komplexy dále studovat a zkoumat.

## Použité zdroje

---

- [1] G. A. Craig, M. Murrie, 3d single-ion magnets, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2135-2147.
- [2] X.-Y. Wang, C. Avendano, K. R. Dunbar, Molecular magnetic material based on 4d and 5d transition metals, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3213-3238.
- [3] B. Drahoš, I. Císařová, O. Laguta, V. T. Santana, P. Neugebauer, R. Herchel, Structural, magnetic, redox and theoretical characterization of seven-coordinate first-row transition metal complexes with a macrocyclic ligand containing two benzimidazolyl N-pendant arms, *Dalton Trans.*, 49 (2020) 4425-4440.
- [4] L. Kraszkiewicz, M. Sosnowski, L. Skulski, Easy, inexpensive and effective oxidative iodination of deactivated arenes in sulfuric acid, *Tetrahedron.* 60 (2004) 51-59.
- [5] R.F. Sebenik, A.R. Burkin, R.R. Dorfler, J.M. Laferty, G. Leichtfried, H. Meyer-Grunow, P. C. h. Mitchell, M. S. Vukasovich, D. A Church, G. G. V. Riper, J. C. Gilliland, S.A. Thielke, Molybdenum and Molybdenum Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23 (2000) 522-566.
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*, Academia, Praha 1973, 924-926.
- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*, Academia, Praha 1973, 805-806.
- [8] N. Kaltsoyannis, Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1, (1997), 1-12.
- [9] J. E. House, *Introduction to coordination chemistry*, sixth ed., Academic Press (2020) 643-715.
- [10] T. Shibahara, M. Yamasaki, A New Synthetic Route to Hexachloromolybdate(III). An X-Ray Structure of  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$ , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 3022-3023.

- 
- [11] J. Lewis, R. S. Nyholm, P. W. Smith, Binuclear Molybdenum(III) Complex Halides. Part I. The  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  Species and Compounds of Stoichiometry  $\text{A}_3^{\text{I}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9$ , *J. Chem. Soc. A*, (1969) 57-60.
- [12] M. Irmeler, A. Moller, G. Meyer,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ : Synthese, Kristallstruktur und Thermolyse, *604* (1991) 7-15.
- [13] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, sixth ed., Wiley, New York (1999) 877-878.
- [14] H. Choujaa, A. L. Johnson, G. Kociok-Kohn, K.C. Molloy, The synthesis of W–O–W  $\mu$ -oxo clusters by hydrolysis of tungsten aminoalkoxides and their structural characterisation, *Dalton Trans.* 37 (2012) 11393-11401.
- [15] L. Rongji, L. Yuyang, Z. Yuanhao, Z. Guangjin, S. Carsten, Polyoxometalate-like subnanometer molybdenum(VI)-oxo clusters for sensitive, selective and stable  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensing, *56* (2020) 9465-9468.
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*, Praha, Academia 1973, 140–141.
- [17] E. V. Peresyphkina, A. Gavriluta, K. E. Vostrikova, The First Homoleptic Complex of Seven-Coordinated Osmium: Synthesis and Crystallographical Evidence of Pentagonal Bipyramidal Polyhedron of Heptacyanoosmate(IV), *Crystals*, 6 (2016) 102.
- [18] A. Sattler, S. Rucolo, G. Rarkin, Structural characterization of  $\text{TaMe}_3\text{Cl}_2$  and  $\text{Ta}(\text{PMe}_3)_2\text{Me}_3\text{Cl}_2$ , a pair of five and seven-coordinated d0 tantalum methyl compounds, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 7777-7782.
- [19] F. Březina, R. Pastorek, *Koordinační chemie*, Olomouc, rektorát Univerzity Palackého v Olomouci 1991, 22-23.
- [20] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*, Praha, Academia 1973, 380-390.



---

[21] C. Dalvit, Fluorine NMR spectroscopy for biochemical screening in drug discovery, v knize, I. Bertini, K. S. McGreevy, G. Parigi (ed.), NMR of Biomolecules, Wiley, Weinheim, 2012 str. 315-327.

