

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů



DISERTAČNÍ PRÁCE

Studijní program: P1417 Chemie

Studijní obor: 1401V002 Anorganická chemie

**Syntéza a studium polyjaderných kyanidokomplexů vybraných
přechodných kovů, jako látek využitelných v materiálové chemii**

*Synthesis and study of polynuclear cyanido-complexes of selected transition metals like
compounds usable in material chemistry*

Mgr. Tomáš Šilha

Školitel: prof. RNDr. Zdeněk Trávníček, Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Zdeněk Šindelář, CSc.

Olomouc 2014

Prohlašuji, že jsem disertační práci *Syntéza a studium polyjaderných kyanidokomplexů vybraných přechodných kovů, jako látek využitelných v materiálové chemii* sepsal samostatně pod odborným vedením prof. RNDr. Zdeňka Trávníčka, Ph.D. a konzultanta doc. RNDr. Zdeňka Šindeláře, CSc. za použití literárních zdrojů uvedených v seznamu literatury.

Mgr. Tomáš Šilha

OBSAH

1. ÚVOD.	3
2. CÍLE PRÁCE.	5
3. TEORETICKÁ ČÁST	6
3.1. Magnetické vlastnosti.	6
3.2. Schiffovy báze.	14
3.3. Kyanido komplexy.	17
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1. Použité chemikálie.	23
4.2. Použité metody charakterizace.	23
4.3. Příprava tetradentátních Schiffových bází	25
4.4. Příprava komplexních sloučenin Schiffových bází.	27
4.5. Příprava thiokyanáto komplexů	31
4.6. Příprava kyanido komplexů.	32
4.7. Příprava heterobimetalických thiokyanáto komplexů	32
4.8. Příprava homometalických a heterobimetalických kyanido komplexů.	34
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	40
5.1. Heterobimetalické thiokyanáto komplexy obsahující můstek $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$	40
5.2. Heterobimetalické thiokyanáto komplexy obsahující můstek $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$	45
5.3. Homometalické a heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	51
5.4. Heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	62
5.5. Heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	67
6. ZÁVĚR.	74
7. CONCLUSIONS.	77
8. PODĚKOVÁNÍ	80
9. SEZNAM ZKRATEK.	81
10. POUŽITÉ LITERÁRNÍ ZDROJE.	83
11. SEZNAM PUBLIKACÍ A KONFERENCEČNÍCH PŘÍSPĚVKŮ.	88
12. PŘÍLOHY.	91

1. ÚVOD

Syntéza, charakterizace a technologické využití nových magnetických materiálů jsou hlavní výzvou pro chemii a fyziku v posledních několika letech. Nové magnetické látky včetně magneticky zajímavých nanomateriálů jsou součástí našeho každodenního života a našly uplatnění v nesčetných oblastech. Magnetické sloučeniny, jsou stavebními složkami mnoha různorodých přístrojů, které se používají v medicíně, výzkumu a vývoji, elektronice, dopravě a mnoha jiných odvětvích a jsou prakticky používány člověkem všude, kam se jen podíváme. Proto jsou tyto magneticky zajímavé sloučeniny velice důležité při konstrukci dalších výrobků a tvoří nedílnou součást celosvětové ekonomiky. Z toho důvodu se výzkumné skupiny na celém světě zaměřují na přípravu nových magnetických sloučenin ve snaze zlepšit jejich důležité vlastnosti, jako je vodivost, spektroskopické, elektrické a optické a jiné důležité vlastnosti [1-2].

Magnetismus je známý již velmi dlouhou dobu a první výzkumná práce od Williama Gilberta datována k roku 1600 zanechala velmi dobré podklady pro další studium těchto látek [3]. Až v 19. a 20. století byla naplno pochopena podstata magnetismu a vývoj nových magnetických materiálů rostl exponenciálně. Zjistilo se také, že magnetické vlastnosti, které závisí na teplotě a dalších proměnných, jako je tlak a aplikované magnetické pole. V posledních letech se výzkum zaměřil hlavně na syntézu látek vykazujících chování jednomolekulového magnetu (**Single Molecule Magnet**, SMM), jednořetězcového magnetu (**Single Chain Magnet**, SCM) nebo jednoiontového magnetu (**Single Ion Magnet**, SIM) a také na látky, ve kterých nastává tzv. křížení spinových stavů (**Spin Crossover**, SCO). Příkladem SMM a SCM mohou být komplexy $[\{\text{Mn}(\text{L}_a)(\text{CH}_3\text{OH})_3\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_6\}]_n$ a $[\{\text{Mn}(\text{L}_b)\}_2\{\mu\text{-W}(\text{CN})_6(\text{bpy})\}]_n$, kde $\text{H}_2\text{L}_a = \text{bis}(\text{salicyliden})\text{-}1,2\text{-ethylendiamin}$, $\text{H}_2\text{L}_b = \text{bis}(\text{naftalen})\text{-}1,2\text{-cyklohexandiamin}$ a $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridin}$. Tyto komplexy vykazují pomalou relaxaci magnetizace molekulového původu [4].

Specifickou oblastí výzkumu magnetických látek je studium heterobimetalických nebo homometalických komplexních sloučenin majících ve své struktuře kyanidový aniont. Kde anorganické názvosloví v této disertační práci se řídí podle doporučení IUPAC z roku 2005 [5]. Do češtiny byly tyto změny přeloženy v roce 2007, ale ještě nejsou oficiálně schváleny [6]. Základním impulzem tohoto výzkumu bylo zjištění, že modrý pigment tzv. Pruská modř $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ vykazuje zajímavé elektrochemické [7], fotochemické [8] a magnetické vlastnosti. Analogické sloučeniny s dalšími přechodnými kovy, jako je chrom nebo mangan, vykazují spontánní magnetizaci při určité teplotě [9].

V této práci je věnována hlavní pozornost studiu nových homometalických a heterobimetalických kyanido nebo thiokyanáto komplexů vybraných přechodných prvků, jako jsou mangan, železo, platina a stříbro. Tyto komplexy se skládají ze dvou částí a to můstkujícího kyanidového nebo thiokyanátového komplexního aniontu jako jsou: $\{\mu\text{-Pt(SCN)}_6\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt(SCN)}_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Fe(CN)}_5\text{NO}\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt(CN)}_4\}^{2-}$ nebo $\{\mu\text{-Ag(CN)}_2\}^-$ a komplexního kationtu tvořeného tetradentátní Schiffovou bází (L_x^{2-}) s přechodným kovem manganu nebo železa $[\text{M}(L_x)]^+$. Schiffovy báze v komplexním kationtu byly připraveny reakcí různých derivátů salicylaldehydu s diaminy: salicylaldehydu, 3-ethoxysalicylaldehydu, 5-chlorosalicylaldehydu, 4-(diethylamino)salicylaldehydu, 2-hydroxy-1-naphthaldehydu, a vybranými diaminy: 1,2-diaminoethan, 1,2-diaminopropan, 1,2-diaminobenzen, 3-methyl-1,2-diaminobenzen. Připravené Schiffovy báze jsou v této práci označeny ($\text{H}_2\text{L}_1\text{-H}_2\text{L}_{11}$). Homometalické a heterobimetalické kyanido nebo thiokyanáto komplexy tvoří supramolekulární struktury, které mohou mít potenciálně zajímavé magnetické vlastnosti.

2. CÍLE PRÁCE

Pro řešení disertační práce bylo vytyčeno několik logicky navazujících cílů:

1. Zhodnocení soudobých směrů v oblastech výzkumu materiálů se zajímavými magnetickými vlastnostmi a se zaměřením zejména na polymerní komplexy obsahující kyanido můstky s centrálními ionty Fe(III) a Mn(III) ve vysokospinovém stavu.
2. Navržení syntetických strategií pro přípravu komplexních sloučenin majících ve své struktuře můstkující kyanidový nebo thiokyanátový komplexní aniont např. typu $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ nebo $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$.
3. Charakterizace připravených látek dostupnými analytickými technikami: elementární analýzou vybraných prvků, měřením vodivosti, spektroskopii v infračervené oblasti, termickou analýzou, měřením teplotní závislosti magnetické susceptibility, magnetizace, a monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou.
4. Pokus o přípravu komplexních sloučenin s vlastnostmi jednomolekulového magnetu (Single Molecule Magnet, SMM) nebo jednořetězcového magnetu (Single Chain Magnet, SCM). Případně připravit komplexy, které by mohly být stavebními jednotkami sloučenin s takovými vlastnostmi.
5. Studium vlivu modifikace struktury připravených komplexních sloučenin na jejich magnetické vlastnosti, se zaměřením na studium mechanismů jejich výměnných magnetických interakcí.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Magnetické vlastnosti

3.1.1. Magnetické veličiny

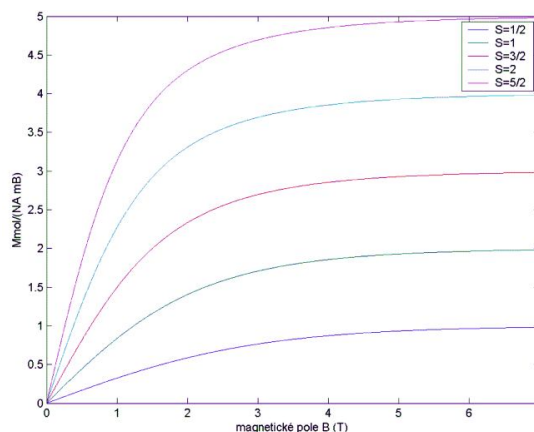
Magnetické vlastnosti materiálu se odvíjí od jeho magnetického stavu. Magnetický stav materiálu má atomový původ a je především určen elektrony atomů. Každý atom v molekule nebo materiálu je charakterizován magnetickým momentem, který se skládá z: orbitálního pohybu elektronů, vnitřního magnetického momentu spinů a vnějšího magnetického pole ovlivňujícího pohyb elektronů kolem jádra. Základní veličinu, kterou měříme, je magnetická susceptibilita. Na základě magnetické susceptibility dělíme látky na diamagnetické, paramagnetické (magneticky neuspořádané materiály) a dále pak na ferromagnetické, antiferromagnetické nebo ferrimagnetické (magneticky uspořádané materiály). Diamagnetismus pochází od orbitálního pohybu elektronů kolem atomu jádra, a proto je přítomen u všech materiálů. Paramagnetické látky jsou takové látky, jejichž atomy nesou vnitřní magnetické momenty, které spolu neinteragují. Vnitřní magnetický moment atomu je přítom dán přítomností nepárových elektronů. Pro ideální paramagnetické molekuly, magnetický moment může být vyjádřen jako součet magnetických momentů všech atomů, které obsahují nepárové elektrony, zanedbáme diamagnetický příspěvek

$$\mu = g\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (1)$$

a můžeme nadefinovat molární magnetizaci M_{mol} pro výpočet magnetizace jako magnetický moment látky vztažený na jeden mol látky

$$M_{\text{mol}} = (N_A \mu_B g S) B_S \quad (2)$$

kde N_A = Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), g = gyromagnetický faktor, T je termodynamická teplota, μ_B = Bohrov magneton, S = spin a B_S je Brillouinova funkce



Obrázek 1. Závislost molární magnetizace od indukce magnetického pole pro různé S při $T = 2 \text{ K}$, $g = 2,0$ vypočtena pomocí Brillouinova funkce. Převzato z [10].

a tyto energetické hladiny magneto-aktivní částice (např. komplexu) závisí na magnetickém poli. Pro jednoduchou paramagnetickou látku velikost efektivního magnetického momentu souvisí s velikostí spinu

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = g\sqrt{S(S+1)} \quad (3)$$

Dalším výsledkem magnetického měření může být závislost teploty (T) nebo magnetické indukce (B) na molární magnetizaci M_{mol} .

3.1.2. Magnetický materiál

Na atomární úrovni existují dva základní typy magnetismu: diamagnetismus a paramagnetismus. Všechny složitější magnetické chování, které jsou pozorovány, se odvozují z těchto základních magnetických jevů. Diamagnetické chování vychází z interakce aplikovaného magnetického pole s molekulárními a atomovými orbitály obsahující spárované elektrony. Molární magnetická susceptibilita u těchto látek nabývá záporných hodnot. Diamagnetismus je vlastností všech materiálů a tato vlastnost je nezávislá na teplotě a intenzitě magnetického pole. Magnetické údaje získané z experimentu musí být korigovány na diamagnetický příspěvek (obvykle se počítá pomocí Pascalových konstant, nebo se získá z experimentálních magnetických měření) [10]. Magnetické vlastnosti paramagnetických látek jsou závislé na teplotě, ale ne na intenzitě magnetického pole. Důležitou vlastností klasických paramagnetik je, že v molekule obsahují alespoň jeden volný nepárový elektron. Nicméně, některé magnetické vlastnosti nejsou závislé na teplotě a to je tzv. teplotně nezávislý paramagnetismus (TIP), který vzniká jako výsledek mísení základního magnetického stavu a excitovanými stavy. TIP byl pozorován jak u základních stavů v materiálech paramagnetických tak diamagnetických.

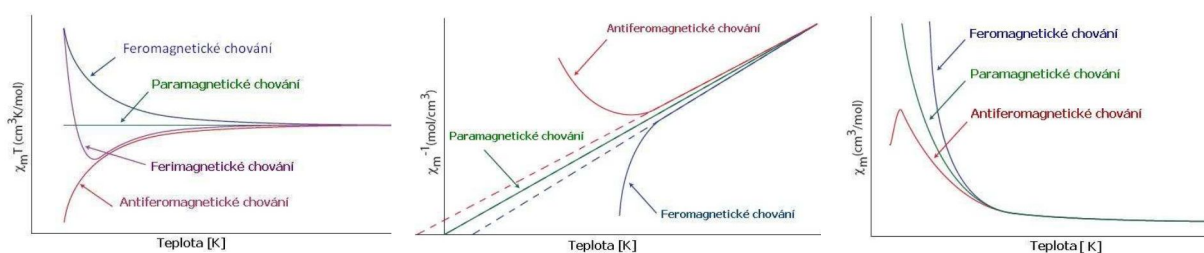
Molární susceptibilita paramagnetik nabývá kladných hodnot a řídí se Curieho zákonem, pro molární susceptibilitu můžeme psát

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N_A}{K_B} \frac{S(S+1)}{3} \frac{g^2}{T} \quad (4)$$

V důsledku toho, pro ideální paramagnety platí, že molární susceptibilita s klesající teplotou roste, nebo že efektivní magnetický moment je konstantní. U reálných paramagnetik však můžeme pozorovat odchylky od Curieho zákona. Spiny těchto paramagnetických center se mohou při nízkých teplotách orientovat spontánně, tato orientace se zachovává i po vypnutí vnějšího magnetického pole. Neuspořádané chování spinů popisuje Curie-Weissův zákon

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (5)$$

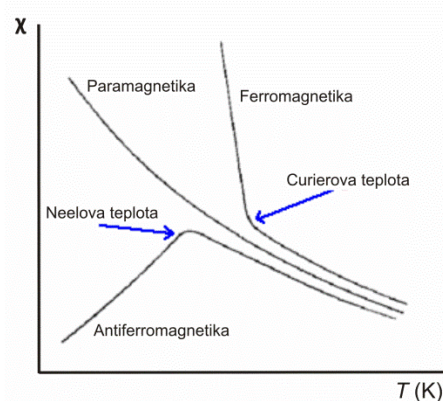
kde Θ je Weisssova konstanta, která nese informaci o typu interakce. Pokud je kladná vykazuje látka antiferromagnetickou výměnou interakci a pokud je negativní látka vykazuje ferromagnetickou výměnou interakci. Tyto interakce jsou pozorovatelné při nízkých teplotách. Při velmi nízkých teplotách pozorujeme nějakou formu spontánního uspořádání téměř vždy.



Obrázek 2. Příklad teplotní závislosti $\chi_{\text{mol}}T$ (vlevo), $1/\chi_{\text{mol}}$ (uprostřed) nebo χ_{m} (vpravo) pro paramagnetika, ferromagnetika, antiferromagnetika a ferrimagnetika. Převzato z [11].

U ferromagnetik se tvoří tzv. domény, ve kterých jsou magnetické dipóly shodně orientovány. Bez vnějšího magnetického pole jsou domény orientovány náhodně a výsledný magnetický moment je nulový. Ve slabém vnějším magnetickém poli se domény zvětšují, v silném poli pak dochází ke skokové změně orientace domén. U ferromagnetických látek zesílení magnetického pole závisí na intenzitě vnějšího magnetického pole.

Tyto látky mají zpravidla o několik řádů vyšší hodnoty molární magnetické susceptibilitě, než jaké nacházíme u jednoduchých paramagnetik a jsou silně závislé na intenzitě magnetického pole. Magnetizace ferromagnetik vymizí při T_c (Curierova teplota), kdy ferromagnetická fáze přechází na fázi paramagnetickou a tato látka se pak chová podle Curie-Weissova zákona. Významnou vlastností ferromagnetik je magnetická hystereze (obrázek 4). Hysterezní magnetizační křivka z maximální hodnoty

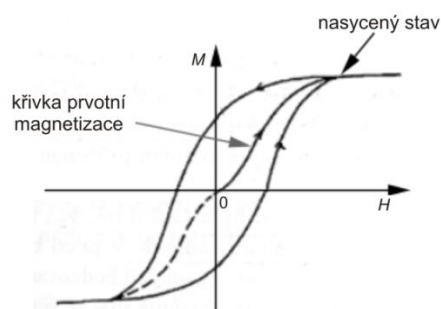


Obrázek 3. Typické závislosti susceptibilitě na teplotě pro různé magnetické materiály. Převzato z [12].

tj. saturační magnetizace při poklesu pole sleduje jinou cestu, než měla při jeho nárůstu a po vypnutí pole přetrvává tzv. remanentní magnetizace. Tento jev umožňuje záznam informací na magnetická média. U antiferromagnetismu je vzájemná orientace magnetických momentů

antiparalelní a látka se jeví i pod kritickou teplotou jako nemagnetická. V důsledku toho není pozorována spontánní magnetizace látky.

Hodnoty molární magnetické susceptibility pod kritickou teplotou v tomto případě T_N (Néelova teplota) vykazují jen malou závislost na intenzitě magnetického pole. Chování ferrimagnetických látek se podobá ferromagnetickým. Ferrimagnetika také vykazují spontánní magnetizaci. Magnetické interakce ve ferrimagnetických látkách však mají tendenci orientovat magnetické momenty antiparalelně, jako v případě antiferromagnetik. Pozorujeme velkou závislost magnetické susceptibility na intenzitě magnetického pole. Nad kritickou teplotou, která se značí stejně, jako u antiferromagnetik T_N se tyto látky chovají jako paramagnetika a řídí se podle Curie-Weissova zákona.

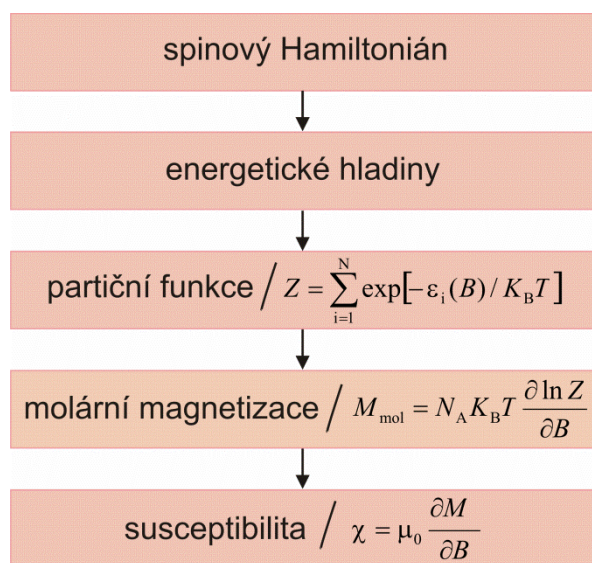


Obrázek 4. Křivka magnetické hystereze [13].

3.1.3. Teoretický popis magnetických interakcí

Pro interpretaci magnetických vlastností komplexních sloučenin je nutné získat informaci o tom, jak interaguje magnetický moment v komplexních sloučeninách s vnějším magnetickým polem. Na obrázku 5 je znázorněný všeobecný postup potřebný k výpočtu magnetických vlastností připravených komplexních sloučenin [14].

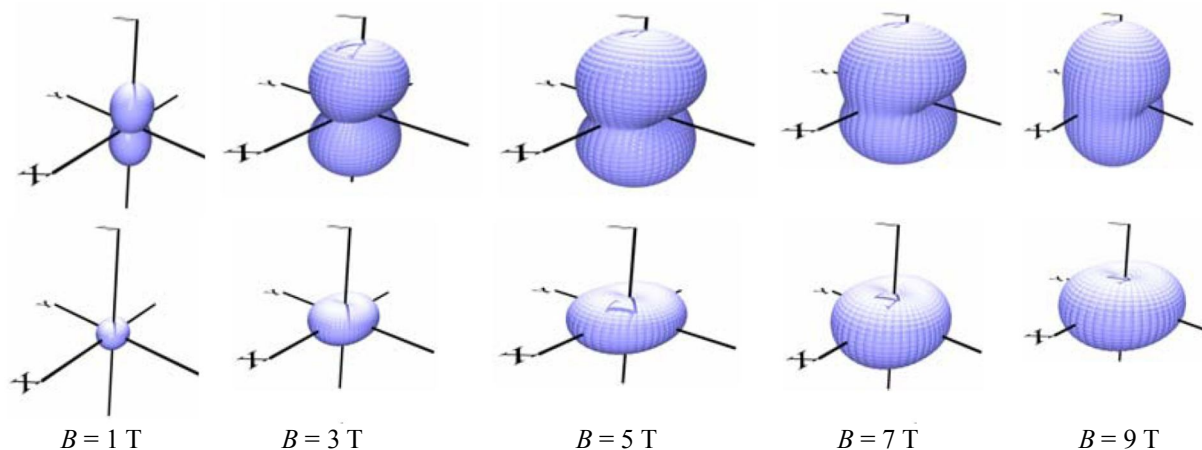
Měření teplotní závislosti magnetické susceptibility patří k důležitým zdrojům informací o komplexních sloučeninách. Po vhodném teoretickém výpočtu experimentálních dat na teoretickém modelu, a zisku sady magnetických parametrů, které charakterizují mikroskopické vlastnosti obsahující studovaný materiál. To umožňuje rekonstrukci vzdálenosti energetických hladin. V komplexních sloučeninách dochází k různým magnetickým jevům a interakcím mezi jednotlivými molekulami



Obrázek 5. Všeobecný postup potřebný k výpočtu magnetických vlastností připravených komplexních sloučenin.

jako např: štěpení v nulovém poli, příspěvek orbitálního momentu hybnosti, spin-spinová

interakce, existence efektivního molekulového pole a interakce dalekého dosahu. V komplexních sloučeninách s $S > 1/2$ dochází v důsledku spinové interakce k jevu zvaného štěpení v nulovém poli ZFS. Podstata ZFS spočívá ve slabé interakci spinů zprostředkovaných spin-orbitální a spin-spinovou vazbou. ZFS se projevuje u nejnižších energetických hladin, jako malý rozdíl energií okolo několika málo cm^{-1} [15].

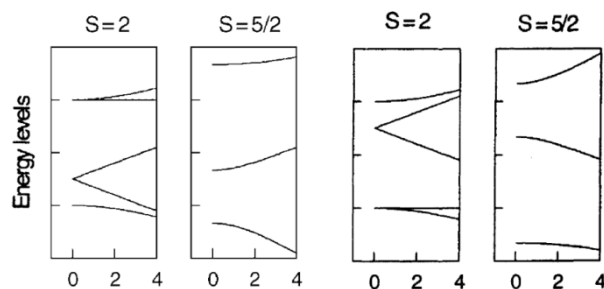


Obrázek 6. Obrázky znázorňující velikost magnetizace pro $S = 1$ při různých orientacích a velikostech magnetického pole ($T = 2 \text{ K}$, $E/hc = 2 \text{ cm}^{-1}$ a $g_x = g_y = g_z = 2,0$) pro zápornou hodnotu parametru D (nahore) a pro kladnou hodnotu parametru D (dole). Převzato z [15].

Magnetismus, ZFS je pozorovatelný, když tepelné populace energetických hladin jsou značně nerovnoměrné, a proto může být detekován za nízkých teplot, tehdy když kT je nižší, než je rozdíl energií $4D$ (pro Mn^{III}) a $7D$ (pro Fe^{III}), obrázek 8.

$$\hat{H}^{\text{ZFS}} = \left[D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right] \quad (6)$$

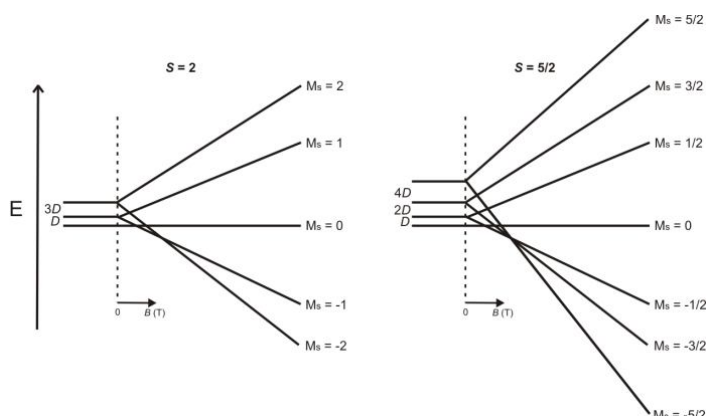
kde D je parametr axiálního štěpení, E je parametr rombického štěpení, \hat{S}^2 je operátor velikosti spinu a \hat{S} je operátor projekce spinu ve směru osy x (\hat{S}_x), y (\hat{S}_y) nebo z (\hat{S}_z). Výsledkem je štěpení energetických hladin bez vnějšího magnetického pole a magnetická anizotropie systému, to znamená, že hodnota magnetizace závisí na směru magnetického pole. Parametr D charakterizuje pravidelné rozštěpení magnetických mikrostavů v rámci rotace jednoho spinu a zároveň, je to míra magnetické anizotropie (např. pro různé teplotní odchylky u složek magnetické



Obrázek 7. Vliv D parametru a ZFS na energetické hladiny (v levo $-D$, v pravo $+D$). Převzato z [14].

susceptibility). Stanovení D parametru může být provedeno na základě experimentálních

technik, jako je třeba měření magnetické susceptibility na práškových vzorcích nebo monokrystalů komplexních sloučenin. U dvoujaderných komplexů přechodných prvků dochází také k interakci spinů mezi jednotlivými paramagnetickými centry (spin-spinová interakce). Interakce je zprostředkováná, buď přes chemické vazby, nebo prostřednictvím nevázebných interakcí (vodíkové, dipólové, π - π interakce a další). Tato izotopní interakce se označuje J a kvantifikuje sílu izotopní interakce mezi dvěma magnetickými centry.



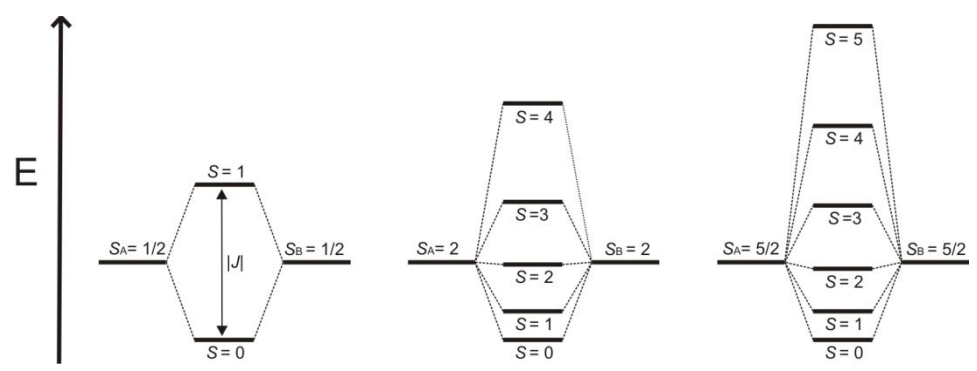
Obrázek 8. Štěpení hladin v nulovém magnetickém poli (ZFS) a následné štěpení v magnetickém poli Zeemanův efekt pro $S = 2$ a $S = 5/2$.

(vodíkové, dipólové, π - π interakce a další). Tato izotopní interakce se označuje J a kvantifikuje sílu izotopní interakce mezi dvěma magnetickými centry.

Rozlišujeme dva typy interakce a to kdy je $J \geq 0$ jedná se o ferromagnetickou výměnnou interakci a kdy $J < 0$ a to je antiferromagnetická výměnná interakce. Spinový Hamiltonián má pak podobu

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B) \tag{7}$$

při magnetické interakci těchto dvou spinů vznikají nové molekulové spinové stavy a změni se i jejich energetické hladiny, obrázek 9.

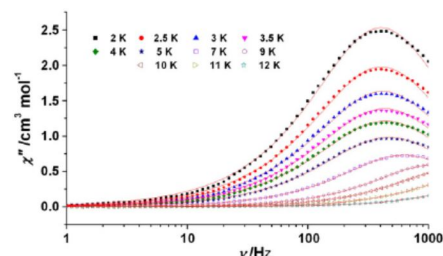
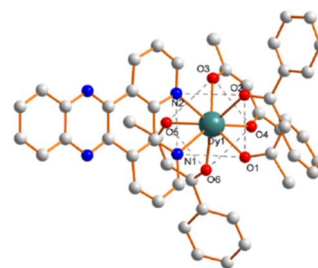


Obrázek 9. Schéma energetických hladin v homospinových dimérech pro různé S , kde $S_A = S_B$.

3.1.4. Molekulový magnetismus

Na rozdíl od výše uvedených magnetických materiálů, existují i látky, ve kterých má magnetismus čistě molekulární původ, tyto magnetické materiály mají vlastnosti podobné klasickým magnetům, ale jejich stavebními prvky jsou molekuly nebo molekulové ionty.

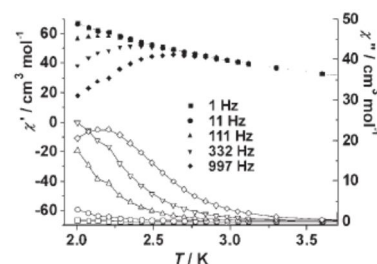
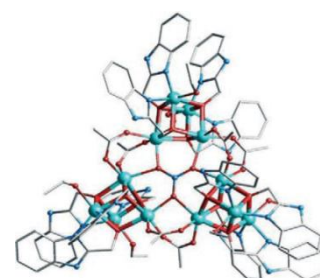
Zdrojem magnetických dipólů (momentů) jsou nepárové elektrony v p , d nebo f orbitalech. Můžeme je řadit do tří skupin a to jednomolekulové magnety (single molecule magnets, SMMs), jednořetězcové magnety (single chain magnets, SCMs) a jednoiontové magnety (single ion magnets, SIMs). Poslední skupina magnetů je speciální třídou SMMs, kde nositelem magnetických vlastností a tedy potenciálně magnetické informace je molekula obsahující pouze jeden centrální atom kovu (nejčastěji lanthanoid) ve kterém dochází k významné spin orbitální interakci (obrázek 10). Tyto látky mohou přinést nové chápání pomalé magnetické relaxace a nové záchytné body pro design a syntézu nových molekulárních nanomagnetů. Jako první



Obrázek 10. Komplex Dy^{III} projevující SIM chování (nahore). Frekvenční závislost na střídavé susceptibilitě (AC) při různých teplotách (dole). Převzato z [16].

jednoiontové magnety byly připraveny Ishikawou v roce 2003 komplexy obsahující atomy lanthanoidů (Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Tm^{III} a Yb^{III}) mající obecný vzorec $[Ln^{III}(pc)](tba)$, kde pc = phtalokyanid a tba = tetra- n -butylammonium [18]. Bylo připraveno ještě několik komplexních sloučenin mající chování jednoiontového magnetu. Jedná se především o komplexy obsahující ve své struktuře atom lanthanoidu s různými organickými ligandy jako jsou: 2,2'-bipyridin, 2,2'-bis(4-benzyl-2-oxazolin), 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion nebo 1,4-bis(trimethylsilyl)-cyklooctatetraenyl [19]. Takto připravené látky mají různé aktivační energie v rozmezí od 90 do 25 K, ve kterých se projevuje kvantové tunelování, které zvyšuje vnější magnetické pole [16].

Jednomolekulové magnety vykazují pomalou relaxaci magnetizace čistě jenom molekulového původu, tzn., že samotná molekula se chová jako magnet a tudíž není potřeba žádných interakcí mezi molekulami. To činí SMMs zásadně jinými v porovnání s klasickými magnety. Prvním SMM byl komplex manganu $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot CH_3COOH \cdot 3H_2O - Mn_{12}ac$ (obrázek 12), který byl sice připraven v roce 1980 [20], ale jeho jedinečné magnetické vlastnosti při velmi nízké teplotě

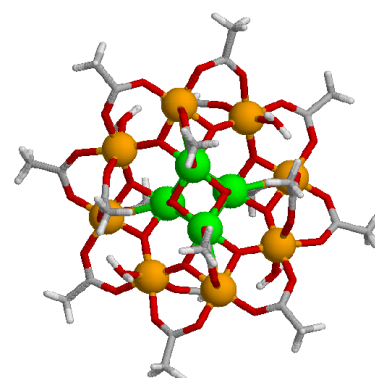


Obrázek 11. Vícejaderný komplex Co^{II}_{12} projevující SMM chování mající ve své struktuře 12 atomů Co^{II} (nahore). Frekvenční závislost na střídavé susceptibilitě (AC) při různých teplotách (dole). Převzato z [17]

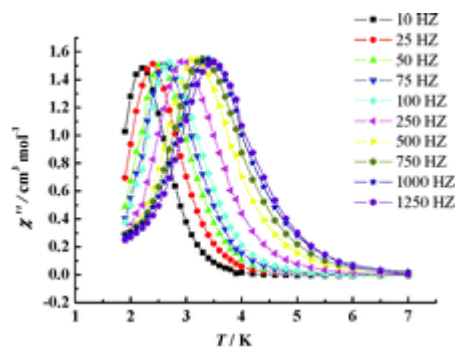
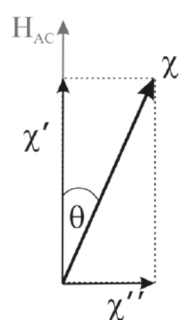
byly objeveny až v roce 1993 [21]. V tomto komplexu se vyskytuje dvanáct atomů mangan v oxidačních stavech $4 \times \text{Mn}^{\text{IV}}$ ($S = 3/2$) a $8 \times \text{Mn}^{\text{III}}$ ($S = 2$) u kterého byla prokázána pomalá relaxace magnetizace za nízké teploty s magnetickou hysterezi a kvantovým efektem. Bylo připraveno mnoho dalších klastrů majících podobné magnetické chování jako např: komplexy obsahující Mn_{25} , Mn_{30} , Mn_{84} , Fe_4 nebo Fe_8 atomů [22]. Zajímavý je taktěž SMM kobaltu $[\text{Co}_{12}(\text{bm})_{12}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{EtOH})_6](\text{NO}_3)_5$, kde $\text{bm} = (1H\text{-benzimidazol-2-yl})\text{metanol}$ (obrázek 11), ve kterém je dvanáct atomů kobaltu v oxidačním stavu +II ($S = 1/2$). V tomto komplexu se vyskytují magnetické relaxační účinky při vyšších teplotách [17]. Jak lze usuzovat jsou žádoucí molekuly s velkou hodnotou výsledného molekulového spinu, protože disponují velkou magnetickou produktivitou. To sebou ale nese i vedlejší účinky jako je magnetický tunelový efekt.

Dále si musíme uvědomit, že energetická bariéra zabráňující změně orientace spinu musí být dostatečně velká, aby zabránila degradaci informace. Velikost této bariéry nezávisí jen na celkovém spinu ale také na magnetické anizotropii. Na základě znalosti energetické bariéry a informací získaných z dalších měření můžeme zjistit hodnotu spinu molekuly v základním stavu a hodnotu parametru D .

U látek s magnetickým uspořádáním dochází při měření ve střídavém magnetickém poli ke štěpení magnetické susceptibility na fázovou (reálná) χ' a mimofázovou (imaginární) χ'' složku, přičemž mimofázová část odráží dynamické jevy. Reálná složka χ' odpovídá disipaci magnetické energie a imaginární složka χ'' odpovídá absorpci magnetické energie [24].



Obrázek 12. První připravený komplex Mn_{12}ac projevující SMM chování, kde zelené = $4 \times \text{Mn}^{\text{IV}}$ ($S = 3/2$) oranžové = $8 \times \text{Mn}^{\text{III}}$ ($S = 2$). Převzato z [23]



Obrázek 13. Znázornění průběhu složek střídavé susceptibility v oscilujícím magnetickém poli (vlevo) a ukázka teplotní závislosti střídavé susceptibilitě (AC) při různých frekvencích (vpravo).

V obrázku 13 vidíme, že jednomolekulové magnety na rozdíl od jiných materiálů vykazují magnetické uspořádání vyznačené frekvenční závislostí maxim jednotlivých křivek. Pro SMMs je charakteristická hysterezní křivka měřená pod kritickou teplotou a která má gaussovský charakter. Za tento tvar může přechod mezi jednotlivými spinovými mikrostavy (magnetické kvantové tunelování). Jednořetězcové molekulové magnety vykazují pomalé magnetické relaxace a magnetickou hysterezi molekulárního původu obdobně jako SMMs [25]. Orientace na přípravu nových SCMs je dána daleko vyšší energetickou bariérou než u SMM. První SCM chování uvádí Gatteschi v roce 2001 [26]. Tyto látky tvoří především 1D polymerní sloučeniny a v přechodu na 2D a 3D polymerní struktury jim brání magnetická anizotropie a to silná vnitřní molekulová interakce mezi paramagnetickými centry a vnější molekulové interakce mezi jednotkami polymerního řetězce. V látkách vykazujících SCM chování dochází k pomalé magnetické relaxaci. Z tohoto důvodu je strategie přípravy SCMs následující: 1) Využívat vhodné můstkující ligandy jako efektivní magnetické spojky k propojení anizotropního spinového nosiče, jako jsou látky obsahující následující kationty přechodných kovů (Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} nebo lanthanoidů), které vytvářejí 1D polymerní řetězce. 2) Používat vhodné diamagnetické oddělovače tak, aby tyto řetězce byly magneticky izolovány. Používají se nejčastěji látky obsahující kyslík [27][28][29], kyanido skupinu [30], azido skupinu [31], karboxylovou skupinu [32], fosfátovou skupinu [33] a jiné.

3.2. Schiffovy báze

3.2.1. Schiffovy báze jako organické sloučeniny

Schiffovy báze jsou známy již od roku 1864, kdy Hugo Schiff (1834-1915) uskutečnil první kondenzaci primárního aminu s různými karbonylovými sloučeninami, obecná příprava je popsána ve schématu 2 [34]. Schiffovy báze jsou tedy kondenzační produkty primárních aminů (vyjma amoniaku) s karbonylových sloučenin [35]. Typické podmínky pro iminovou formaci vyžadují protické rozpouštědlo, které je dostatečně suché, aby se zabránilo následné hydrolyze nově vzniklého iminu. Obecně tyto reakce probíhají hladce, i když některé reakční složky (obvykle v důsledku elektronových efektů), mohou vyžadovat změnu reakčních podmínek (zahřátí atd.). Společný strukturální prvek těchto sloučenin je skupina azomethinu s obecným vzorcem R1-H-C=N-R2 , kde R1 a R2 jsou alkyl, aryl, cyklo alkyl nebo heterocyklické skupiny, které mohou být různě substituované. Studie ukázal, že přítomnost volného elektronového páru (potencionální

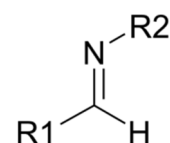


Schéma 1. Základní struktura Schiffových bází.

koordinační místo) na atomu dusíku s hybridizací sp^2 skupiny azomethinu má značný chemický a biologický významu [36-37].

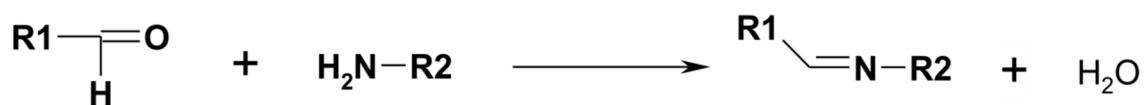
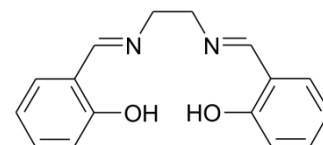


Schéma 2. Obecné schéma přípravy Schiffových bází, kde R1 a R2 jsou alkyl, aryl, cyklo alkyl nebo heterocyklické skupiny, které mohou být různě substituované.

Sloučeniny Schiffových bází připravené pomocí primárního aminu a salicylaldehydu (Hsal), nebo jeho derivátů (různá substituce benzenového kruhu) tvoří velkou škálu organických sloučenin, kterých se využívá v komplexní chemii přechodných prvků. Použitý diamin (triamin, tetramin, atd.) je klíčem k velké rozmanitosti vazebných možností těchto sloučenin. V našem případě nejčastěji používán je etylen-1,2-diamin (en). Tento diamin tvoří uhlíkový řetězec mezi dvěma iminovými dusíky, salicylaldehydem a celkově tvoří tetradentátní organickou sloučeninu mající systematický název 2,2'-[ethan-1,2-diylbis(azanylyliden-methanylyliden)]difenol, v této práci bude uváděna jako bis(salicyliden)-1,2-ethylendiamin, se čtyřmi koordinačními místy $\{N_2O_2\}$. Mezinárodně používaná zkratka této organické sloučeniny je H_2salen v našem případě také H_2L_1 (obrázek 14).

Takto připravené organické sloučeniny byly použity při přípravě komplexů s vybranými přechodnými kovy a bylo zjištěno, že některé z těchto sloučenin mají vlastnosti katalyzátorů [38], chovají se jako fluorescenční senzory [39] a vykazují magneticky zajímavé vlastnosti jako např: spinové křížení stavů [40], viz kapitoly níže.



Obrázek 14. Obecná struktura tetradentátní Schiffovy báze, H_2salen/H_2L_1 .

3.2.2. Komplexní sloučeniny Schiffových bází

Podle Cambridžské strukturní databáze (CCD) bylo k 02/2014 připraveno více jak šestset komplexních sloučenin železa a manganu (151 pro Fe a 536 pro Mn) s tetradentární Schiffovou bází odvozenou od salicylaldehydu v různých strukturních motivech. V těchto sloučeninách vystupuje Schiffova báze jako deprotonizovaný tetradentátní ligand (L_x^{2-}). Koordinuje se na atom kovu železa/manganu přes dva atomy dusíku a dva atomy kyslíku, takto tvoří tři konformační typy: planární, deštníkový a schodový.