[22] R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533-3539.

[23] R. Craciun, K. A. Peterson, K. O. Christe, Third Row Transition Metal Hexafluorides, Extraordinary Oxidizer, and Lewis Acids: Electron Affinities, Fluoride Affinities, and Heats of Formation of  $WF_6$ ,  $ReF_6$ ,  $OsF_6$ ,  $IrF_6$ ,  $PtF_6$ , and  $AuF_6$ , Inorg. Chem., 49 (2010) 1056-1070.

[24] M. V. Gorev, M. S. Molokeev, A.V. Kartashev, E. I. Pogoreltsev, S. V. Mel'nikova, N. M. Laptash, I. N. Flerov, Investigation of thermal properties and structure of complex fluoride  $K_3ZrF_7$  J. Fluor. Chem.,(2020).

[25] A. A. Udovenko, A. A. Karabtsov, N. M. Laptash, Crystallographic features of ammonium fluorelpasolites: dynamic orientation disorder in crystals of  $(NH_4)_3HfF_7$  and  $(NH_4)_3TiO_2F_5$ , Acta Cryst. B73 (2017) 1-9.

[26] J. Eckert, Niobium and Niobium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 1-15.

[27] D. Turnbull, P. Hazendonk, S.D. Wetmore, M. Gerken, Stabilisation of  $[WF_5]^+$  and  $WF_5$  by Pyridine: Facile Access to  $[WF_5(NC_5H_5)]^+$  and  $WF_5(NC_5H_5)_2$ , Chem. Eur. J., 26 (2020) 6879-6886.

[28] S. El-Kurdi, A.-A. Al-Terkawi, B. M. Schmidt, A. Dimitrov, K. Seppelt, Tungsten(VI) and Tungsten(V) Fluoride Complexes, Chem. Eur. J. 16 (2010) 595-599.

[29] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganická chemie, Praha, Academia 1973, 545-569.

[30] W. P. Griffith, Cyanide Complexes of the Transition Metals, Q. Rev. Chem. Soc., 16(2) (1962) 188-207.

- 
- [31] R. C. Young, A Complex Cyanide of Trivalent Molybdenum, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1402-1405.
- [32] J. Larionova, O.Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, R. Clérac, Structure, Ferromagnetic Ordering, Anisotropy, and Spin Reorientation for the Two-Dimensional Cyano Bridged Bimetallic Compound  $K_2Mn_3(H_2O)_6[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ , *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, 3349-3356.
- [33] O. Kahn, J. Larrionova, L. Ouahab, Magnetic anisotropy in cyano-bridged bimetallic ferromagnets synthesized from the  $[Mo(CN)_7]^{4-}$  precursor, *Chem. Commun.*, (1999) 945-952.
- [34] M.V. Bennett, J. R. Long, New Cyanometalate Building Units: Synthesis and Characterization of  $[Re(CN)_7]^{3-}$  and  $[Re(CN)_8]^{3-}$ , *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 2394-2395.
- [35] D. G. Samsonenko, C. Paulsen, E. Lhotel, V. S. Mironov, K. E. Vostrikova,  $[Mn^{III}(\text{Schiff Base})_3][Re^{IV}(CN)_7]$ , Highly Anisotropic 3D Coordination Framework: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Investigation, and Theoretical Analysis, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 10217-10231.
- [36] J. B. Francisco, D. Pinkowicz, K. R. Dunbar, The Heptacyanotungstate(IV) Anion: A New 5d Transition-Metal Member of the Rare Heptacyanometallate Family of Anions, *Angew. Chem.*, 128 (2016) 11540-11543.
- [37] J. Fried, J. C. Sih, C. H. Lin, P. Dalven, The Structure of the Seven-Coordinate Cyano Complex of Vanadium(III), *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4345-4346.
- [38] V. S. Mironov, T. A. Bayhenova, Y. V. Manakin, K. A. Lyssenko, A. D. Talantsev, E. B. Yagubskii, A new Mo(IV) complex with the pentadentate (N3O2) Schiff-base ligand: the first non-cyanide pentagonal-bipyramidal paramagnetic 4d complex, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 14083-14087.