Atom železa má v základním stavu konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ a atom manganu $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, v komplexních sloučeninách kde se na atom železa koordinuje tetradentátní Schiffova báze je atom železa vysokospinový v oxidačním stavu +III s konfigurací $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$, obdobně

mangan tvoří vysokospinový stav ($t_{2g}^3 e_g^1$) v oxidačním stavu +III s konfigurací $[Ar] 3d^4 4n^0$, vyjma případu ve schématu 3F. Přibližně rovinné uspořádání tetradentátní Schiffovy báze v komplexní jednotce $[M(L_x)]^+$, kde $M = Fe$ nebo Mn , podporuje tvorbu pěti základních typů Fe^{III} nebo Mn^{III} koordinačních sloučenin, které tvoří oktaedrické geometrické uspořádání (schéma 3) [41]:

- A) obsahuje izolovanou $[M(L_x)(L_{ax})_2]^x$ jednotku, ve které celkový náboj závisí na povaze L_{ax} což je ligand koordinovaný na atom kovu v axiální poloze,
- B) komplex obsahuje $[M(L_x)(L_{ax})(Solv)]^x$ jednotku, kde $Solv =$ koordinované molekuly rozpouštědla, nejčastěji voda, metanol nebo ethanol,
- C) obsahuje $[\{M(L_x)(L_{ax})\}_2]^x$ dimerní jednotku, ve které je realizováno přemostění pomocí fenolických atomů kyslíku z L_x ligandu a zbývající axiální polohy jsou obsazeny jinými L_{ax} ligandy/komplexy, které mohou způsobovat i přemostění,
- D) obsahuje $[\{M(L_x)\}_2(\mu-O)]$ jednotku, kde spojení mezi $[M(L_x)]^+$ jednotkami je zprostředkováno pomocí můstkujícího atomu kyslíku,
- E) obsahuje $[M(L_x)(L_{ax})_2]_n^x$ jednotku, v níž oba L_{ax} pocházejí z můstkujících ligandů/komplexů a molekulární struktura je ve většině případů polymerního charakteru.

Je třeba zmínit, že u komplexů manganu, které tvoří oktaedrické geometrické uspořádání, jsou axiální pozice protaženy v důsledku Jahn-Tellerova efektu. Komplexní sloučeniny, kde se atom železa nebo manganu vyskytuje v oxidačním stavu +II tvoří čtvercové planární geometrické uspořádání s chromoforem $\{N_2O_2\}$ a obecným vzorcem $[M(L_x)]$, schéma 3F. Takto

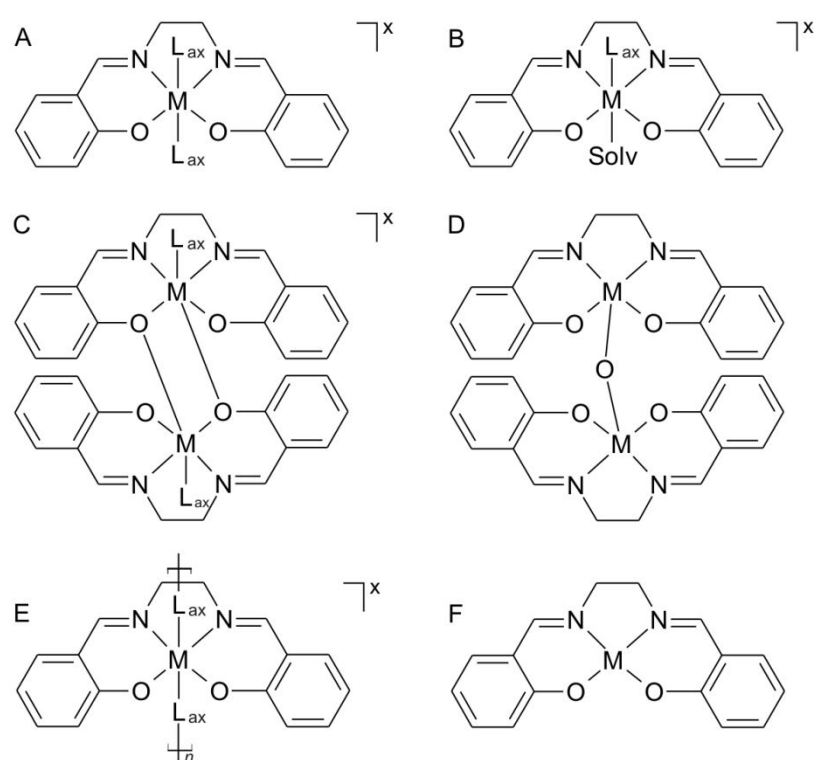


Schéma 3. Základní strukturní typy komplexů Schiffových bází odvozené od $[M(L_x)]^x$ jednotky, kde $M = Fe$ nebo Mn .

připravené sloučeniny, kde nejsou axiální pozice obsazeny žádným solventem nebo jiným ligandem jsou výjimečné a v CCD je jich uváděno pouze 21 pro Fe^{II} a 45 pro Mn^{II} .

3.3. Kyanido komplexy

Tato teoretická část práce je především zaměřena na kyanido komplexy přechodných kovů, které tvoří homometalické nebo heterobimetalické komplexní sloučeniny s tetradentátními Schiffovými bázemi a mají zajímavé magnetické vlastnosti.

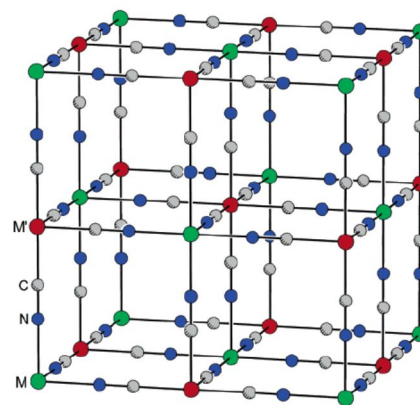
V posledních letech bylo publikováno mnoho výzkumných prací, které byly věnovány studiu kyanido komplexům ve kterých je kyanido skupina jako můstková. Začalo se tak dít od roku 1704, kdy byl připraven modrý pigment tzv.

Pruská modř, ale až koncem dvacátého století bylo zjištěno, že $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (obrázek 15) vykazuje zajímavé elektrochemické [7], fotochemické [8] a magnetické vlastnosti [9]. Analogy této Pruské modři $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$, kde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ nebo Cr , které tvoří 3D bimetalické komplexní sloučeniny, a tyto komplexy vykazují spontánní magnetizaci při určité teplotě [9].

Díky těmto vlastnostem bylo připraveno mnoho homometalických a heterobimetalických kyanido komplexů s tetradentátními Schiffovými bázemi se strukturálním motivem odvozeného od bis(salicyliden)-1,2-ethylendiaminu, které můžeme rozdělit do těchto dvou skupin:

- 1) homoleptické kyanido komplexy obecného vzorce $[\text{M}(\text{CN})_x]^{(x-m)-}$, kde $\text{M} =$ přechodný kov, $x =$ počet kyanido ligandů, $m =$ náboj kovu.
- 2) heteroleptické kyanido komplexy obecného vzorce: $[\text{M}(\text{L})(\text{CN})_x]^{(x+1-m)-}$, kde $\text{L} =$ organický ligand odlišný od kyanidového, $l =$ náboj organického ligandu.

Tyto anionty kyanido komplexů mohou reagovat s koordinačně nenasycenými komplexy a výsledné sloučeniny vykazují širokou variabilitu ve své struktuře spolu s magnetickými vlastnostmi. Reakce aniontů kyanido komplexů s kationty, v našem případě $[\text{M}(\text{L}_x)]^+$, kde $\text{M} =$ vybraný přechodný kov (v této práci Fe nebo Mn) a $\text{L}_x^{2-} =$ tetradentátní Schiffova báze, dává vzniku homometalických nebo heterobimetalických kyanido sloučeninám, které mohou tvořit různé strukturální typy: a) jedna axiální pozice je obsazena kyanido skupinou a druhá solventem (nejčastěji H_2O nebo CH_3OH), strukturou je tedy trinukleární komplex, který se větví pomocí nevazebných interakcí pomocí solventu, b) obě axiální pozice jsou obsazeny kyanido skupinou, komplex může tvořit 1D nebo 2D polymerní sloučeninu, c) jedna axiální pozice je obsazena kyanido skupinou a druhá fenolickým kyslíkem z druhé $[\text{M}(\text{L}_x)]^+$



Obrázek 15. Základní buňka Pruské modři, kde zelená = Fe^{III} a červená = Fe^{II} .

jednotky, tvořící dimer $[\{M(L_x)\}_2]^{2+}$, heterobimetalický komplex tvoří nejčastěji 1D polymerní komplexní sloučeninu a nebo trinukleární komplex.

Do dnešní doby bylo připraveno mnoho komplexů obsahující kyanido můstek a různě substituovanou tetradentátní Schiffovu bázi odvozenou od bis(salicyliden)-1,2-ethylen-diaminu. Lze je rozdělit na sloučeniny ze skupiny (a) se v důsledku charakteru rozpouštědla (Solv., nejčastěji voda nebo methanol) molekuly vznikají diskrétní trojjaderné struktury s lineárním uspořádáním typu $\{\text{Solv.}-M-\text{NC}-M-\text{CN}-M-\text{Solv.}\}$ viz. schéma 4A. Na druhé straně, je konstrukce často rozšířena do 1D supramolekulárních řetězců pomocí vodíkových můstků mezi hydroxyskupinami molekul rozpouštědla a fenolických nebo kyslík ethoxy/methoxy skupiny z tetradentátních Schiffovýchází.

$[\{Mn(L_x)(S)\}_2\{\mu-M1(CN)_5(L1)\}]$, kde M1 = Fe nebo Cr, L1 = NO nebo imidazol a S = H_2O nebo CH_3OH [42-43],

$(Et_4N)[\{Mn(L_x)(S)\}_y\{\mu_y-M1(CN)_6\}]$, kde

M1 = Fe, Os, Ru, Re nebo Cr, S = H_2O

nebo CH_3OH a $y = 1-3$ [44-45],

$[\{Mn(L_x)(H_2O)_2\}_2\{\mu-M1(CN)_4\}]$, kde M1 =

Ni, Pd nebo Hg [46], $[\{Mn(L_x)(H_2O)\}_3$

$\{\mu_3-M1(CN)_8\}]$, kde M1 = Mo nebo

W[47] a $[\{Mn(L_x)(H_2O)\}_2\{\mu-$

$M1(CN)_4(\text{bpy})\}]$, kde M1 = Fe nebo Cr a

kde bpy = 2,2'-bipyridin [48]. V těchto

komplexech může být magnetická

výměnná interakce realizována dvěma

způsoby: prostřednictvím kovalentní

vazby dvou $[Mn(L_x)]^+$ jednotek přes

kyanidový anion příslušného

přechodného kovu, nebo tuto interakci

mohou zprostředkovávat ne vazebné

interakce vodíkových vazeb solventu. Na

základě experimentálních údajů bylo

zjištěno, že se v těchto

heterobimetalických sloučeninách

vyskytuje převážně antiferromagnetická

výměnná interakce, vyjma několika komplexů které

mají chování SMM, viz následující kapitola.

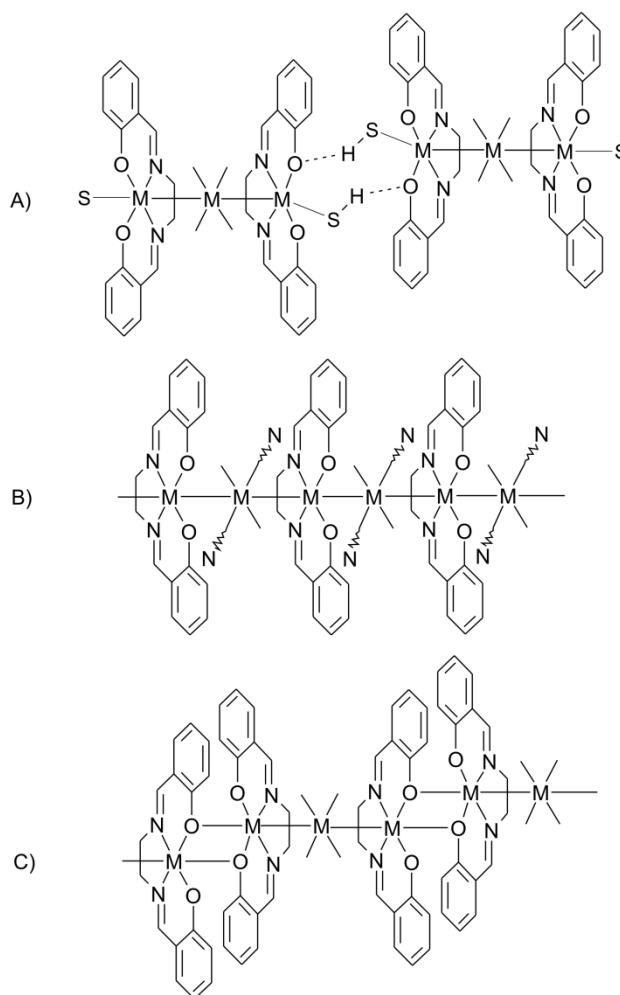
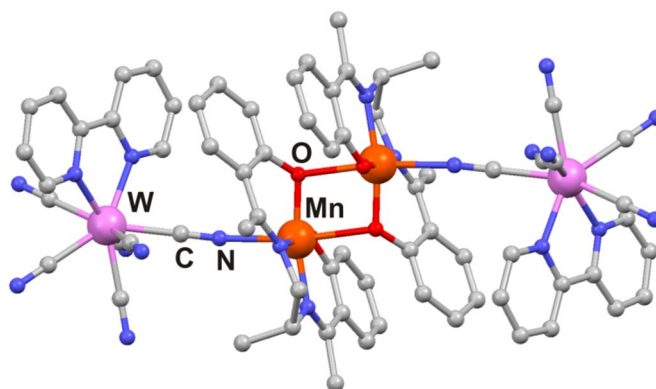


Schéma 4. Strukturní typy heterobimetalických kyanido komplexů, kde M = přechodný kov a S = solvent.

Sloučeniny skupiny (b) jsou polymerní látky s jedno- nebo dvou-dimenzionální strukturou. Kyanidový ligand může být v těchto případech přemostěný jednou, dvěma, třemi, nebo čtyřmi $[M(L_x)]^+$ jednotkami (schéma 4B), které vytváří podle počtu přemostění 1D nebo 2D polymerní sloučeniny. V literatuře je doposud popsáno několik sloučenin mající tyto obecné vzorce: $[\{M2(L_x)\}\{\mu-M1(CN)_2\}]_n$, kde M1 = Au nebo Ag a M2 = Mn nebo Cu [49], $[\{M2(L_x)\}\{\mu-Ru(CN)_2(acac)\}]_n$, kde M2 = Mn nebo Fe [28], $[\{M2(L_x)\}_2\{\mu-M1(CN)_4\}]_n$, kde M1 = Ni nebo Hg a M2 = Mn nebo Fe [50], $[\{Mn(L_x)\}\{\mu-M1(CN)_4(L1)\}]_n$, kde M1 = Fe nebo Cr a L1 = 2,2'-bipyridin nebo 1,10-fenanthrolin [51], $[\{M2(L_x)\}_y\{\mu_y-M1(CN)_5(L1)\}]_n$, kde M1 = Fe nebo Cr, M2 = Mn nebo Fe, L1 = NO nebo imidazol a $y = 1$ až 4 [42a-d] [45a] [52], $[\{Mn(L_x)\}_y\{\mu_y-M1(CN)_6\}]_n$, kde M1 = Fe, Co, Mn nebo Cr a $y = 1$ až 4 [53], $[\{Mn(L_x)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]$ [54] a $[\{Mn(L_x)\}_3\{\mu_3-M1(CN)_8\}]_n$, kde M1 = Mo nebo W [55]. V těchto polymerních komplexech byla zaznamenána převážně ferromagnetická výměná interakce. Některé z těchto komplexů mají chování SCM, viz následující kapitola.



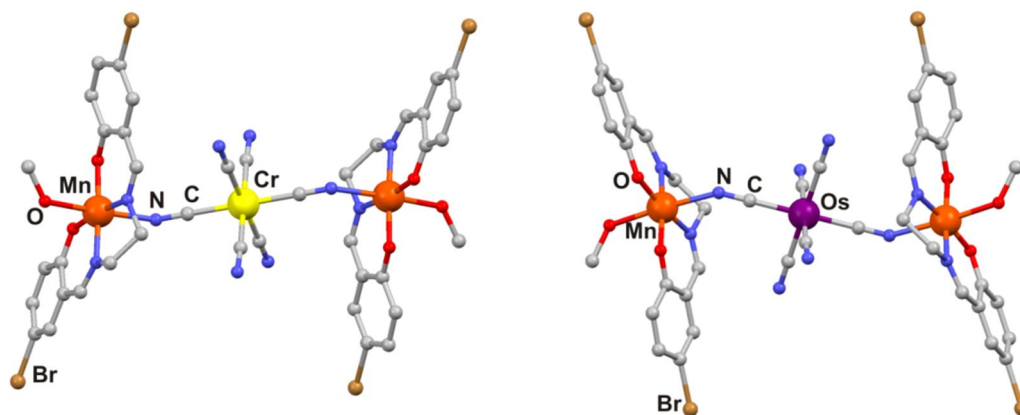
Obrázek 16. Molekulová struktura $[\{Mn(msalenm)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]_2 \cdot H_2O$ vykazující SMM chování. Molekula vody a atomy vodíku vynechány pro přehlednost.

Do poslední skupiny (c) patří pouze tři doposud připravené komplexy: $[(NEt_4)\{Mn(5-MeOsalen)\}_2\{\mu-Fe(CN)_6\}]_n$ [27], $[\{Mn(msalenm)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]_2 \cdot H_2O$ [56] a $[\{Mn(salenm)\}_4\{\mu_4-Fe(CN)_5NO\}](ClO_4)_2$ [42c], kde $H_25-MeOsalen = bis(5-methoxysalicyliden)-1,2-ethylendiamin$ $H_2msalenm = bis(o-hydroxyacetofenonlát)-1,2-propylendiamin$ a $H_2salenm = bis(salicyliden)-1,2-propylendiamin$. V těchto komplexech se vyskytuje dimerní jednotka $[\{Mn(L_x)\}_2]^{2+}$, ve kterém je jedna axilní pozice manganu obsazena dusíkem z kyanido skupiny a druhá fenolickým kyslíkem z druhé $[Mn(L_x)]^+$ jednotky. Každý z těchto tří komplexů tvoří jiný strukturální motiv. Komplex obsahující můstek nitroprussidu tvoří 2D polymerní strukturu, komplex obsahující hexakyanidoželezitanový můstek má 1D polymerní charakter a poslední komplex wolframu tvoří pouze monomerní tetrametalickou komplexní sloučeninu (obrázek 16). Komplex s nitroprussidovým můstkem vykazuje ferromagnetickou interakci s hodnotou parametru $J = +1,75 \text{ cm}^{-1}$ a zbývající dva komplexy vykazují chování SMM, viz následující kapitola.

Speciální třídou kyanido komplexů s tetradentátními Schiffovými bázemi jsou sloučeniny, které mají ve své struktuře obsažený atom lanthanoidu. Jedná se především o sloučeniny, ve kterých je tetradentátní Schiffova báze substituovaná na benzenovém kruhu v poloze tři kyslíkem methoxy nebo ethoxy skupinou. Kyslík této skupiny spolu s fenolátovým kyslíkem pak poskytuje elektronový pár atomu lanthanoidu a tvoří s ním vazbu. Na atom lanthanoidu jsou také koordinovány molekuly vody nebo dusičnanový aniont. Komplexy lze rozdělit do dvou skupin na polymerní sloučeniny obecného vzorce $[\{\text{CuLn}(\text{L}_x)(\text{Solv})_3\}\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_6\}]_n$, kde Ln = atom lanthanoidu a Solv = solvent [57] a na nepolymerní sloučeniny mající tyto obecné vzorce: $[\{\text{CuLn}(\text{L}_x)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-W}(\text{CN})_6(\text{bpy})\}]$ a $[\{\text{M}_2\text{Ln}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\mu\text{-M}_3(\text{CN})_8\}_2]$, kde M2 = Ni nebo Cu a M3 = W nebo Mo [58]. Z experimentálních dat bylo zjištěno, že se v těchto komplexech vyskytuje převážně slabá ferromagnetická výměnná interakce.

3.3.1. Kyanido sloučeniny vykazující vlastnosti SMM

Bylo připraveno několik heterobimetalických kyanido komplexů obsahující tetradentátní Schiffovu bázi mající chování SMM. Tyto komplexy, které jsou uvedeny dále mají ve své struktuře kyanidový můstek, ve kterém je paramagnetický atom kovu, $S = 1/2$ (Fe^{III} , Os^{III} , Ru^{III} a W^{V}), $S = 3/2$ (Cr^{III}). Na takto magneticky zajímavý můstek jsou přes dva atomy dusíku navázány dvě $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ jednotky.



Obrázek 17. Molekulové struktury komplexů $(\text{NEt}_4)[\{\text{Mn}(5\text{-Brsalen})(\text{CH}_3\text{OH})_2\}\{\mu\text{-Cr}(\text{CN})_6\}]$ (v levo) a $(\text{NEt}_4)[\{\text{Mn}(5\text{-Brsalen})(\text{CH}_3\text{OH})_2\}\{\mu\text{-Os}(\text{CN})_6\}]$ (v pravo) vykazující SMM chování. Molekuly tetraethylaminu a atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.