---

[39] N. Abeyrathna, K. Washington, C. Bashur, Y. Liao, Nonmetallic carbon monoxide releasing molecules (CORMs), *Org. Biomol. Chem.*, 15 (2017) 8692-8699.

[40] E. Kottelat, V. Chabert, A. Crochet, K. M. Fromm, F. Zobi, Towards Cardiolite-Inspired Carbon Monoxide Releasing Molecules – Reactivity of  $d^4$ ,  $d^5$ , Rhenium and  $d^6$  Manganese Carbonyl Complexes with Isocyanide Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2015) 5628-5638.

[41] M. Vasconcellos-Dias, J. Marreiros, R. Sales, V. Félix, P. Brandao, C. D. Nunes, M. J. Calhorda, New Molybdenum(II) Complexes with  $\alpha$ -diimine Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin Epoxidation, *Molecules*, 24 (2019) 578

[42] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, Single-Chain Magnet Based on 1D Polymeric Azido-Bridged Seven-Coordinate Fe(II) Complex with a Pyridine-Based Macrocyclic Ligand, *Inorg. Chem.*, 57 (2018) 12718-12726.

[43] M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, S. G. McFall, P. D. A. McIlroy, S. M. Nelson, Seven-co-ordination in Metal Complexes of Quinquedentate Macrocyclic Ligands. Part 7. Synthesis and Properties of some Manganese-Macrocyclic and the Crystal and Molecular Structure of an  $N_3O_2$  {2.13-Dimethyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-penta-ene} diisothiocyanatomanganese(ii), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1173-1180.

[44] D. E. Fenton, R. Leonaldi, Some penta- and hexa-dentate Macrocyclic Schiff Base Complexes of the Toxic Metals, *Inorg. Chim. Acta*, 55 (1981) L51-L53.

[45] K. Potgieter, P. Mayer, T. I. A. Gerber, I. N. Booysen, Coordination behaviour of the multidentate Schiff base 2,6-bis(2-hydroxyphenyliminomethyl)pyridine towards the fac-[Re(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and [ReO]<sup>3+</sup> cores, *Polyhedron*, 28 (2009) 2808-2812.

[46] D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, Novel Polynuclear Cadmium Complexes Resulting from Ring-opening Reactions of 2,6-Bis(2-R-2-benzoxazoliny)pyridine (R = Me or H); X-Ray Structures of [Cd<sub>4</sub>(C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(Me<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·Me<sub>2</sub>NCHO·H<sub>2</sub>O and

---

[Cd<sub>4</sub>(C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(Me<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)·(Me<sub>2</sub>NCHO)<sub>2</sub>], J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14 (1976) 549-551.

[47] A. S. M. Al-Shihri, J. R. Dilworth, S. D. Howe, J. Silver, R. M. Thompson, Synthesis and Characterization of some novel pentagonal 2,6-diacetylpyridine bis(benzohydrazone) (DAPBH<sub>2</sub>) complexes of rhenium(III) and molybdenum crystal and molecular structure of [ReCl(DAPB)(PPh<sub>3</sub>)]. An investigation of the Mossbauer spectroscopy of [Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(DAPBH<sub>2</sub>)·H<sub>2</sub>O] and [Fe<sup>III</sup>Cl(DAP-Me-B)(H<sub>2</sub>O)], Polyhedron, 12 (1993) 2297-2305.

[48] Y. V. Manakin, V. S. Mironov, T. A. Bazhenova, K. A. Lyssenko, I. F. Gilmutdinov, K. S. Bikbaev, A. A. Masitov, E. B. Yagubskii, (Et<sub>4</sub>N)[Mo<sup>III</sup>(DAPBH)Cl<sub>2</sub>], the first pentagonal bipyramidal Mo(III) complex with N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-type Schiff-base ligand: manifestation of unquenched orbital momentum and Ising-type magnetic anisotropy, Chem. Commun., 54 (2018) 10084-10087.