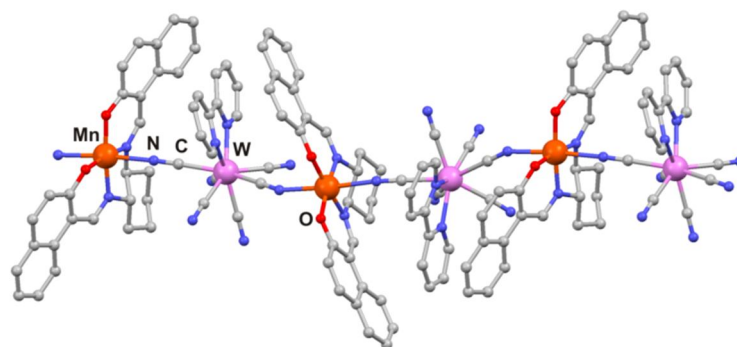
Druhou axiální polohu v atomu manganu zaplňuje solvent, nejčastěji voda nebo methanol (obrázek 17), pokud se jedná o trinukleární komplex, a je-li v axiální poloze atom dusíku z kyanido skupiny jedná se o polymerní sloučeninu. Ve dvou případech je v axiální poloze manganu společně s kyanido skupinou fenolický kyslík z druhé $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ jednotky, tvořící

dimer $[\{M(L_x)\}_2]^{2+}$. Náboje v těchto připravených sloučeninách nejčastěji kompenzuje tetraethylamoniový kation. Byly připraveny tyto SMM: $[\{Mn(salen)(CH_3OH)_3\}\{\mu-Fe(CN)_6\}]\cdot H_2O\cdot CH_3OH$ [45f], $[(NEt_4)\{Mn(5-MeOsalen)\}_2\{\mu-Fe(CN)_6\}]_n$ [27], $[\{Mn(msalenm)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}_2]\cdot H_2O$ [56], $(NEt_4)[\{Mn(5-Brsalen)(CH_3OH)_2\}\{\mu-Fe(CN)_6\}]$, $(NEt_4)[\{Mn(5-Brsalen)(CH_3OH)_2\}\{\mu-Os(CN)_6\}]$ [44a], $(NEt_4)[\{Mn(5-Brsalen)(CH_3OH)_2\}\{\mu-Cr(CN)_6\}]$ [44b] a $(NEt_4)[\{Mn(5-Brsalen)(CH_3OH)_2\}\{\mu-Ru(CN)_6\}]$ [59], kde $H_25-MeOsalen = bis(5-methoxysalicyliden)-1,2-ethylendiamin$, $H_2msalenm = bis(o-hydroxyacetofenonlát)-1,2-propylendiamin$ a $H_25-Brsalen = bis(5-bromosalicyliden)-1,2-ethylendiamin$.

3.3.2. Kyanido sloučeniny vykazující vlastnosti SCM

Takzvané SCMs (jednořetězcové magnety) vykazujících pomalou magnetickou relaxaci a magnetickou hysterezi molekulárního původu, která vychází z velké jednoosové magnetické anizotropie [55-57]. Magnetické chování těchto komplexních sloučenin bylo již popsáno v kapitole 2.1.4.

Komplexy obsahující kyanidový můstek pak nejčastěji tvoří 1D polymerní sloučeniny, kdy tetradentátní Schiffova báze je koordinována na atom manganu. Atom manganu v těchto komplexech tedy tvoří oktaedrické

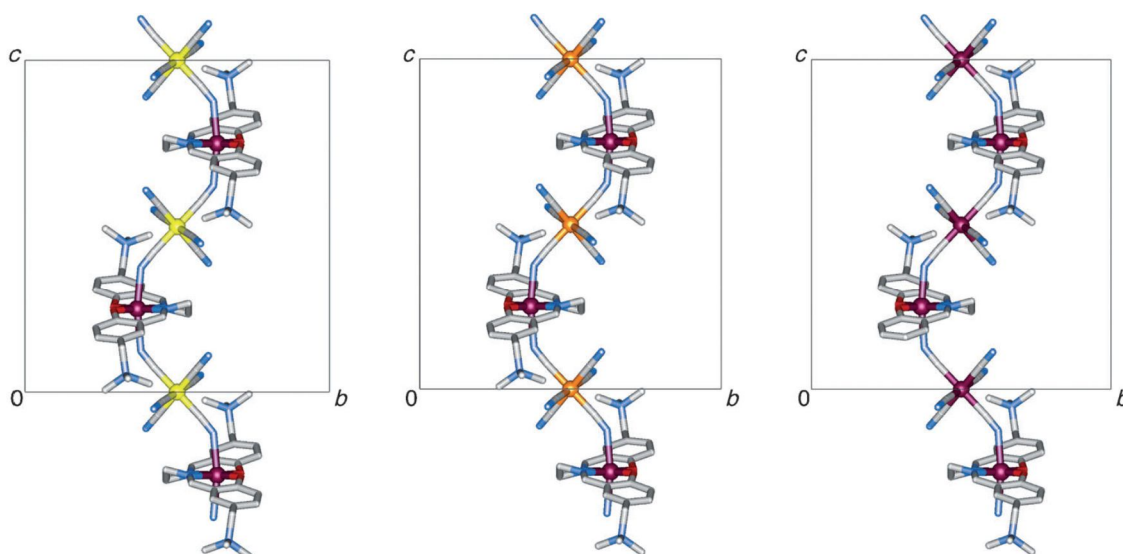


Obrázek 18. Část krystalové struktury $[\{Mn(naphcn)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]_n$ vykazující SCM chování.

geometrické uspořádání, v těchto komplexech jsou axiální pozice protaženy v důsledku Jahn-Tellerova efektu.

Byly připraveny tyto homometalické nebo heterobimetalické kyanido komplexy, které vykazují chování SCM: $[\{Mn(naphcn)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]_n$, $[\{Mn(mnaphen)\}_2\{\mu-W(CN)_6(bpy)\}]_n$ [60] (obrázek 18), $[\{Mn(naphenm)\}_2\{\mu-W(CN)_8\}\cdot 2\{Mn(naphenm)\}]_n$ [61], $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salen)\}_2\{\mu-Co(CN)_6\}]_n$, $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salen)\}_2\{\mu-Fe(CN)_6\}]_n$, $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salen)\}_2\{\mu-Mn(CN)_6\}]_n$ [62] (obrázek 19) a $[\{Mn(5-CH_3saltmen)\}_2\{\mu-Re(CN)_2Cl_4\}]_n$ [45i], kde $H_2naphcn = bis(naftalen)-1,2-cyklohexandiamin$, $H_2mnaphen = bis(1-hydroxy-2-acetonaphthyliden)-1,2-ethylendiamin$, $H_2naphenm = bis(naftalen)-1,2-propylendiamin$, $H_25-(CH_3)_3N^+salen = bis(5-trimethylammoniummethyl-salicyliden)-1,2-ethylen-$

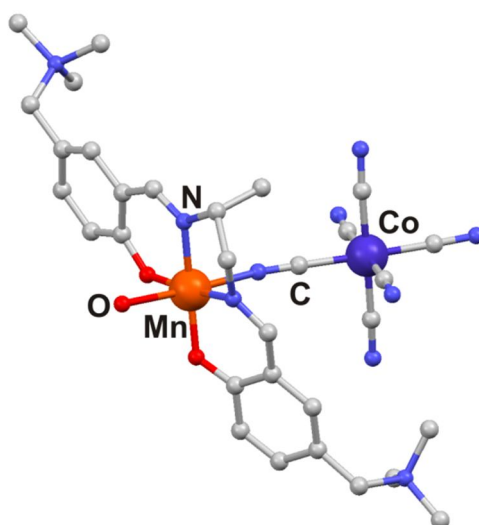
diamin a H₂5-CH₃salmen = bis(5-methylsalicyliden)-1,2-(1,1,2,2-tetramethylethylen)diamin. Tyto komplexy mají 1D polymerní strukturu, obě axiální pozice manganu jsou koordinovány kyanido skupinou příslušného kyanidového komplexního aniontu.



Obrázek 19. Část krystalové struktury SCMs 1D polymerních komplexů převzato z [62], obecného složení: $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salen)\}_2\{\mu-M(CN)_6\}]_n$, kde M = Co (žlutá), Fe (oranžová) a Mn (fialová).

3.3.3. Kyanido sloučeniny vykazující vlastnosti SIM

Byl připraven jeden heterobimetalický kyanido komplex, vykazují chování SIM s významnou jednoosovou anizotropií. Tento komplex ve své struktuře obsahuje dva atomy kovu a to: Mn^{III} a Co^{III} mající vzorec $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salenm)(H_2O)\}\{\mu-Co(CN)_6\}] \cdot 7H_2O \cdot CH_3CN$, kde H₂5-(CH₃)₃N⁺salenm = bis(5-trimethylammoniummethylsalicyliden)-1,2-propylendiamin (obrázek 20) [63].



Obrázek 20. Molekulová struktura komplexu vykazující SIM chování $[\{Mn(5-(CH_3)_3N^+salenm)(H_2O)\}\{\mu-Co(CN)_6\}] \cdot 7H_2O \cdot CH_3CN$. Molekuly vody, molekula acetonitrilu a atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

Tetrahydrát chloridu manganatého ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hexahydrát chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chlorid platnatý (PtCl_2), dihydrát chloridu barnatého ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kyselina tetrachloro platnatá (H_2PtCl_4), trihydrát tetrakyanidoplatnatan draselný ($\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dihydrogen pentakyanido-nitrosylželezitan sodný ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kyanid draselný (KCN), thiokyanatan draselný (KSCN), thiokyanid sodný (NaSCN), tetra-*n*-butylammonium chlorid ($[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Cl}$). Salicylaldehyd ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), 3-ethoxysalicylaldehyd ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$), 5-chlorosalicylaldehyd ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$), 4-(diethylamino)-salicylaldehyd ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$), 2-hydroxy-1-naftaldehyd ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$), 1,2-diaminoethan ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), 1,2-diaminopropan ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$), 1,2-diaminobenzen ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), 3-methyl-1,2-diaminobenzen ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$). Použitá rozpouštědla: aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), diethylether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), *N,N'*-dimethylformamid ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), dimethylsulfoxid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), hexan (C_6H_{14}), isopropanolu ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), methanol (CH_4O), triethylamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$).

Chemikálie použité v experimentální části byly zakoupeny u společností SIGMA-ALDRICH (USA), ACROS ORGANIC (USA), FLUKA (Švýcarsko) nebo FISHER a LACHEMA (Česká republika).

4.2. Použité metody charakterizace

- ❖ U všech získaných sloučenin byla na přístroji Flash 2000 CHNO-S analyzátor (Thermo Scientific, USA) provedena chemická analýza (C, H, N) a také stanovení S a Cl u komplexů obsahujících ve své struktuře síru nebo chlor (Schönigerova metoda stanovení chloru).
- ❖ Čistota organických ligandů tetradentátních Schiffových bází byla stanovena elementární analýzou prvků a chromatografií na tenké vrstvě (TLC) na vrstvě Silicia gel 60 F₂₅₄ (Merck, SRN) a výsledky byly detekovány pod UV lampou. Mobilní fáze byla směs $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ v poměru 1:2.
- ❖ Teploty tání byly stanoveny na přístroji Melting Point B-540 (Büchi, Švýcarsko) při teplotním gradientu 5 °C za minutu.
- ❖ Vodivostní měření roztoků komplexů v DMF o koncentraci $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byla provedena konduktometrem Cond 340i/SET (WTW, SRN) při teplotě $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

- ❖ Infračervená spektroskopie byla provedena na přístroji Nexus 670 FT-IR (ThermoNicolet, USA). Technikou KBr nebo ATRd (Smart Orbit Diamant) byla získána spektra ze střední oblasti (mid FT-IR) v rozsahu vlnočtů $4000-400\text{ cm}^{-1}$ a Nujolovou nebo ATRd technikou byla získána spektra ze vzdálené oblasti spektra (far FT-IR) v rozsahu vlnočtů $600-150\text{ cm}^{-1}$. Uváděné FT-IR intenzity byly definovány jako: w = weak, m = middle, s = strong a vs = very strong.
- ❖ Termogravimetrická (TG) a diferenciální termická analýza (DTA) byla provedena přístrojem TG/DTA Exstar 6200 (Seiko Instruments Inc.). Navážky činily 9-13 mg, byly použity keramické kelímky a měření probíhala v rozsahu teplot $25-850\text{ °C}$ při gradientu $2,5\text{ °C/min}$ ve vzduchu 150 ml/min .
- ❖ Produkty termického rozkladu byly charakterizovány práškovým difraktometrem Rigaku Mini Flex 600 s CoK_α rentgenkou, provozní režim při 40 kV a 15 mA . Přístroj je vybaven vysokorychlostním detektorem se silikonovým proužkem. A na přístroji PAN-analytical X`PertPROMPD s Bragg – Brentanovou geometrií a s Fe filtrovanou CoK_α rentgenkou ($K_\alpha = 1,7902\text{ Å}$), provozní režim při 40 kV a 30 mA . Přístroj je vybaven lineárně pozičním citlivým detektorem X`Celerator.
- ❖ Magnetické údaje připravených sloučenin byly získány měřením na přístroji MPMS XL-7 Quantum design SQUID magnetometr. Z magnetických měření se zjišťovala závislost molové magnetizace v rozsahu $0 - 7\text{ T}$ při teplotách 2 a $4,6\text{ K}$, teplotní závislost efektivního magnetického momentu v rozsahu $1,9 - 300\text{ K}$ v přítomnosti jednosměrného magnetického pole o intenzitě $0,1\text{ T}$.
- ❖ Sběr dat pro provedení monokrystalové rentgenostrukturní analýzy byl proveden u vybraných monokrystalů na přístroji Oxford Diffraction Xcalibur^{TM2} (Oxford Diffraction Ltd.) vybavený detektorem Sapphire2 CCD s molybdenovým zářičem ($K_\alpha = 0,7107\text{ Å}$), měření provedeno při 120 K . Při sběru a redukci dat byl použit program CrysAlis (verze 1.171.33.52, Oxford Diffraction) [64]. Struktury byly vyřešené s použitím programu SHELXS-97 nebo SIR-92 inkorporovaných do programového balíku WinGX [65]. Atomy v krystalových strukturách (mimo vodíkové atomy) byly vypřesněny anizotropně ($\text{Fo}^2\text{-Fc}^2$) pomocí metody nejmenších čtverců. Všechny atomy vodíku byly nalezeny v diferenciu Fourierovy mapy a jejich termální parametry svázané s atomy na které jsou vázány pomocí modelu s $U_{\text{ISO}}(\text{H}) = 1,2$ nebo $1,5\text{ Ueq}$. Všechny krystalové struktury jsou vizualizované softwarem Mercury 2.4.

4.3. Příprava tetradentátních Schiffových bází H_2L_x

Postup pro přípravu tetradentátních Schiffových bází byl převzat z časopisu Justus Liebigs Annalen der Chemie [66]. Základní postup je popsán ve schématu 5. Do methanolického roztoku (20 mmol) příslušně substituovaného salicylaldehydu (primární salicylaldehyd, 3-ethoxysalicylaldehyd, 5-chlorosalicylaldehyd, 4-(diethylamino)salicylaldehyd nebo 2-hydroxy-1-naphthaldehyd) byl po kapkách za stálého míchání přidáván (10 mmol) příslušný diamin (1,2-diaminoethan, 1,2-diaminopropan, 1,2-diaminobenzen nebo 3-methyl-1,2-diaminobenzen). Reakční směs byla míchána při 50 °C po dobu jedné až dvou hodin. Po ochlazení byl žlutý produkt vysrážen diethyletherem, izolován filtrací a promyt malým množstvím studeného acetonu. Produkt byl vysušen při 100 °C v sušárně a uchováván v exsikátoru nad KOH.

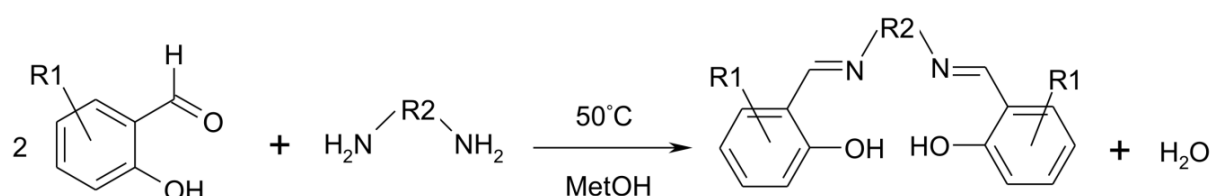


Schéma 5. Příprava derivátů tetradentátních Schiffových bází použitých jako ligandů, pro přípravu Mn^{III} a Fe^{III} komplexů. Kde R1 = vodík, 3-ethoxy, 4-diethylamin, chlor nebo benzen a R2 = ethan, 1,2-propan, benzen, cyklohexan nebo 4-methylbenzen.

Tabulka 1. Připravené tetradentátní Schiffovy báze jejich výtěžky, sumární vzorce, teploty tání a výsledky elementární analýzy.

Látka	Výtěžek [%]	Sumární vzorec	t_f [°C]	Vypočteno / nalezeno (%)		
				C	H	N
H_2L_1	95	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	127	71,62/71,63	6,01/6,12	10,44/10,11
H_2L_2	94	$C_{17}H_{18}N_2O_2$	132	72,31/72,24	6,42/6,78	9,92/9,58
H_2L_3	94	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	168	75,93/75,87	5,09/5,43	8,85/8,62
H_2L_4	93	$C_{20}H_{22}N_2O_2$	160	74,50/74,82	6,87/6,96	8,68/8,56
H_2L_5	92	$C_{20}H_{24}N_2O_4$	142	67,39/67,53	6,78/6,71	7,85/7,49
H_2L_6	97	$C_{21}H_{26}N_2O_4$	145	68,08/68,08	7,07/7,25	7,56/7,33
H_2L_7	96	$C_{25}H_{26}N_2O_4$	171	71,75/72,04	6,26/6,18	6,69/6,57
H_2L_8	92	$C_{28}H_{34}N_4O_2$	182	73,33/73,29	7,47/7,32	12,21/12,05
H_2L_9	91	$C_{24}H_{20}N_2O_2$	180	78,23/78,31	5,47/5,09	7,60/7,56
H_2L_{10}	91	$C_{28}H_{20}N_2O_2$	179	80,74/80,53	4,84/4,59	6,72/6,32
H_2L_{11}	83	$C_{16}H_{14}N_2O_2Cl_2$	151	56,99/56,76	4,18/4,39	8,30/8,11

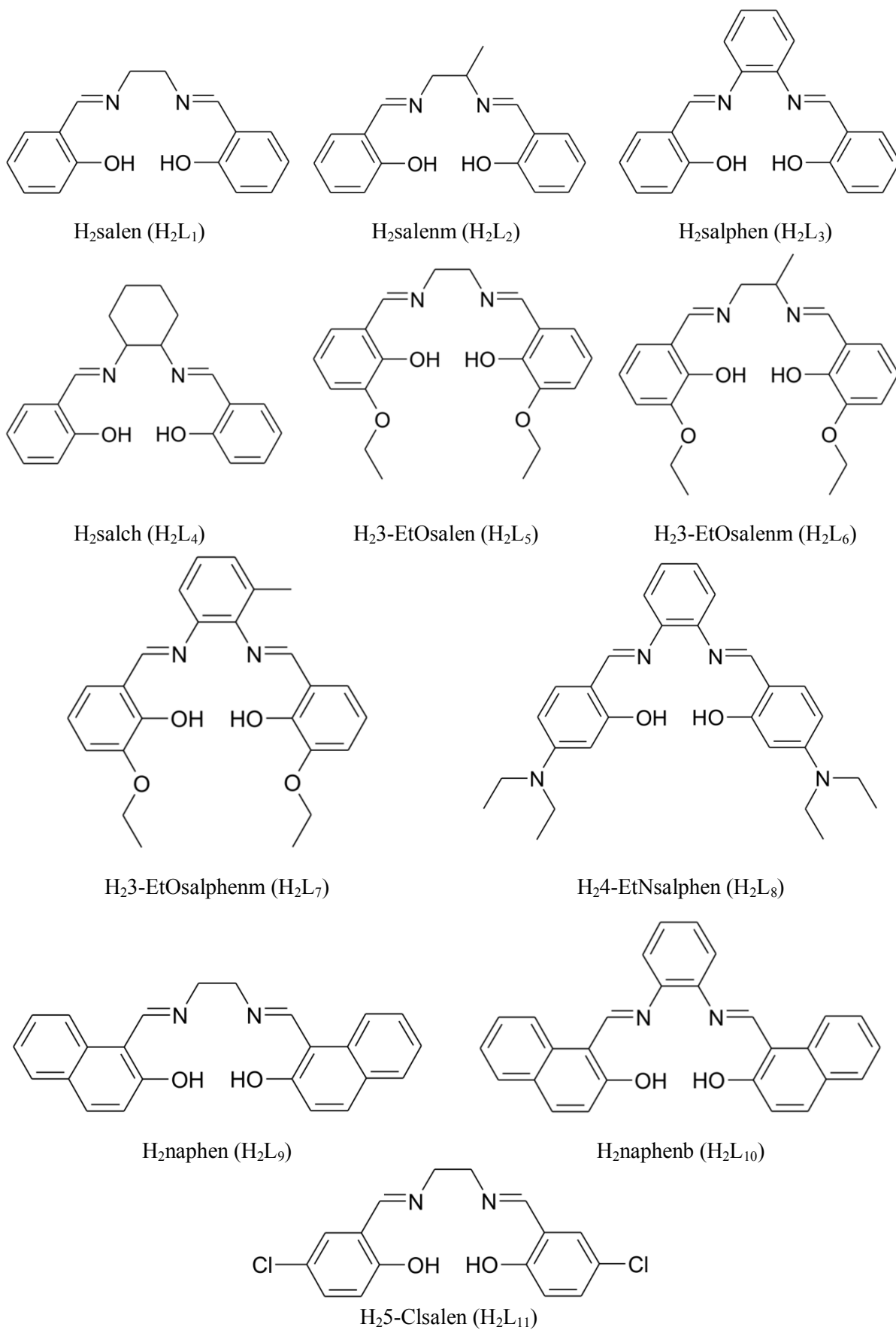


Schéma 6. Připravené tetradentátní Schiffovy báze H_2L_1 až H_2L_{11} .