[49] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, Structural, magnetic, and Redox Diversity of First-Row Transition Metal Complexes of a Pyridine-Based Macrocyclic: Well-Marked Trends Supported by Theoretical DFT Calculations, Inorg. Chem., 54 (2015) 3352–3369.

[50] G. G. Mohamed, Synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylimine) Schiff base ligands and their metal complexes, Spectrochim. Acta A, 64 (2006) 188-195.

[51] A. Jagst, Polydentate Hydrazone Ligands for Complexation of Metal Ions with Relevance in the Nuclear Medicine, Ph.D. Thesis, Institut für Biologie, Chemie und Pharmazie, Freie Universität, Berlin, 2007.

[52] B. Drahoš, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš, E. Tóth, Mn<sup>2+</sup> Complexes with Pyridine-Containing 15-Membered Macrocyclics: Thermodynamic, Kinetic, Crystallographic, and <sup>1</sup>H/<sup>17</sup>O Relaxation Studies, Inorg. Chem., 49 (2010) 3224-3238.

[53] <https://schlenklinesurvivalguide.com/>, dostupné 12.4.2021.

- 
- [54] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1986).
- [55] O. M. Hilal, G. E. Fredericks, Magnetic Susceptibility as measured by Gouy's Method with the Specimen in Fixed Position, *J. Chem. Soc.*, 1954, 785-786.
- [56] B. L. Morris, A. Wold, Faraday Balance for Measuring Magnetic Susceptibility, *Rev. Sci. Instrum.*, 39 (1968) 1937-1941.
- [57] R. C. Black, F. C. Wellstood, Measurements of Magnetism and Magnetic Properties of Matter v knize J. Clarke(ed.), A. I. Braginski(ed.), *The SQUID Handbook*: str. 391-440.
- [58] C. E. Houscraft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Pearson (2012) 685-697, přeloženo z anglického originálu D. Sedmidubský (ed) vydala VŠCHT v Praze (2014).
- [59] J. van Slageren, Introduction to Molecular Magnetism, <http://obelix.physik.unibielefeld.de/~schnack/molmag/material/123.pdf>.
- [60] R. Boča, C. Rajnák, J. Moncol, J. Titiš, D. Valigura, Field Supported Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Cu(II) Complex, *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 1478-1482.
- [61] R. Boča, C. Rajnák, J. Moncol, J. Titiš, D. Valigura, Breaking the Magic Border of One Second for Slow Magnetic Relaxation of Cobalt-Based Single Ion Magnets, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 14314-14321.
- [62] R. Bagai, G. Christou, The Drosophila of single-molecule magnetism:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1011-1026.
- [63] P. S. Perlepe, D. Maniaki, E. Pilichos, E. Katsoulakou, S. P. Perlepes, Smart Ligands for Efficient 3d-, 4d- and 5d-Metal Single-Molecule Magnets and Single-Ion Magnets, *Inorganics*, 8 (2020) 39.

---

[64] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, The rise of 3d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules?, *Chem. Sci.*, 7 (2016) 2470-2491.

[65] Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, T. Konno, K. Kanamori, K. Okamoto, Stereochemistry and electrochemical properties of molybdenum ions incorporated into S-bridged polynuclear structures, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (2000) 981-987.

[66] C. Bandari, K. M. Nicholas, Oxo-Rhenium-Catalyzed Radical Addition of Benzylic Alcohols to Olefins, *J. Org. Chem.* 85 (2020) 3320-3327.

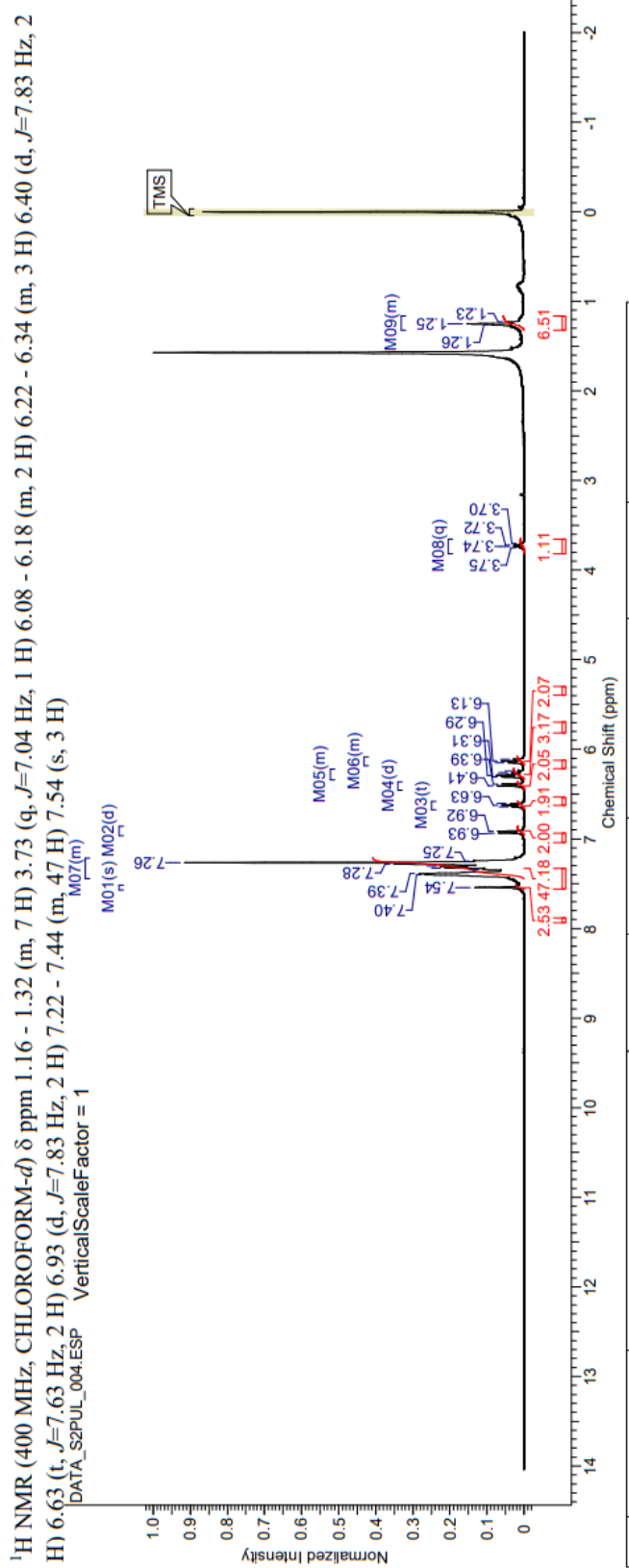
[67] J. Chatt, G. A. Rowe, Complex Compounds of Tertiary Phosphines and Tertiary Arsenic with Rhenium(V), Rhenium(III), and Rhenium(II), *J. Chem. Soc.*, (1962) 4019-4033.

[68] G. Rouschias, G. Wilkinson, The preparation and Reactions of Trihalogeno(alkano-tri-phenyl-phosphine)rhenium(III) Complexes, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 993-1000.

[69] A. M. Lebus, A. L. Beauchamp, Stereoisomerism of oxotrichlorobis(triphenylphosphine)rhenium(V),  $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ : a reinvestigation, *Can. J. Chem.*, 71 (1993) 441-449.

[70] N. Bartalucci, M. Bortoluzzi, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Schoch, S. Zacchini, Unusual activation pathways of amines in the reactions with molybdenum pentachloride, *New J. Chem.* 41 (2017) 4329-4340.

# Příloha 1



Příloha 1  $^1\text{H}$ -NMR spektrum sloučeniny  $[\text{Re}(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  v  $\text{CDCl}_3$