Výše uvedeným postupem byly připraveny tyto tetradentátní Schiffovy báze: bis(salicyliden)-1,2-ethylendiamin (H_2salen ; H_2L_1), bis(salicyliden)-1,2-propylendiamin ($H_2salenm$; H_2L_2), bis(salicyliden)-1,2-benzendiamin ($H_2salphen$; H_2L_3), bis(salicyliden)-1,2-cyklohexandiamin (H_2salch ; H_2L_4), bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-ethylendiamin ($H_23-EtOsalen$; H_2L_5), bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-propylendiamin ($H_23-EtOsalenm$; H_2L_6), bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-(3-methylbenzen)diamin ($H_23-EtOsalphenm$; H_2L_7), bis(4-diethylaminosalicyliden)-1,2-benzendiamin ($H_24-EtNsalphen$; H_2L_8), bis(naftalen)-1,2-ethylendiamin ($H_2naphen$; H_2L_9), bis(naftalen)-1,2-benzendiamin ($H_2naphenb$; H_2L_{10}) a bis(5-chlorosalicyliden)-1,2-ethylendiamin ($H_25-Clsalen$; H_2L_{11}). Čistota připravených organických sloučenin byla kontrolována tenkovrstvou chromatografií.

4.4. Příprava komplexních sloučenin Schiffových bází $[M(L_x)Cl]$

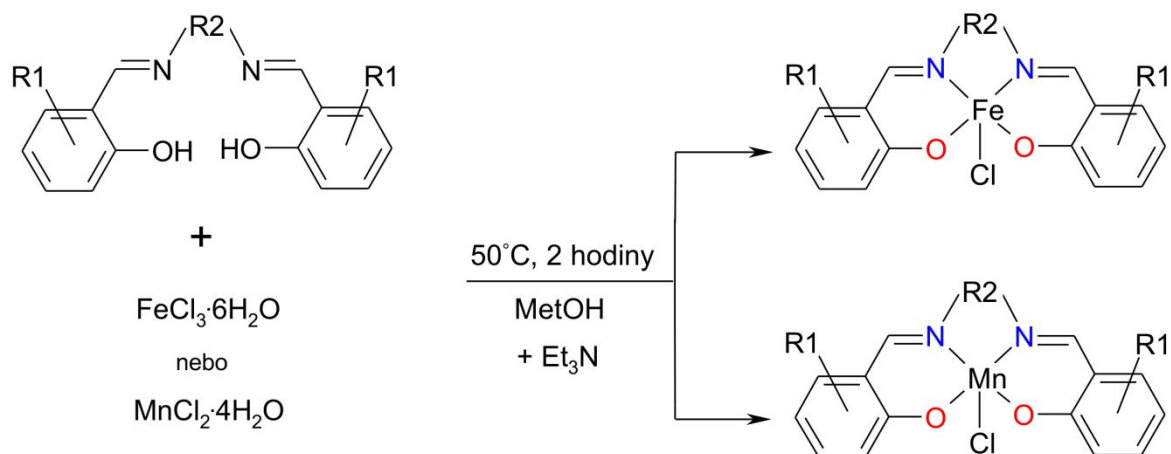


Schéma 7. Příprava komplexních sloučenin Schiffových bází $[M(L_x)Cl]$, kde $M = Fe$ nebo Mn použitých jako prekurzorů pro přípravu homometalických a heterobimetalických sloučenin, kde $R_1 =$ vodík, 3-ethoxy, chlor, 4-diethylamin nebo benzen a $R_2 =$ ethan, 1,2-propan, benzen, cyklohexan nebo 3-methylbenzen.

Modifikace dříve publikovaných postupů použitých v publikacích autorů Gravert et al. a autorů Ciringh et al. [67] byly použity při syntéze komplexních sloučenin Schiffových bází. Postup je názorně ukázán ve schématu 7. Příslušná Schiffova báze H_2L_x (10 mmol) byla rozpuštěna v 15 ml methanolu a smíchána s $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (10 mmol) nebo $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (10 mmol) v 10 ml methanolu. Směs byla míchána při $50^\circ C$ po dobu deseti minut. Za stálého míchání byl po kapkách přidán roztok Et_3N (20 mmol) v 10 ml methanolu. Reakční směs byla míchána při $50^\circ C$ po dobu dvou hodin. Po ochlazení byl hnědý nebo černý produkt

izolován filtrací a promyt malým množstvím diethyletheru a acetonu. Produkt byl vysušen při 100 °C v sušárně a uchováván v exsikátoru nad KOH.

[Fe(L₄)Cl]: Výtěžek: 81%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₀H₂₀N₂O₂Cl₁Fe₁: C, 58,34; H, 4,89; N, 6,80; Cl, 8,61. Nalezeno: C, 58,21; H, 4,67; N, 6,51; Cl, 8,25%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 593w; 572w; 539w; 529w; 510w; 468w; 455w; 438w; 419m; 379m; 333m; 322m; 286s v(Fe–N); 259w v(Fe–O); 240w; 209w; 173m; 164m. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3037w v(C–H)_{ar}; 2929m v(C–H)_{alif}; 2857w; 2675w; 2604w; 2496w; 2359w; 1613vs v(C=N); 1544m v(C=C)_{ar}; 1469m; 1445m; 1397w; 1317m; 1268w; 1234w; 1218w; 1198w; 1172w; 1148w; 1119w; 1070w; 1053w; 1034w; 1009w; 997w; 910w; 863w; 849w; 810w; 754m; 678w; 616w; 593w; 572w; 539w; 509w; 489w.

[Fe(L₅)Cl]: Výtěžek: 85%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₀H₂₂N₂O₄Cl₁Fe₁: C, 53,89; H, 4,97; N, 6,28; Cl, 7,95. Nalezeno: C, 53,96; H, 4,78; N, 6,62; Cl, 8,21%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 598w; 570s; 537w; 514m; 496m; 459m; 410m; 383m; 356m; 336w; 320w; 301w; 290w v(Fe–N); 255w v(Fe–O); 244w; 225w; 180w; 158w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3045w v(C–H)_{ar}; 2963w; 2932w v(C–H)_{alif}; 2904w; 2863w; 1612vs v(C=N); 1598s v(C=C)_{ar}; 1538m v(C=C)_{ar}; 1505w; 1452m; 1429m; 1377w; 1358w; 1335m; 1299m; 1246w; 1213w; 1191w; 1166w; 1143w; 1131w; 1090w; 1053w; 1033w; 997w; 971w; 941w; 881w; 830m; 754m; 644w; 561w; 525w.

[Fe(L₆)Cl]: Výtěžek: 86%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₁H₂₄N₂O₄Cl₁Fe₁: C, 54,86; H, 5,26; N, 6,09; Cl, 7,71. Nalezeno: C, 54,53; H, 5,11; N, 6,43; Cl, 7,98%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 594m; 558m; 537m; 508w; 492m; 475m; 446w; 437w; 379m; 372m; 354m; 344m; 320w; 285m v(Fe–N); 248m v(Fe–O); 224w; 208w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3051w; 3018w v(C–H)_{ar}; 2965w; 2923w v(C–H)_{alif}; 1604vs v(C=N); 1577m v(C=C)_{ar}; 1534m v(C=C)_{ar}; 1491m; 1461m; 1438w; 1378m; 1313m; 1290w; 1256w; 1233w; 1196m; 1147m; 1083w; 1048w; 1029w; 981w; 938w; 923w; 872w; 856w; 811w; 759m; 740w; 613w.

[Mn(L₁)Cl]: Výtěžek: 92%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₁₆H₁₄N₂O₂Cl₁Mn₁: C, 53,87; H, 3,95; N, 7,85; Cl, 9,93. Nalezeno: C, 54,15; H, 4,23; N, 7,47; Cl, 10,42%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 565m; 543s; 523m; 505w; 490w; 470w; 450w; 426w; 391m; 378w; 339w; 324w; 303w; 288w v(Mn–N); 277w; 262w v(Mn–O); 227w; 159w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3047wv(C–H)_{ar}; 2974w v(C–H)_{alif}; 2926w; 2895w; 2866w; 1608vs v(C=N); 1582m v(C=C)_{ar}; 1544m v(C=C)_{ar}; 1479s; 1456m; 1438s; 1380w; 1279m; 1252vs; 1233s; 1182m; 1153w; 1105w; 1056w; 1064w; 1016w; 963w; 897w; 871w; 859w; 824m; 779w; 734s; 640w; 608w; 576w.

[Mn(L₂)Cl]: Výtěžek: 90%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₁₇H₁₆N₂O₂Cl₁Mn₁: C, 55,07; H, 4,35; N, 7,55; Cl, 9,56. Nalezeno: C, 55,43; H, 4,65; N, 7,88; Cl, 10,39%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 595w; 572m; 553s; 544s; 531m; 485m; 463m; 433w; 366w; 335w; 293w v(Mn–N); 273w; 239w v(Mn–O); 218w; 175w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3049w; 3015w v(C–H)_{ar}; 2977w; 2926w v(C–H)_{alif}; 2899w; 2867w; 1608vs v(C=N); 1582m v(C=C)_{ar}; 1544m v(C=C)_{ar}; 1480m; 1458m; 1438m; 1380m; 1295w; 1279m; 1253s; 1233m; 1182m; 1154w; 1109w; 1087w; 1045w; 1018w; 966w; 911w; 893w; 872w; 859w; 825m; 782w; 736m; 640w; 608w; 577w; 534w.

[Mn(L₃)Cl]: Výtěžek: 90%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₀H₁₄N₂O₂Cl₁Mn₁: C, 59,35; H, 3,48; N, 6,92; Cl, 8,75. Nalezeno: C, 59,61; H, 3,08; N, 6,79; Cl, 8,46%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 564m; 543m; 523m; 505w; 490w; 470w; 450w; 426w; 390w; 377m; 338m; 324w; 287w v(Mn–N); 277w; 261m v(Mn–O); 226w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3041w v(C–H)_{ar}; 2937w v(C–H)_{alif}; 2858w; 2748w; 1603vs v(C=N); 1585m v(C=C)_{ar}; 1556w v(C=C)_{ar}; 1535w v(C=C)_{ar}; 1495m; 1460m; 1435w; 1385w; 1355w; 1302w; 1271m; 1240m; 1214w; 1186w; 1151w; 1128w; 1037w; 965w; 925w; 903w; 863w; 823w; 750s; 695w; 664w.

[Mn(L₄)Cl]: Výtěžek: 87%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₀H₂₀N₂O₂Cl₁Mn₁: C, 58,47; H, 4,90; N, 6,81; Cl, 8,63. Nalezeno: C, 58,83; H, 4,65; N, 6,76; Cl, 8,27%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 568m; 554m; 540m; 515m; 491w; 474w; 460m; 429s; 390w; 380w; 363w; 352m; 332w; 319w; 306w; 295w; 286m v(Mn–N); 270w; 260w; 240m v(Mn–O); 219w; 206w; 198w; 183w; 173w; 162w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3040w v(C–H)_{ar}; 2931m v(C–H)_{alif}; 2856w; 2738w; 2604w; 2496w; 1617vs v(C=N); 1543m v(C=C)_{ar}; 1445m; 1394w; 1310m; 1246w; 1218w; 1201w; 1150w; 1124w; 1032w; 1013w; 906w; 861w; 810w; 752m; 687w; 623m; 569w.

[Mn(L₅)Cl]: Výtěžek: 85%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₀H₂₂N₂O₄Cl₁Mn₁: C, 54,00; H, 4,98; N, 6,29; Cl, 7,97. Nalezeno: C, 54,15; H, 4,79; N, 5,95; Cl, 8,14%. FT-IR data (Nujol, cm⁻¹): 580w; 540w; 514m; 489m; 462w; 417m; 386m; 345m; 301w; 276m v(Mn–N); 247mv(Mn–O); 215w; 202w. FT-IR data (ATRd, cm⁻¹): 3420w; 3324w; 3201w; 3118w; 3047w v(C–H)_{ar}; 1622vs v(C=N); 1598m v(C=C)_{ar}; 1533mv(C=C)_{ar}; 1465w; 1444m; 1403w; 1389w; 1288m; 1231w; 1200m; 1158w; 1085w; 1062w; 1048w; 1032w; 982w; 957w; 854w; 796w; 770m; 758m; 735w; 649w; 630w; 594w.

[Mn(L₇)Cl]: Výtěžek: 87%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₅H₂₄N₂O₄Cl₁Mn₁: C, 59,24; H, 4,77; N, 5,52; Cl, 6,99. Nalezeno: C, 59,68; H, 4,92; N, 5,17; Cl, 7,25%. FT-IR

data (Nujol, cm^{-1}): 549m; 527w; 514s; 477m; 444w; 435m; 420w; 409w; 397w; 381w; 352w; 326w; 285w $\nu(\text{Mn-N})$; 233w $\nu(\text{Mn-O})$; 213w; 183w; 155w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3128w; 3050w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 3018w; 2906w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2784w; 1604vs $\nu(\text{C=N})$; 1579m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1503w $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1457m; 1439m; 1382m; 1328w; 1314m; 1254w; 1184w; 1125w; 1061w; 1007w; 974w; 921w; 895w; 848w; 807w; 747m; 628w.

[Mn(L₈)Cl]: Výtěžek: 86%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_1\text{Mn}_1$: C, 61,48; H, 5,89; N, 10,24; Cl, 6,48. Nalezeno: C, 61,72; H, 5,69; N, 10,53; Cl, 6,01%. FT-IR data (Nujol, cm^{-1}): 590w; 565w; 548m; 505m; 496m; 475m; 465m; 447w; 436w; 413s; 388w; 362w; 348w; 332m; 292m $\nu(\text{Mn-N})$; 260w $\nu(\text{Mn-O})$; 230m; 200w; 190w; 155w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3110w; 3044w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 3022w; 2960w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2849w; 1617w $\nu(\text{C=N})$; 1596w $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1582m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1541m; 1502w; 1467w; 144m; 1390m; 1318w; 1298w; 1255w; 1188w; 1156w; 1139w; 1061w; 1048w; 1030w; 1009w; 973w; 898w; 853w; 751m; 737w; 655w; 634w; 606w.

[Mn(L₉)Cl]: Výtěžek: 81%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_1\text{Mn}_1$: C, 63,10; H, 3,97; N, 6,13; Cl, 7,76. Nalezeno: C, 63,42; H, 3,61; N, 6,58; Cl, 7,49%. FT-IR data (Nujol, cm^{-1}): 591m; 554m; 546w; 511m; 497m; 478m; 470m; 455m; 419m; 387w; 373m; 338w; 302w $\nu(\text{Mn-N})$; 267m $\nu(\text{Mn-O})$; 219w; 200w; 166w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3131w; 3061w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 3027w; 2944w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2855w; 1617vs $\nu(\text{C=N})$; 1597m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1579m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1540m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1515w; 1456m; 1444m; 1389w; 1341w; 1310w; 1292w; 1255w; 1192m; 1146m; 1126w; 1091w; 1061w; 1049w; 1032w; 1005w; 979w; 950w; 849w; 750m; 646w; 620w.

[Mn(L₁₀)Cl]: Výtěžek: 79%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_1\text{Mn}_1$: C, 66,61; H, 3,59; N, 5,54; Cl, 7,02. Nalezeno: C, 66,36; H, 3,78; N, 5,37; Cl, 7,42%. FT-IR data (Nujol, cm^{-1}): 586w; 563m; 549m; 530w; 510m; 485m; 473w; 451w; 434w; 428w; 416w; 395m; 380w; 368w; 347w; 333w; 322w; 307m; 278w $\nu(\text{Mn-N})$; 268w; 252w $\nu(\text{Mn-O})$; 237w; 221w; 212w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3108w; 3040w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 3016w; 2944w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2870w; 2846w; 1619vs $\nu(\text{C=N})$; 1594m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1579m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1542m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1467m; 1444m; 1391w; 1336w; 1309m; 1252w; 1220w; 1188w; 1163w; 1151w; 1138w; 1099w; 1058w; 1035w; 968w; 907w; 853w; 806w; 760w; 749m; 676w; 634w.

[Mn(L₁₁)Cl]: Výtěžek: 79%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Mn}_1$: C, 45,15; H, 2,84; N, 6,58; Cl, 24,99. Nalezeno: C, 45,31; H, 2,67; N, 6,40; Cl, 25,29%. FT-IR data (Nujol, cm^{-1}): 591m; 572m; 548s; 527m; 457w; 419w; 353w; 315m; 289m $\nu(\text{Mn-N})$;

249w $\nu(\text{Mn-O})$; 234w; 202w; 198w; 193w; 178w; 166w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3138w; 3083w; 3059w; 3023w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2963w; 2923w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2840w; 2797w; 2753w; 2697w; 1627vs $\nu(\text{C=N})$; 1541s $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1488m; 1453m; 1437w; 1408w; 1375w; 1335m; 1301w; 1262w; 1214w; 1187w; 1131w; 1100s; 1054w; 1029w; 987w; 961w; 892m; 840w; 794w; 771w; 748m; 726w; 699w; 668w; 647w.

4.5. Příprava thiokyanáto komplexů

4.5.1. Syntéza komplexní sloučeniny $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$

Postup pro $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ byl převzat od autorů Swihart et al. [68]. H_2PtCl_6 (1 mmol) byl rozpuštěn v 8 ml destilované vody a neutralizován roztokem $0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného (6 mmol). Do této připravené směsi byl přidán roztok NaSCN (6 mmol) v 10 ml destilované vody. Roztok byl míchán při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu třiceti minut. Po ochlazení byl do směsi přidán roztok tetra-*n*-butylammonium chloridu (2 mmol) v 5 ml destilované vody. Vzniklá oranžová sraženina byla izolována filtrací, promyta vodou a diethyletherem. Oranžový prášek byl vysušen při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ v sušárně a uchováván v exsikátoru nad KOH. Výtěžek: 81%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{S}_6\text{Pt}_1$: C, 38,64; H, 7,78; N, 12,01; S, 20,63. Nalezeno: C, 38,53; H, 7,59; N, 12,32; S, 20,47%. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 2962s, 2873m, 2117vs $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1462m, 1381w, 1164w, 1108w, 1065w, 1033w, 879w, 795w, 737w, 694w.

4.5.2. Syntéza komplexní sloučeniny $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$

Postup byl převzat od autorů Swihart et al. [68]. H_2PtCl_4 (1 mmol) byl rozpuštěn v 8 ml destilované vody a smíchán s roztokem KSCN (6 mmol) v 10 ml destilované vody. Směs byla míchána při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu třiceti minut. Po ochlazení byl do směsi přidán roztok tetra-*n*-butylammonium chloridu (2 mmol) v 5 ml vody. Vzniklá oranžová sraženina byla izolována filtrací, promyta vodou a diethyletherem. Oranžový prášek byl vysušen při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ v sušárně a uchováván v exsikátoru nad KOH. Výtěžek: 92%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_4\text{Pt}_1$: C, 47,39; H, 7,95; N, 9,21; S, 14,05. Nalezeno: C, 47,53; H, 7,85; N, 9,32; S, 14,47%. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 2962s; 2931s; 2871w; 2102vs $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 2054w; 1487m; 1463m; 1381w; 1179w; 1153w; 1030w; 882w; 800w; 743w.

4.6. Příprava kyanido komplexů

4.6.1. Syntéza komplexní sloučeniny $Ba[Pt(CN)_4]$

Postup pro přípravu byl převzat od autorů Schindler et al. [69]. $PtCl_2$ (1 mmol) byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody. Roztok byl ochlazen na 0 °C a po kapkách byl přidáván roztok KCN (4 mmol) v 10 ml destilované vody. Vzniklá sraženina komplexu $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ byla izolována filtrací, promyta methanolem, diethyletherem a vysušena pod infralampou. Připravený kyanidový komplex platiny $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (1 mmol) byl rozpuštěn v 5 ml destilované vody. Do roztoku byl přidán po kapkách za stálého míchání $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (1 mmol) v 3 ml destilované vody. Vzniklá zelená sraženina byla izolována filtrací a promyta diethyletherem. Zelený prášek byl vysušen při 100 °C v sušárně a uchováván v exsikátoru nad KOH. Výtěžek: 89%. Elementární analýza: Vypočteno pro $C_4N_4Ba_1Pt_1$: C, 11,00; N, 12,83. Nalezeno: C, 11,33; N, 12,65%. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 3518w; 3270w; 2654w; 2597w; 2287w; 2121vs $\nu(C \equiv N)$; 1982w; 1654w; 1619m; 734; 562w; 496w.

4.7. Příprava heterobimetalických thiokyanáto komplexů

Byla připravena jedna polymerní a čtyři trinukleární heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující ve své struktuře můstkující aniont $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ nebo $[Pt(SCN)_4]^{2-}$ a komplexní kation Schiffovy báze $[Mn(L_x)]^+$. V těchto komplexních sloučeninách se platina vyskytuje buď v oxidačním stavu +IV nebo +II a mangan vždy v oxidačním stavu +III. Schiffovy báze se liší, jak substitucí na benzenovém kruhu, tak v použitém diaminu.

Tabulka 2. Souhrn připravených heterobimetalických thiokyanáto komplexů

můstek	komplex
$[Pt(SCN)_6]^{2-}$	$[\{Mn(L_1)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]_n$ (1)
	$[\{Mn(L_7)(H_2O)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]$ (2)
$[Pt(SCN)_4]^{2-}$	$[\{Mn(L_3)(CH_3OH)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_4\}]$ (3)
	$[\{Mn(L_9)(CH_3OH)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_4\}]$ (4)
	$[\{Mn(L_8)(H_2O)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_4\}]$ (5)

4.7.1. Syntéza heterobimetalických komplexů obsahující můstek $[Pt(SCN)_6]^{2-}$: $[\{Mn(L_1)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]_n$ (1) a $[\{Mn(L_7)(H_2O)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]$ (2)

Příslušný manganitý komplex Schiffovy báze $[Mn(L_x)Cl]$ (0,2 mmol) byl rozpuštěn ve směsi 10 ml methanolu a acetonitrilu v poměru 1:1. Do tohoto tmavě hnědého roztoku byl

přidán oranžově zbarvený thiokyanátový komplex $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 5 ml methanolu. Směs byla míchána po dobu třiceti minut za pokojové teploty. Roztok tmavě hnědé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní. Postupně došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně izolovány filtrací, promyty destilovanou vodou a diethyletherem a vysušeny pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

1. Výtěžek: 72%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_6\text{Mn}_2\text{Pt}_1$: C, 38,48; H, 2,37; N, 11,80; S, 16,22. Nalezeno: C, 37,95; H, 2,26; N, 11,54; S, 16,43%. Vodivost λ_M (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 10,5. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 573w; 546w; 522m; 487s; 468s; 414w; 399w; 369m; 346w; 331w; 302w $\nu(\text{Mn}-\text{N})$; 263w $\nu(\text{Mn}-\text{O})$; 240w; 211w. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3393w; 3256w; 3143w; 3060w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$; 3011w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$; 2959w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2938w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2815w; 2131s; 2095vs $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 2008m; 1614s $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1595vs $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1538m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1465m; 1440m; 1387m; 1334w; 1297w; 1247w; 1208m; 1147w; 1125w; 1082w; 1046w; 1029w; 985w; 973w; 940w; 902w; 857m; 801w; 754s; 695w; 627w; 595w; 473w; 457w.

2. Výtěžek: 75%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_6\text{Mn}_2\text{Pt}_1$: C, 42,71; H, 4,77; N, 9,22; S, 12,66. Nalezeno: C, 42,65; H, 4,59; N, 9,41; S, 12,42%. Vodivost λ_M (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 15,6. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 596m; 581m; 541s; 521s; 513s; 496w; 450w; 424w; 403w; 358w; 345w; 328m; 297m; 286m $\nu(\text{Mn}-\text{N})$; 230w $\nu(\text{Mn}-\text{O})$. FT-IR data (ATRd, cm^{-1}): 3399s; 3264w; 3060w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$; 2977w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2930w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2879w; 2128vs; 2090m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1985m; 1921w; 1638m $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1583vs $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1539s $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1473w; 1433m; 1378m; 1307m; 1249m; 1205w; 1179w; 1099w; 1078w; 1019w; 959w; 905w; 850m; 799w; 771m; 727m; 636w; 603w; 542w; 513w; 465w.

4.7.2. *Syntéza heterobimetalických komplexů obsahující můstek $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$:*
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (3), $[\{\text{Mn}(\text{L}_9)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (4) a
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (5)

Příslušný manganitý komplex Schiffovy báze $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ (0,2 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 40 ml methanolu. Do tohoto tmavě hnědého roztoku byl přidán oranžově zbarvený thiokyanátový komplex $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 10 ml methanolu a acetonitrilu v poměru 1:1. Směs byla míchána po dobu dvou hodin za pokojové teploty. Roztok tmavě hnědé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní. Postupně

došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně odfiltrovány, promyty diethyletherem a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

3. Výtěžek: 78%, Elementární analýza: Vypočteno pro $C_{46}H_{36}N_8O_6S_4Mn_2Pt_1$: C, 44,91; H, 2,94; N, 9,10; S, 10,42. Nalezeno: C, 45,13; H, 2,92; N, 9,42; S, 10,87%. Vodivost λ_M (DMF, $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 28,3. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 535w; 529w; 419m; 449m; 419m; 405w; 368w; 284m $\nu(Mn-N)$; 262m $\nu(Mn-O)$. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 3371w; 3206w; 3072w $\nu(C-H)_{ar}$; 3015w $\nu(C-H)_{ar}$; 2960w $\nu(C-H)_{alif}$; 2873w; 2809w; 2393w; 2107vs $\nu(C\equiv N)$; 2058m; 1598s $\nu(C=N)$; 1574m $\nu(C=C)_{ar}$; 1529m $\nu(C=C)_{ar}$; 1488m $\nu(C=C)_{ar}$; 1459m; 1432m; 1374m; 1305m; 1283w; 1257w; 1236w; 1191m; 1151m; 1130w; 1047w; 1031w; 1012w; 963w; 926w; 850w; 812w; 741m; 632w; 619w; 562w.

4. Výtěžek: 73%, Elementární analýza: Vypočteno pro $C_{54}H_{44}N_8O_6S_4Mn_2Pt_1$: C, 48,61; H, 3,32; N, 8,39; S, 9,61. Nalezeno: C, 48,56; H, 2,75; N, 8,56; S, 9,35%. Vodivost λ_M (DMF, $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 19,2. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 551w; 545w; 533w; 465m; 451m; 435m; 429w; 414w; 371w; 294m $\nu(Mn-N)$; 259m $\nu(Mn-O)$. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 3052w $\nu(C-H)_{ar}$; 3012w $\nu(C-H)_{ar}$; 2943w $\nu(C-H)_{alif}$; 2928w $\nu(C-H)_{alif}$; 2859w; 2104m $\nu(C\equiv N)$; 2060vs; 1994w; 1597s $\nu(C=N)$; 1536m $\nu(C=C)_{ar}$; 1506m $\nu(C=C)_{ar}$; 1449w; 1428w; 1410w; 1385m; 1357w; 1335m; 1294w; 1243w; 1185m; 1165w; 1140w; 1089w; 1032w; 1010w; 978w; 959w; 945w; 909w; 861w; 824m; 777w; 744m; 702w; 642w.

5. Výtěžek: 81%, Elementární analýza: Vypočteno pro $C_{60}H_{68}N_{12}O_6S_4Mn_2Pt_1$: C, 48,47; H, 4,61; N, 11,30; S, 8,62. Nalezeno: C, 48,32; H, 4,57; N, 11,61; S, 8,23%. Vodivost λ_M (DMF, $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 21,9. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 572m; 553w; 546w; 539w; 474m; 455m; 428m; 411w; 397w; 388w; 352w; 285m $\nu(Mn-N)$; 249m $\nu(Mn-O)$. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 3062w $\nu(C-H)_{ar}$; 3025w $\nu(C-H)_{ar}$; 2966w $\nu(C-H)_{alif}$; 2921w $\nu(C-H)_{alif}$; 2865w; 2755w; 2107vs $\nu(C\equiv N)$; 2075m; 1607s $\nu(C=N)$; 1555m $\nu(C=C)_{ar}$; 1518m $\nu(C=C)_{ar}$; 1485m $\nu(C=C)_{ar}$; 1429w; 1408w; 1370w; 1337m; 1309w; 1247m; 1203w; 1189w; 1170w; 1137w; 1072w; 1011w; 974m; 814w; 777w; 738m; 700w; 653w.

4.8. Příprava homometalických a heterobimetalických kyanido komplexů

Byly připraveny tři polymerní, osm trinukleárních homometalických a heterobimetalických komplexů a jeden dinukleární heterobimetalický komplex obsahující ve své struktuře můstkující aniont $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ nebo $[Ag(CN)_2]^-$ a komplexní kation Schiffovy báze $[Mn(L_x)]^+$ nebo $[Fe(L_x)]^+$. V těchto komplexních sloučeninách se

platina vyskytuje v oxidačním stavu +II, stříbro v oxidačním stavu +I, železo v oxidačním stavu +II (nitroprussidový můstek) nebo +III (komplexní kation Schiffovy báze) a mangan vždy v oxidačním stavu +III. Schiffovy báze se liší, jak substitucí na benzenovém kruhu, tak použitím diaminu.

Tabulka 3. Souhrn připravených homometalických a heterobimetalických kyanido komplexů

můstek	komplex
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	$[\{\text{Fe}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7)
	$[\{\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8)
	$[\{\text{Fe}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (9)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (10)
	$[\{\text{Fe}(\text{L}_6)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (11)
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})][\{\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (12)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu_4\text{-Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ (13)
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}]$ (14)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_{11})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (15)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (16)
	$[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]$ (17)

4.8.1. *Syntéza homometalických a heterobimetalických komplexů obsahující můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$: $[\{\text{Fe}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**)*

Příslušný železitý $[\text{Fe}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ nebo manganitý $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ komplex Schiffovy báze (0,2 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 10 ml methanolu. Do tohoto černého $[\text{Fe}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ nebo tmavě hnědého $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ roztoku byl přidán červeně zbarvený nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 6 ml metanolu a destilované vody v poměru 1:1. Směs byla míchána po dobu čtyř hodin za pokojové teploty. Roztok tmavé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní. Po několika dnech došlo k vyloučení černých prášku, který byl následně odfiltrován, promyt destilovanou vodou a diethyletherem a vysušen pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikatoru nad KOH.

6. Výtěžek: 76%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Fe}_3$: C, 53,30; H, 4,66; N, 13,51. Nalezeno: C, 53,52; H, 4,53; N, 13,70%. Vodivost λ_M (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 5,2. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 517m; 486m; 474m; 444m; 431w; 369s; 342m; 329m; 296m $\nu(\text{Fe-N})$; 275w; 245w $\nu(\text{Fe-O})$; 236m; 185w; 174w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3115w; 3037w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2872w;

2987w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2939w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2152m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1917m $\nu(\text{N}=\text{O})$; 1625vs $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1595m; 1541m; 1472m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1452vs $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1357w; 1274w; 1222w; 1193w; 1157w; 1114w; 1110w; 1039w; 1018w; 945w; 858w; 752m.

7. Výtěžek: 75%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Mn}_2\text{Fe}$: C, 53,39; H, 4,67; N, 13,53. Nalezeno: C, 53,54; H, 4,57; N, 13,74%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 11,5. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 572w; 539w; 510w; 468m; 455w; 438w; 419w; 379m; 333w; 322w; 286m $\nu(\text{Mn}-\text{N})$; 259w $\nu(\text{Mn}-\text{O})$; 209w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3132w; 3021w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$; 2931w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2859w; 2163m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1922m $\nu(\text{N}=\text{O})$; 1618vs $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1596m; 1544m; 1468m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1443m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1395w; 1307w; 1286w; 1268w; 1233w; 1196w; 1148w; 1052w; 1006w; 995w; 907w; 851w; 753m; 677w.

4.8.2. *Syntéza homometalických a heterobimetalických komplexů obsahující můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$: $[\{\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8), $[\{\text{Fe}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (9), $[\{\text{Mn}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (10) a $[\{\text{Fe}(\text{L}_6)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (11)*

Príslušný železitý $[\text{Fe}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ nebo manganitý $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ komplex Schiffovy báze (0,2 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 10 ml methanolu. Do tohoto černého $[\text{Fe}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ nebo tmavě hnědého $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ roztoku byl přidán červeně zbarvený nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 6 ml metanolu a destilované vody v poměru 1:1. Směs byla míchána po dobu čtyř hodin za pokojové teploty. Roztok tmavé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní. Postupně došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně odfiltrovány, promyty destilovanou vodou a diethyletherem a vysušeny pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

8. Výtěžek: 71%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Fe}_3$: C, 53,93; H, 3,54; N, 13,67. Nalezeno: C, 53,56; H, 3,52; N, 13,71%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 15,2. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 568w; 554w; 515w; 491w; 460m; 426w; 390w; 352m; 332w; 306w; 285m $\nu(\text{Fe}-\text{N})$; 267w; 241m $\nu(\text{Fe}-\text{O})$; 217w; 198w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3372w; 3299w; 3217w; 3118w; 3025w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$; 2932w $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$; 2139m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1906m $\nu(\text{N}=\text{O})$; 1613vs $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1539m; 1467m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1446m $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$; 1398w; 1314m; 1268w; 1230w; 1023w; 997w; 904w; 809w; 753m; 661w.

9. Výtěžek: 72%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{Fe}_3$: C, 50,39; H, 4,51; N, 13,06. Nalezeno: C, 50,52; H, 4,69; N, 13,33%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 21,8.

FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 508m; 492m; 475m; 446w; 437w; 372vs; 344m; 318m; 288w $\nu(\text{Fe-N})$; 248m $\nu(\text{Fe-O})$; 224w; 170w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3445w; 3414w; 3047w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2992w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2942w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2882w; 2141m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1882vs $\nu(\text{N=O})$; 1616vs $\nu(\text{C=N})$; 1581m; 1552m; 1468m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1437m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1395w; 1347w; 1295m; 1250m; 1211w; 1174w; 1141w; 1112w; 1074m; 1055w; 1021w; 947w; 857w; 841w; 774w; 732w; 692w.

10. Výtěžek: 65%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{Mn}_2\text{Fe}$: C, 50,48; H, 4,51; N, 13,08. Nalezeno: C, 50,55; H, 4,64; N, 13,27%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 16,5. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 515m; 491m; 469m; 452m; 429w; 378s; 351m; 311m $\nu(\text{Mn-N})$; 254w $\nu(\text{Mn-O})$; 239m; 170w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3443w; 3412w; 3072w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 3056w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2996w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2926w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2877w; 2138m $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1874vs $\nu(\text{N=O})$; 1614vs $\nu(\text{C=N})$; 1579m; 1550m; 1465m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1438m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1393w; 1346w; 1298m; 1254m; 1216w; 1178w; 1153w; 1108w; 1083m; 1050w; 1018w; 953w; 894w; 843w; 779w.

11. Výtěžek: 70%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{Fe}_3$: C, 50,85; H, 4,63; N, 12,89. Nalezeno: C, 50,79; H, 4,45; N, 13,51%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 14,2. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 518m; 489m; 452m; 449m; 431w; 354s; 350m; 303m; 284m $\nu(\text{Fe-N})$; 276w; 246w $\nu(\text{Fe-O})$; 241m. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3348w; 3268w; 3061w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2981w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2930w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2880w; 2149s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1882vs $\nu(\text{N=O})$; 1616vs $\nu(\text{C=N})$; 1594s; 1552m; 1463m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1443vs $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1391m; 1345w; 1322w; 1295m; 1250m; 1218m; 1180w; 1110w; 1076w; 1037w; 1014w; 895w; 850w; 762w; 731m; 605w.

4.8.3. Syntéza heterobimetalického komplexu obsahující můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$: $[\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})][\{\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**)

Příslušný manganitý komplex Schiffovy báze $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ (0,2 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 10 ml methanolu. Do tohoto tmavě hnědého roztoku byl přidán červeně zbarvený nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 6 ml metanolu a destilované vody v poměru 1:1. Směs byla míchána po dobu čtyř hodin za pokojové teploty. Roztok tmavé barvy se nechal volně krystalizovat po dobu několika-ti dní. Po několika dnech došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně odfiltrovány, promyty destilovanou vodou a diethyletherem a vysušeny pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

12. Výtěžek: 63%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{63}\text{H}_{49}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Mn}_2\text{Fe}_1$: C, 59,49; H, 3,88; N, 11,01. Nalezeno: C, 59,58; H, 3,66; N, 11,27%. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$):

91,2. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 525m; 492m; 453m; 447m; 434w; 355s; 351m; 305m; 278m $\nu(\text{Mn-N})$; 248w; 233m $\nu(\text{Mn-O})$; 213w. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3457m; 3398w; 3074w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2987w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2978w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2875w; 2152s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1886vs $\nu(\text{N=O})$; 1614vs $\nu(\text{C=N})$; 1587s; 1549m; 1474m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1454vs $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1387m; 1332w; 1319w; 1287m; 1245m; 1217m; 1184w; 1122w; 1097w; 1017w; 889w; 867w; 787w; 745m; 645w.

4.8.4. Syntéza heterobimetalických komplexů obsahující můstek $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}:\{\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu_4\text{-Pt}(\text{CN})_4\}\}_n$ (**13**) a $\{\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}\}$ (**14**)

Příslušný manganitý komplex Schiffovy báze $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ (0,2 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 40 ml methanolu. Do tohoto tmavě hnědého roztoku byl přidán bezbarvý roztok komplexu $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 10 ml destilované vody (pro komplex **13**), nebo světlezeleně zbarvený komplex $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (0,1 mmol) rozpuštěný v 10 ml methanolu (pro komplex **14**). Směs byla míchána po dobu 60 minut za pokojové teploty. Roztok tmavě hnědé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní. Postupně došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně odfiltrovány, promyty destilovanou vodou a diethyletherem a vysušeny pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

13. Výtěžek: 69%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_4\text{Mn}_2\text{Pt}_1$: C, 45,91; H, 2,99; N, 11,90. Nalezeno: C, 45,86; H, 2,74; N, 12,26. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 23,8. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 594m; 588m; 550w; 502w; 456s; 433m; 379s; 353m; 341m; 318m; 296m $\nu(\text{Mn-N})$; 247w $\nu(\text{Mn-O})$; 210w. FT-IR (ATRd, cm^{-1}): 3421w; 3103w; 3044w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2958w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2952w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2626w; 2142s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1982w; 1625vs $\nu(\text{C=N})$; 1596m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1538m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1465m; 1441m; 1389w; 1328w; 1287m; 1238w; 1199w; 1146w; 1127w; 1084w; 1049w; 1029w; 901w; 862w; 795w; 764w; 647w.

14. Výtěžek: 62%. Elementární analýza: Vypočteno pro $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Mn}_2\text{Pt}_1$: C, 54,50; H, 4,87; N, 12,71. Nalezeno: C, 54,71; H, 4,68; N, 12,89. Vodivost λ_{M} (DMF, $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$): 28,7. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 577w; 538w; 529w; 520w; 499w; 482w; 462w; 438w; 421w; 400w; 355w; 345w; 316w; 288w $\nu(\text{Mn-N})$; 258w $\nu(\text{Mn-O})$. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3288w; 3078w $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$; 2972w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2929w $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$; 2757w; 2142s $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1983w; 1609s $\nu(\text{C=N})$; 1559m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1516m $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$; 1486m; 1431w; 1412w; 1374w; 1334w; 1310w; 1276w; 1244m; 1208w; 1189w; 1170w; 1139w; 1076w; 1039w; 1019w; 965w; 825w; 787m.

4.8.5. *Syntéza heterobimetalických komplexů obsahující můstek [Ag(CN)₂]⁻: [$\{Mn(L_{11})\}\{\mu-Ag(CN)_2\}_n$] (**15**), [$\{Mn(L_8)\}\{\mu-Ag(CN)_2\}_n$] (**16**) a [$\{Mn(L_7)(H_2O)\}\{\mu-Ag(CN)_2\}$] (**17**)*

Příslušný manganitý komplex Schiffovy báze [Mn(L_x)Cl] (0,1 mmol) byl rozpuštěn v roztoku 20 ml methanolu. Do tohoto tmavě hnědého roztoku byl přidán kyanidový komplex K[Ag(CN)₂] (0,1 mmol) rozpuštěný v 5 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 30 minut za pokojové teploty. Roztok tmavě hnědé barvy byl ponechán volné krystalizaci po dobu několika dní a ve tmě. Po několika dnech došlo k vyloučení černých krystalů, které se ukázaly jako vhodné pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Vzniklé černé krystaly byly následně odfiltrovány, promyty destilovanou vodou a diethyletherem a vysušeny pod infralampou a uloženy ve vakuovém exsikátoru nad KOH.

15. Výtěžek: 71%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₁₈H₁₂N₄O₂Cl₂Mn₁Ag₁: C, 39,30; H, 2,19; N, 10,18; Cl, 12,89. Nalezeno: C, 39,26; H, 2,21; N, 10,43; Cl, 13,21. Vodivost λ_M (DMF, S·cm²·mol⁻¹): 15,2. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 552m; 491s; 465m; 409w; 373w; 362w; 349w; 304w; 287w v(Mn–N); 259w v(Mn–O). FT-IR (ATRd, cm⁻¹): 3083w v(C–H)_{ar}; 3043w v(C–H)_{ar}; 2966w v(C–H)_{alif}; 2920w v(C–H)_{alif}; 2858w; 2642; 2159m v(C≡N); 1629vs v(C=N); 1586m v(C=C)_{ar}; 1531m v(C=C)_{ar}; 1452m; 1439m; 1422w; 1374m; 1327w; 1340; 1280s; 1242w; 1202w; 1181m; 1134w; 1092w; 1042w; 996w; 981w; 959w; 883w; 862w; 820w; 799m; 733w; 704m; 658w; 600w; 551w.

16. Výtěžek: 78%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₃₀H₃₂N₆O₂Mn₁Ag₁: C, 53,66; H, 4,80; N, 12,51. Nalezeno: C, 53,27; H, 4,86; N, 12,31. Vodivost λ_M (DMF, S·cm²·mol⁻¹): 24,7. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 596m; 581m; 541s; 524s; 513m; 497m; 465w; 450w; 424w; 403w; 358w; 328m; 297m; 286m v(Mn–N); 230w v(Mn–O). FT-IR (ATRd, cm⁻¹): 3429w; 3027w v(C–H)_{ar}; 2969w v(C–H)_{alif}; 2123m v(C≡N); 1614vs v(C=N); 1529vs v(C=C)_{ar}; 1558vs v(C=C)_{ar}; 1517m v(C=C)_{ar}; 1491s; 1429w; 1408w; 1366w; 1345m; 1316w; 1273w; 1247m; 1211m; 1174w; 1141w; 1078w; 1014w; 972w; 823m; 728w; 740w; 704w; 654w; 611w; 518w.

17. Výtěžek: 72%. Elementární analýza: Vypočteno pro C₂₇H₂₆N₄O₅Mn₁Ag₁: C, 49,94; H, 4,03; N, 8,62. Nalezeno: C, 49,58; H, 3,92; N, 8,75. Vodivost λ_M (DMF, S·cm²·mol⁻¹): 19,1. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 581m; 537s; 526w; 512m; 496m; 481w; 469w; 449w; 396w; 329m; 300m; 280w v(Mn–N); 246w v(Mn–O); 230w. FT-IR (ATRd, cm⁻¹): 3416m; 3057w v(C–H)_{ar}; 2979w v(C–H)_{alif}; 2927w v(C–H)_{alif}; 2873w; 2148w v(C≡N); 1638w v(C=N); 1587vs v(C=C)_{ar}; 1540s v(C=C)_{ar}; 1472w; 1433s; 1382m; 1307m; 1246s; 1205m; 1180m; 1080w; 1023w; 958w; 906w; 849w; 779w; 728w; 636w; 601; 540w.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Heterobimetalické thiokyanáto komplexy obsahující můstek



5.1.1. Obecné vlastnosti a charakterizace

Byly připraveny a charakterizovány dvě heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující thiokyanátový můstek $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ s tetradentátní Schiffovou bází obsahující mangan v oxidačním +III. Krystaly těchto komplexů mají černou barvu a výtěžnost reakcí se pohybovala okolo 75%. Oba dva heterobimetalické komplexy jsou velmi dobře rozpustné za laboratorní teploty v DMSO a DMF, nerozpustné v methanolu a ethanolu. Hodnoty molární vodivosti 10,5 (pro **1**) a 15,6 (pro **2**) $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ měřené v DMF ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) při 25 °C potvrdily, že komplexy se chovají jako neelektrolyty [70]. Pomalá krystalizace produktu ze směsi methanolicých roztoků $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ a $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ za pokojové teploty vedla k přípravě monokrystalů vhodných pro rentgenovou monokrystalovou difrakci. Byly tedy připraveny tyto heterobimetalické komplexy o složení $[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]_n$ (**1**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]$ (**2**) [71].

5.1.2. Infračervená spektroskopie

V oblasti $600\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ infračerveného spektra byly detekovány vibrace Mn–N a Mn–O v rozmezí $302\text{--}286\text{ cm}^{-1}$ a $263\text{--}230\text{ cm}^{-1}$ (tabulka 4). Infračervená spektra měřená v oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ odhalila vibrace typické pro komplexy obsahující thiokyanátový ligand. V komplexu $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ je tato silná vibrace při 2117 cm^{-1} . Při koordinaci thiokyanidového ligandu na atom manganu je tato vibrace posunuta, u komplexu **1** má hodnotu 2095 cm^{-1} a u komplexu **2** má hodnotu 2090 cm^{-1} . Pomocí infračervené spektroskopie byly detekovány také velmi silné vibrace C=N skupiny v rozmezí $1614\text{--}1628\text{ cm}^{-1}$, a dále vibrace C=C a C–H skupiny na aromatickém kruhu v rozmezí $1595\text{--}1538\text{ cm}^{-1}$ a $3060\text{--}3011\text{ cm}^{-1}$. Vibrace $(\text{C-H})_{\text{alif}}$ byla nalezena v rozmezí $2977\text{--}2938\text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 4. Vybrané infračervené vibrace ve spektrech komplexů **1** a **2** v cm^{-1} .

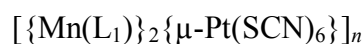
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$
1	2090m	1638m	1583vs, 1539s	3060w, 3011w	2977w
2	2095vs	1614s	1595vs, 1538m	3060w	2959w, 2938w

5.1.3. Molekulové a krystalové struktury komplexů $[\{Mn(L_1)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]_n$ (**1**) a $[\{Mn(L_7)(H_2O)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]$ (**2**)

Pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy byly vyřešeny molekulové a krystalové struktury komplexů **1** a **2** (obrázek 21). Krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 5. U obou připravených komplexů $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ aniont poskytuje přemostění mezi atomy Mn^{III} přes thiokyanátovou skupinu v pozici *trans*, obrázek 21. V těchto komplexech je atom Pt^{IV} koordinován šesti atomy síry a tvoří chromofor $\{PtS_6\}$. Vazebný úhel koordinovaných thiokyanátových skupin Pt-S-C se pohybuje v intervalu od $101,2^\circ$ do $106,2^\circ$. Atom manganu je v připravených komplexech koordinován šesti atomy a to dvěma atomy kyslíku a dvěma atomy dusíku v planární poloze (tetradentátní Schiffova báze), atomem kyslíku (fenolickým atomem kyslíku z další Schiffovy báze u komplexu **1** a z molekuly H_2O u komplexu **2**) a atomem dusíku (z thiokyanátového aniontu) v axiální poloze a celá koordinační sféra tvoří chromofor $\{MnO_3N_3\}$ pro komplex **2**, obrázek 22. V komplexu **1** jsou příslušné $[Mn(L_1)]^+$ jednotky svázány prostřednictvím fenolických atomů kyslíku a tvoří $[\{Mn(L_1)\}_2]^{2+}$ dimerní jednotky se vzdáleností $Mn \cdots Mn = 3,2101(5)$ Å.

Tyto dimerní jednotky jsou propojeny pomocí $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ aniontu, a toto uspořádání vede k 1D polymerní struktuře

komplexu se vzorcem



(**1**), obrázek 22. Vzdálenost

mezi atomy Mn^{III} propojené přes $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ aniont je

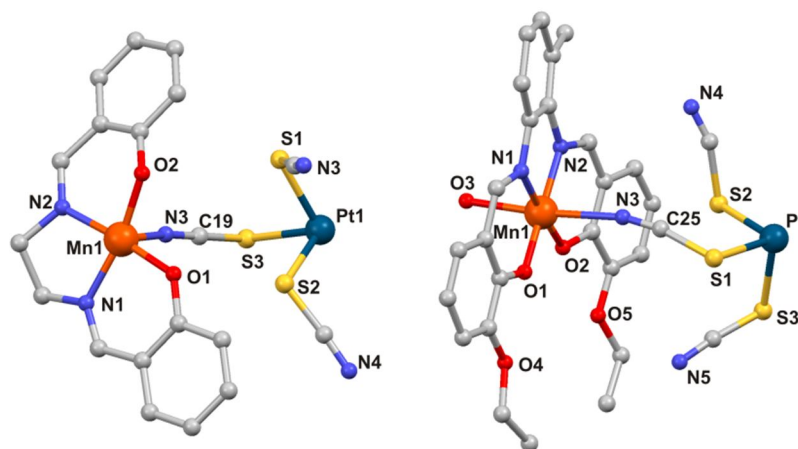
$11,4772(5)$ Å. Komplex **2** se

skládá ze dvou

$[Mn(L_7)(H_2O)]^+$ jednotek a

pomocí kovalentních vazeb

spojených přes atomy dusíku



Obrázek 21. Asymetrické jednotky komplexu **1** (vlevo) a komplexu **2** (vpravo).

z thiokyanátového ligandu obsaženém v $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ aniontu tvořícího můstek, vytvářejí trojjadernou komplexní sloučeninu se vzorcem $[\{Mn(L_7)(H_2O)\}_2\{\mu-Pt(SCN)_6\}]$ (**2**). Mezi sousedními jednotkami $[Mn(L_7)(H_2O)]^+$ kationu se vyskytují mezimolekulární nekovalentní interakce mezi atomy fenolického kyslíku, atomem kyslíku obsaženého v ethoxy skupině a atomy vodíku z molekuly vody. Tyto molekuly vody koordinované na atomu manganu jsou donory a jejich atomy vodíku přijímají volné elektronové páry fenolového atomu kyslíku a atomu kyslíku ethoxy skupiny (obrázek 22).

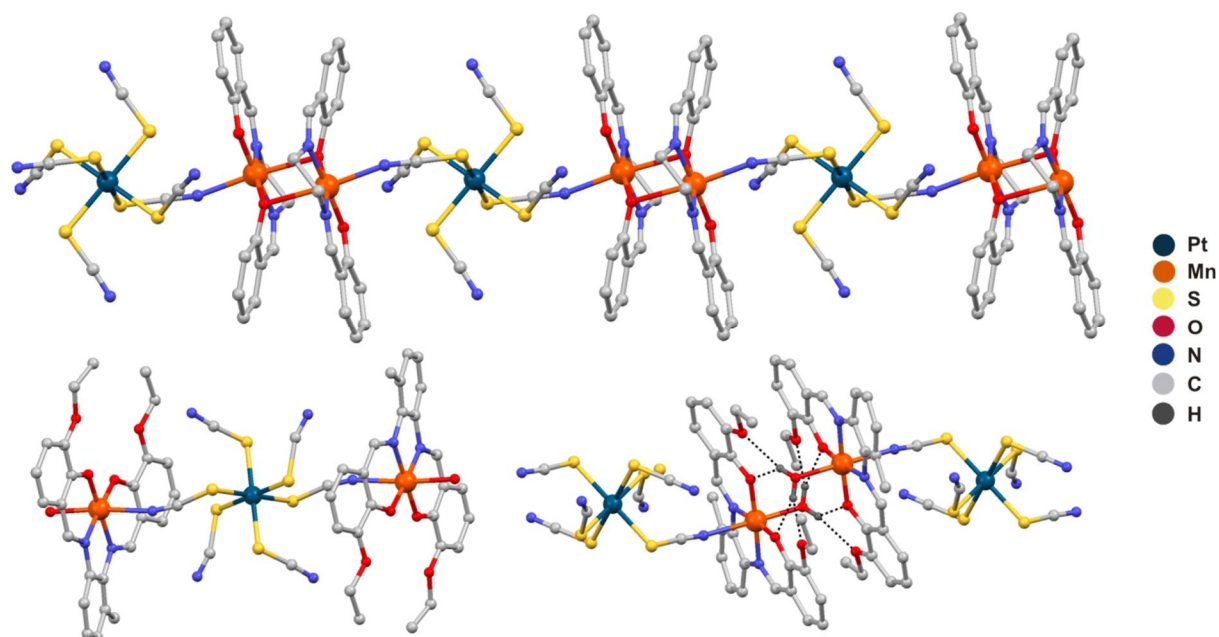
Tabulka 5. Základní krystalografické údaje pro komplexy **1** a **2**.

	1	2
Formula	C ₃₈ H ₂₈ N ₁₀ O ₄ S ₆ Mn ₂ Pt ₁	C ₅₆ H ₅₂ N ₁₀ O ₁₀ S ₆ Mn ₂ Pt ₁
<i>M_r</i>	1186,08	1522,41
<i>T</i> / K	100(2)	150(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	10,2341(2)	14,0550(4)
<i>b</i> / Å	10,5536(2)	14,4443(4)
<i>c</i> / Å	10,9976(2)	17,5311(7)
α / °	94,644(2)	90,00
β / °	108,019(2)	122,720(2)
γ / °	108,183(2)	90,00
<i>V</i> / Å ³	1052,24(4)	2994,33(2)
<i>Z</i>	1	2
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1,872	1,689
μ / mm ⁻¹	4,259	3,021
Crystal size (mm)	0,38 × 0,30 × 0,22	0,24 × 0,22 × 0,12
F (0 0 0)	582	1524
Data/restraints/parameters	3699/0/277	5256/3/433
Goodness-of-fit	1,048	0,997
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0143/0,0364	0,0434/0,0812
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0,0142/0,0363	0,0314/0,0784

Vzdálenost atomů manganu v komplexu **2** v takto vytvořeném supramolekulárním dimeru je Mn^{III}–Mn = 4,7007(9) Å, zatímco vzdálenost Mn^{III} přemostěné přes [Pt(SCN)₆]²⁻ aniont je mnohem delší než u komplexu **1** a to 12,5840(8) Å.

Jak již bylo řečeno atom manganu v komplexech je hexakoordinovaný a od ideálního oktaedru se liší u komplexu **1** více než u komplexu **2**, kdy $\Sigma = 41,5^\circ$ (**1**) a $\Sigma = 30,4^\circ$ pro komplex **2**. Příčinou je patrně koordinace kyslíku v axiální poloze kdy u komplexu **1**, je na mangan koordinován fenolický atom kyslíku a u komplexu **2** atom kyslíku pochází z molekuly vody. Průměrné vazebné délky mezi atomem manganu a koordinovaných atomů pocházejících z příslušných ligandů v ekvatoriální rovině u komplexů **1** a **2** Mn–N_{im} (N_{im} = iminový atom dusíku) a Mn–O_{ph} (O_{ph} = fenolický atom kyslíku) jsou podobné a to: Mn–N_{im} = 1,97-2,00 Å a Mn–O_{ph} = 1,86-1,90 Å. Naopak v axiálních polohách se vazebné délky výrazně liší. To lze vysvětlit na základě odlišného okolí kolem atomů kyslíku a jako důsledek axiální deformace pocházející z Jahn-Tellerova efektu. Vazebné vzdálenosti mezi atomem kovu a atomem kyslíku v axiální poloze jsou u komplexu **1** Mn–O_{axial} = 2,3664(14) Å a u komplexu **2** Mn–O_{axial} = 2,201(3) Å. Oproti tomu vazba mezi kovem a dusíkem pocházejícím

z thiokyanátového ligandu je výrazně kratší a to u komplexu **1** $\text{Mn-N}_{\text{NCS}} = 2,2567(17) \text{ \AA}$ a u komplexu **2** $\text{Mn-N}_{\text{NCS}} = 2,357(4) \text{ \AA}$, tabulka 6.



Obrázek 22. Část krystalové struktury komplexu **1** (nahore), molekulární struktura komplexu **2** (vlevo dole) a část krystalové struktury komplexu **2** (vpravo dole). Atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány, s výjimkou atomů zodpovědných za tvorbu "supramolekulárních dimerů" v komplexu **2**.

Tabulka 6. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) v komplexech **1** a **2**.

	1	2		1	2
Mn(1)–N(1)	1,9668(2)	1,984(3)	Mn(1)–O(3)	-	2,201(3)
Mn(1)–N(2)	1,9794(2)	1,988(3)	Pt(1)–S(1)	2,3840(5)	2,357(4)
Mn(1)–N(3)	2,2568(2)	2,357(4)	Pt(1)–S(2)	2,3769(5)	2,3782(2)
Mn(1)–O(1)	1,8561(2)	1,876(3)	Pt(1)–S(3)	2,3777(5)	2,362(4)
Mn(1)–O(2)	1,9048(2)	1,867(3)			
N(1)–Mn(1)–O(1)	92,67(7)	92,71(2)	N(2)–Mn(1)–O(1)	175,35(7)	174,49(3)
N(1)–Mn(1)–O(2)	168,56(7)	175,84(2)	N(3)–Mn(1)–O(3)	-	174,79(4)
N(1)–Mn(1)–N(2)	82,78(7)	82,61(2)	O(1)–Mn(1)–O(2)	94,70(6)	91,24(3)

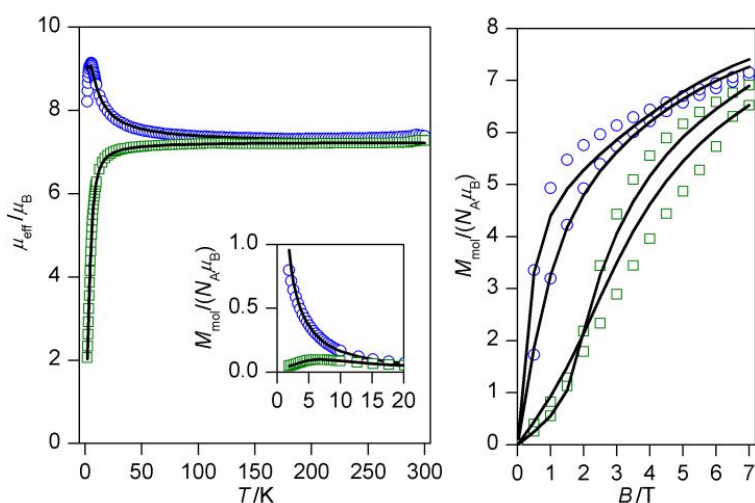
5.1.4. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

Výsledky magnetických měření pro komplex **1** jsou uvedeny v obrázku 23. Při pokojové teplotě je hodnota efektivního magnetického momentu rovna $7,38 \mu_{\text{B}}$, která je o něco vyšší než teoretická hodnota $6,93 \mu_{\text{B}}$ odpovídající spinové hodnotě pro dvě neinteragující centra Mn^{III} , kde $S_1 = S_2 = 2$ a $g = 2,0$. Intenzivní nárůst μ_{eff} je pozorován pod 50 K s maximem $9,14 \mu_{\text{B}}$ při 5,5 K a tato hodnota se velmi dobře shoduje s teoretickou hodnotou, která je $8,94 \mu_{\text{B}}$ pro $S_{\text{max}} = S_1 + S_2 = 4$. Tyto hodnoty jsou důsledkem významné ferromagnetické

výměnné interakci mezi atomy Mn^{III} , což je společný rys pro můstek tvořený fenolickými atomy kyslíku u dimerních sloučenin obsahujících Mn^{III} [72]. Následný pokles efektivního magnetického momentu $8,22 \mu_{\text{B}}$ při $T = 1,9 \text{ K}$ může být způsoben magnetickou anizotropií atomů Mn^{III} v důsledku Jahn-Tellerova efektu a výměnou interakcí uvnitř, nebo i mimo řetězec. Izotermická magnetická měření jasně ukazují na významnou odchylku od Brillouinovy funkce (obrázek 23). Aby bylo možné určit anizotropii a magnetické výměny v komplexu **1**, byl navržen následující spinový Hamiltonián: [73-74]

$$\hat{H} = -J \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) + \sum_{i=1}^2 D_i \left(\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3 \right) + \mu_{\text{B}} B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (8)$$

kde J je izotropní výměnná interakce mezi atomy Mn^{III} v rámci $\text{Mn-O}_{\text{Ph}}\text{-Mn}$ jednotky, D je parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli a zj je konstanta charakterizující sílu



Obrázek 23. Magnetická data **1** (modré kruhy) a **2** (zelené čtverce). Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1 \text{ T}$). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ a $4,6 \text{ K}$. Prázdné obrazce reprezentují experimentální data a plná čára představuje nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnice 8.

molekulového pole, která byla zavedena proto, aby se vzaly v úvahu i slabé výměny uvnitř, nebo mimo řetězec, které jsou zprostředkované buď $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$ anionty, nebo pomocí nekovalentních kontaktů v pevném stavu. Z teoretických výpočtů byly získány parametry $J = 1,73 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,08$, $D = -2,65 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = 0,013 \text{ cm}^{-1}$. Záporná hodnota parametru D je v souladu se zjištěním, že protažení v axiální poloze díky Jahn-Tellerovu efektu vyústí v zápornou hodnotu ZFS parametru [75].

Magnetické chování komplexu **2** se výrazně liší od magnetického chování komplexu **1**, obrázek 23. Díky poklesu efektivního magnetického momentu při $7,28 \mu_{\text{B}}$ až na $2,6 \mu_{\text{B}}$ při $1,9 \text{ K}$ se projevuje antiferromagnetická výměnná interakce mezi atomy Mn^{III} . Tento závěr

vyplývá také ze závislosti maxima molární magnetizace nalezené při teplotě 6,5 K, což je důkaz antiferromagnetické výměnné interakce vyskytující se v homospinových dimerních sloučeninách [74]. V tomto případě je výměna zprostředkována prostřednictvím vodíkových vazeb, prostřednictvím koordinovaných molekul vody na atom manganu $\text{Mn-O}_{\text{voda}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{Ph}}-\text{Mn}$, proto byl použit úplně stejný spinový Hamiltonián, rovnice 8. Z teoretických výpočtů byly získány parametry $J = -0,88 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,09$, $D = -3,06 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = 0,21 \text{ cm}^{-1}$.

5.2. Heterobimetalické thiokyanáto komplexy obsahující můstek

$[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$

5.2.1. Obecné vlastnosti a charakterizace

Byly připraveny a charakterizovány tři heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující thiokyanátový můstek $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ s tetradentátní Schiffovouází obsahující mangan v oxidačním +III. Krystaly těchto komplexů mají černou barvu a výtěžnost reakcí se pohybovala od 73 do 81%. Všechny tři heterobimetalické komplexy jsou velmi dobře rozpustné za laboratorní teploty v DMSO a DMF, nerozpustné pak v methanolu a ethanolu. Hodnoty molární vodivosti $19,2\text{--}28,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ měřené v DMF ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) při 25 °C potvrdily, že komplexy se chovají jako neelektrolyty [70]. Pomalá krystalizace produktů ze směsi methanolicých roztoků $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ a $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ za laboratorní teploty vedla k přípravě monokrystalů vhodných pro rentgenovou monokrystalovou difrakci. Byly tedy připraveny tyto heterobimetalické komplexy o složení $[\{\text{Mn}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**3**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_9)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**4**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**5**) [76].

5.2.2. Infračervená spektroskopie

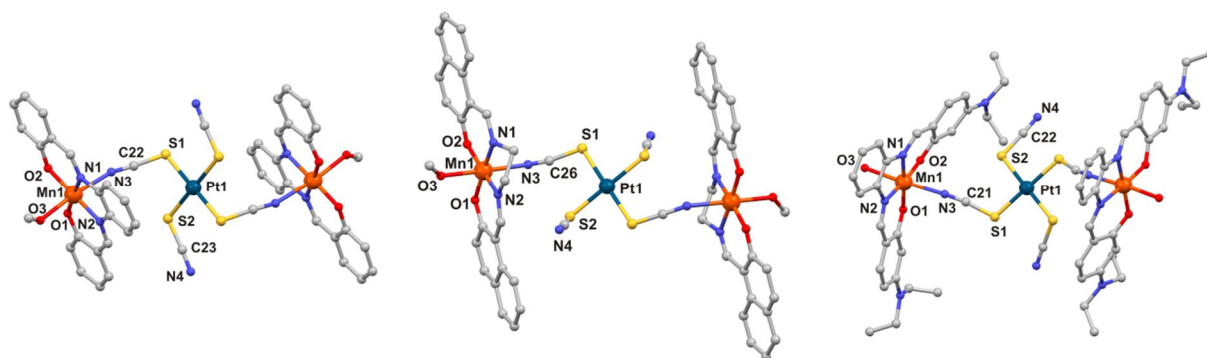
V oblasti $600\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ infračerveného spektra byly detekovány vibrace Mn-N a Mn-O v rozmezí $294\text{--}284 \text{ cm}^{-1}$ a $262\text{--}249 \text{ cm}^{-1}$ (tabulka 7). Infračervená spektra měřená v oblasti $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ odhalila vibrace typické pro komplexy obsahující thiokyanátový ligand. V komplexu $(\text{But}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ je tato silná vibrace při 2102 cm^{-1} . Při koordinaci thiokyanátového ligandu na atom manganu je tato vibrace posunuta, u komplexu **3** má hodnotu 2107 cm^{-1} , u komplexu **4** má hodnotu 2104 cm^{-1} a u komplexu **5** má hodnotu 2107 cm^{-1} . Pomocí infračervené spektroskopie byly nalezeny také velmi silné vibrace C=N skupiny v rozmezí $1597\text{--}1607 \text{ cm}^{-1}$. Byly také detekovány vibrace C=C a C-H skupiny na aromatickém kruhu v rozmezí $1574\text{--}1506 \text{ cm}^{-1}$ a $3072\text{--}3012 \text{ cm}^{-1}$. Vibrace $(\text{C-H})_{\text{alif}}$ byla detekována v rozmezí $2966\text{--}2921 \text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 7. Vybrané infračervené vibrace ve spektrech komplexů **3** až **5** v cm^{-1} .

	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}$
3	2107vs	1598s	1574m, 1529m	3072w, 3015w	2960w
4	2104m	1597s	1536m, 1506m	3052w, 3012w	2943w, 2928w
5	2107vs	1607s	1555m, 1518m	3062w, 3025w	2966w, 2921w

5.2.3. Molekulové a krystalové struktury komplexů $[\{\text{Mn}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**3**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_9)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**4**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (**5**)

Pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy byly vyřešeny molekulové a krystalové struktury komplexů **3**, **4** a **5**. Molekulové struktury komplexů jsou znázorněny v obrázku 24 a krystalografické údaje uvedeny v tabulce 8. Tyto komplexy jsou všechny trojjaderné heterobimetalické složené ze dvou jednotek $[\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{Solv})]^+$ (solv = H_2O nebo CH_3OH) spojené pomocí $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ aniontu v pozici *trans*. Struktury jsou centrosymetrické a centrum inverze se nachází na atomu platiny.



Obrázek 24. Molekulové struktury komplexu **3** (vlevo), **4** (uprostřed) a **5** (vpravo). Atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány.

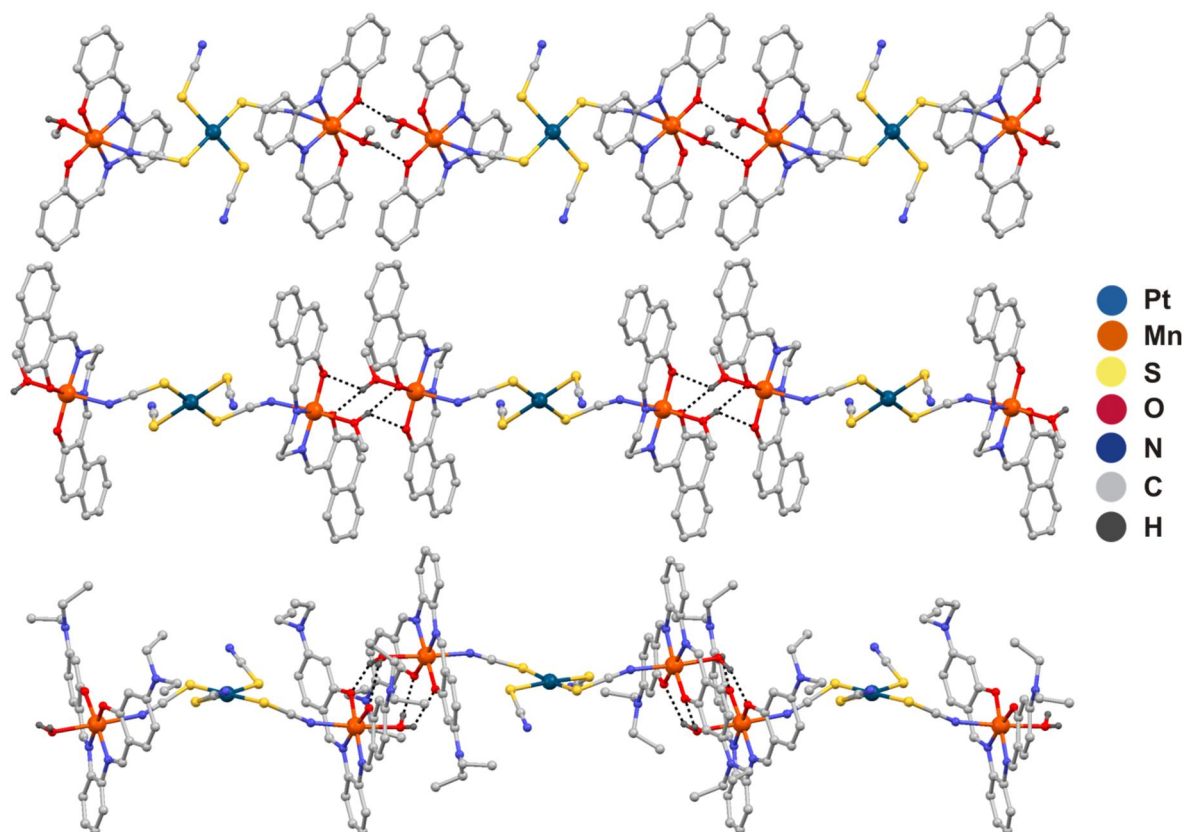
Intramolekulární vzdálenosti atomů $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ jsou v dosti širokém rozmezí a to (v Å): 12,044(1) pro komplex **3**, 11,749(3) pro komplex **4** a 12,564(2), 12,017(2) pro komplex **5** (komplex **5** má dvě symetricky nezávislé molekuly v asymetrické jednotce). Oproti tomu intermolekulární vzdálenosti atomů $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ v dimerní jednotce $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{Solv})\}_2]^{2+}$ se liší jen málo a to (v Å): 5,004(2) pro komplex **3**, 5,0682(2) pro komplex **4**, 4,858(2) pro komplex **5** v obou symetricky nezávislých molekulách.

Chromofor okolo atomu manganu $\{\text{N}_3\text{O}_3\}$ je axiálně prodloužená čtvercová bipyramida, kde je planární rovina tvořená atomy ligandu L_x^{2-} (iminovými dusíkovými atomy N_{im} a fenolickými atomy kyslíku O_{Ph}) a v axiální poloze skupinou thiokyanáto z $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ aniontu (koordinovaného na atom manganu přes atom dusíku, N_{NCS}) a koordinované

molekuly methanolu nebo vody přes atom kyslíku (O_{Solv}). Deformace oktaedru vychází z Jahn-Tellerova efektu, kdy jsou protaženy vazebné délky v axiálních polohách v komplexech **3** až **5**. Průměrné vazebné délky v komplexech jsou (v Å) $\text{Mn-N}_{\text{im}} = 1,95\text{-}2,00$, $\text{Mn-O}_{\text{Ph}} = 1,86\text{-}1,89$, $\text{Mn-N}_{\text{NCS}} = 2,27\text{-}2,34$ a $\text{Mn-O}_{\text{Solv}} = 2,27\text{-}2,32$. Atomy síry koordinované na atom platiny mají téměř čtvercové planární uspořádání (chromofor $\{\text{PtS}_4\}$) v komplexech **3** až **5** s úhly *cis* S–Pt–S v rozsahu od $85,6^\circ$ do $94,4^\circ$ (obrázek 24) a vazebné délky Pt–S se pohybují ve velmi úzkém rozmezí od 2,31 do 2,33 Å. Thiokyanátové ligandy (SCN) jsou koordinovány na atom Pt^{II} a svírají mezi atomem platiny a atomem síry (Pt–S–C) úhel v rozmezí od $107,1^\circ$ do $109,9^\circ$. Thiokyanáto skupiny jsou koordinovány na atom Mn^{III} s vazebným úhlem (Mn–NC) v rozmezí od $142,2$ do $161,5^\circ$, tabulka 9.

Tabulka 8. Základní krystalografické údaje pro komplexy **3** až **5**.

	3	4	5
Formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4\text{Mn}_2\text{Pt}_1$	$\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4\text{Mn}_2\text{Pt}_1$	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_4\text{Mn}_2\text{Pt}_1$
M_r	1230,04	1334,18	1486,48
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2/\text{c}$
$a / \text{Å}$	9,701(3)	8,14333(17)	19,1177(5)
$b / \text{Å}$	10,056(4)	13,1596(3)	12,0439(3)
$c / \text{Å}$	11,981(5)	13,6394(3)	26,5352(8)
$\alpha / ^\circ$	84,123(3)	61,418(2)	90,00
$\beta / ^\circ$	73,879(3)	76,229(2)	94,825(2)
$\gamma / ^\circ$	82,718(3)	85,1761(17)	90,00
$V / \text{Å}^3$	1111,0(7)	1245,86(5)	6088,1(3)
Z	1	1	4
$D_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,838	1,778	1,622
μ / mm^{-1}	3,949	3,529	2,899
Crystal size (mm)	$0,3 \times 0,21 \times 0,18$	$0,4 \times 0,16 \times 0,16$	$0,32 \times 0,22 \times 0,21$
F (0 0 0)	608	664	3008
Data/restraints/parameters	3913/0/305	4380/0/341	10718/1/783
Goodness-of-fit	1,082	1,077	1,181
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0258/0,0659	0,0203/0,0511	0,0922/0,1322
R_1, wR_2 (all data)	0,0250/0,0654	0,0199/0,0509	0,0690/0,1274



Obrázek 25. Části krystalových struktur komplexu **3** (nahore), **4** (uprostřed) a **5** (dole). Atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány, s výjimkou atomů zodpovědných za tvorbu "supramolekulárních dimerů".

Tabulka 9. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) v komplexech **3** až **5**.

	3	4	5
Mn(1)–N(1)	1,996(3)	1,9666(2)	1,971(8)
Mn(1)–N(2)	1,981(3)	1,9656(2)	1,971(7)
Mn(1)–N(3)	2,307(3)	2,336(2)	2,319(8)
Mn(1)–O(1)	1,889(2)	1,8923(2)	1,893(6)
Mn(1)–O(2)	1,860(2)	1,8694(2)	1,882(6)
Mn(1)–O(3)	2,269(2)	2,2758(2)	2,315(6)
Pt(1)–S(1)	2,3155(1)	2,3213(6)	2,312(3)
Pt(1)–S(2)	2,3274(1)	2,3219(6)	2,324(2)
N(1)–Mn(1)–O(1)	92,71(1)	91,01(7)	92,7(3)
N(1)–Mn(1)–O(2)	175,59(1)	174,07(8)	173,3(3)
N(1)–Mn(1)–N(2)	82,19(1)	83,17(8)	82,4(3)
N(2)–Mn(1)–O(1)	174,69(1)	173,09(8)	175,1(3)
N(3)–Mn(1)–O(3)	172,92(9)	176,18(7)	176,1(3)
O(1)–Mn(1)–O(2)	91,23(10)	94,89(7)	92,9(3)
S(1)–Pt(1)–S(2)	92,73(4)	94,41(2)	88,65(9)

Koordinované molekuly rozpouštědla na atom Mn^{III} se účastní nekovalentních interakcí mezi sousedními trojjadernými molekulami. Vodíkové vazby mezi hydroxylovými skupinami z molekuly methanolu (**3** a **4**) nebo molekuly vody (**5**), které jsou donory a fenolických atomů

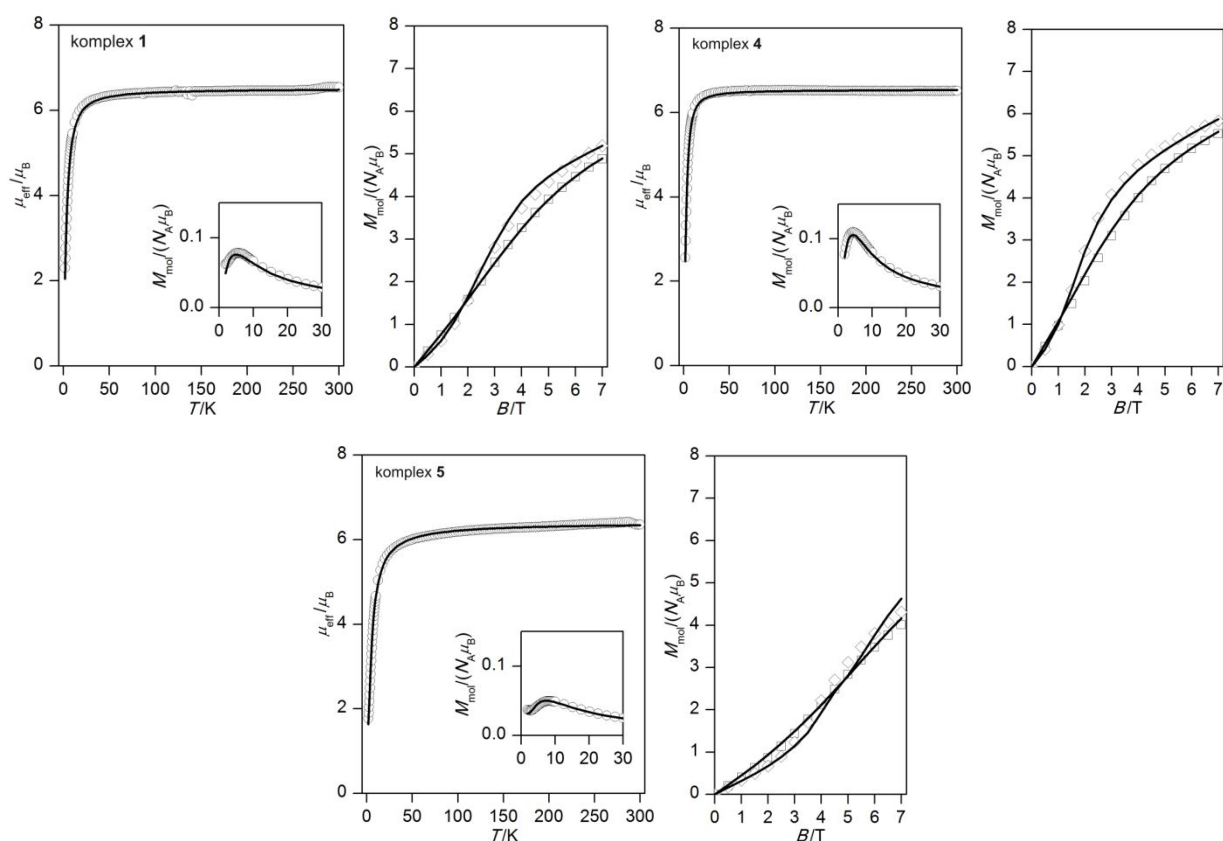
kyslíku (akceptory) mají za následek vznik supramolekulárních $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{Solv})\}_2]^{2+}$ dimerů a v důsledku toho vznik 1D supramolekulárních řetězců (obrázek 25). V komplexech **3** a **4**, se supramolekulární stavební jednotka skládá ze dvou symetrických spojek $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{Ph}}$ s relativně krátkými donor-akceptorovými vzdálenostmi: $(\text{O}_{\text{Solv}}\cdots\text{O}_{\text{Ph}}) = 2,728(3)$ Å v komplexu **3** a $2,777(2)$ Å v komplexu **4**. V komplexu **5** se oba atomy vodíku z molekuly vody účastní vodíkových vazeb s atomy fenolického kyslíku (v Å): $2,705(8)$, $2,779(8)$, $2,808(8)$ a $2,834(8)$, obrázek 25.

5.2.4. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

Výsledky magnetických měření pro komplexy **3** až **5** jsou uvedeny v obrázku 26. Při pokojové teplotě jsou hodnoty efektivního magnetického momentu rovny $6,48 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **3**), $6,52 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **4**) a $6,35 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **5**), které jsou o něco nižší než teoretická hodnota $6,93 \mu_{\text{B}}$ odpovídající spinové hodnotě pro dvě neinteragující centra Mn^{III} , kde $S_1 = S_2 = 2$ a $g = 2,0$. U všech třech komplexů bylo pozorováno při snižování teploty pokles efektivního magnetického momentu až do $2,30 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **3**), $2,56 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **4**) a $1,77 \mu_{\text{B}}$ (pro komplex **5**) při teplotě $1,9$ K. Tento závěr vyplývá také ze závislosti maxima molární magnetizace nalezené při teplotě $5,4$ K (pro komplex **3**), $4,4$ K (pro komplex **4**) a $7,5$ K (pro komplex **5**). Takové chování je typické pro homospinový dimer s antiferromagnetickou výměnou interakcí. Nicméně, ke snížení efektivního magnetického momentu může dojít i jinými indukovanými jevy, jako štěpení v nulovém magnetickém (ZFS), nebo mezimolekulárními interakcemi. Částečné štěpení v nulovém magnetickém poli dominuje díky Jahn-Tellerovu efektu u komplexů Mn^{III} , které mají oktaedrické geometrické uspořádání. To rovněž částečně podporují velké výchylky nalezené při měření izotermické magnetizace (obrázek 26). Pro interpretaci magnetických dat byl navržen následující spinový Hamiltonián: [73-74]

$$\hat{H} = -J \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) + \sum_{i=1}^2 D_i \left(\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3 \right) + \mu_{\text{B}} B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (9)$$

kde J je izotropní výměnná interakce mezi atomy Mn^{III} uvnitř $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{Solv})\}_2]^{2+}$ dimerní jednotky, D je parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli pro atom Mn^{III} ($D = D_1 = D_2$) a zj je konstanta charakterizující sílu molekulového pole, která byla zavedena, proto aby se vzaly v úvahu i slabé výměny uvnitř, nebo mimo řetězec, zprostředkované buď $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ anionty, nebo pomocí nekovalentních kontaktů v pevném stavu.



Obrázek 26. Magnetická data komplexů **3**, **4** a **5**. Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1$ T). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ (\diamond) a $4,6$ K (\square). Prázdné obrazce reprezentují experimentální data a plná čára představuje nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnice 9.

Konečná magnetizace se nepočítá pouze jako aritmetický průměr, ale jako integrální průměr, aby bylo možné správně simulovat magnetické momenty u práškových vzorků, což je klíčovým krokem pro systémy s vysokou magnetickou anizotropií. Bylo zjištěno, že nejlepší shoda mezi experimentálními a vypočtenými daty je pro tento model: $J = -0,53 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,88$, $D = -4,55 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,23 \text{ cm}^{-1}$ pro komplex **3**, $J = -0,47 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,89$, $D = -3,61 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = 0,03 \text{ cm}^{-1}$ pro komplex **4** a $J = -1,31 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,85$, $D = -2,23 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,41 \text{ cm}^{-1}$ pro komplex **5** (obrázek 26). Negativní hodnoty axiálního štěpení parametru D v nulovém magnetickém poli souvisí s protažením oktaedru v axiální poloze díky Jahn-Tellerovu efektu u chromoforu atomu manganu. Dalším důležitým výsledkem je, že molekuly vody zprostředkovávají silnější antiferromagnetickou výměnou interakci než molekula methanolu v rámci těchto supramolekulárních dimerů $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{Sol}_v)\}_2]^{2+}$: $|J_{\text{voda}}| > |J_{\text{methanol}}|$.

5.3. Homometalické a heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

5.3.1. Obecné vlastnosti a charakterizace

Byly připraveny a charakterizovány čtyři homometalické a tři heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující kyanido můstek $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ s tetradentátní Schiffovou bází obsahující železo nebo mangan v oxidačním +III. Krystaly těchto komplexů mají černou barvu a výtěžnost reakcí se pohybovala od 63 do 76%. Všechny komplexy jsou velmi dobře rozpustné za laboratorní teploty v DMF, nerozpustné pak v methanolu, ethanolu, acetonu a hexanu. Hodnoty molární vodivosti 21,6–37,1 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ měřené v DMF ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) při 25 °C potvrdily, že připravené komplexy se chovají jako neelektrolyty, kromě komplexu **12**, který se chová v DMF jako elektrolyt 1:1 s molární vodivostí 91,2 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ [70]. Do vodného roztoku $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ přidáme methanolický roztok $[\text{M}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ a z takto vzniklé směsi volným odpařováním za laboratorní teploty vznikl černý prášek. Takto vzniklé chemické individuum bylo vhodné pro další charakterizaci, byly připraveny dvě sloučeniny o složení $[\{\text{Fe}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**). Stejným postupem byly připraveny černé monokrystaly vhodné pro rentgenovou monokrystalovou difrakci. Byly tedy připraveny tyto homometalické a heterobimetalické komplexy o složení $[\{\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**8**), $[\{\text{Fe}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (**9**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (**10**), $[\{\text{Fe}(\text{L}_6)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (**11**) a $[\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})][\{\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**) [77].

5.3.2. Infračervená spektroskopie

V oblasti 600–150 cm^{-1} infračerveného spektra byly detekovány vibrace Fe–N a Mn–N skupin v rozmezí 296–284 cm^{-1} a 311–278 cm^{-1} . A vibrace Fe–O a Mn–O byly detekovány v rozmezí 248–241 cm^{-1} a 259–233 cm^{-1} (tabulka 10). Infračervená spektra měřená v oblasti 4000–400 cm^{-1} odhalila vibrace typické pro komplexy obsahující kyanidový ligand. V komplexu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je tato silná vibrace při 2123 cm^{-1} . Při koordinaci kyanido ligandu na atom kovu železa nebo manganu je tato vibrace posunuta, v rozmezí 2163–2138 cm^{-1} , viz tabulka 10. Silné vibrace v rozmezí 1922–1874 cm^{-1} u připravených komplexů byly přiřazeny N=O skupině, která je detekována v komplexu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ při 1940 cm^{-1} . Pomocí infračervené spektroskopie byly detekovány také velmi silné vibrace C=N skupiny v rozmezí 1625–1613 cm^{-1} . Spektra všech připravených

sloučenin vykazují vibrace v rozsahu 3074-3021 a 2996-2926cm⁻¹ příslušející aromatické skupině a alifatické skupině C–H, dále pak silné vibrace aromatické skupiny C=C v rozmezí 1596-1536 cm⁻¹.

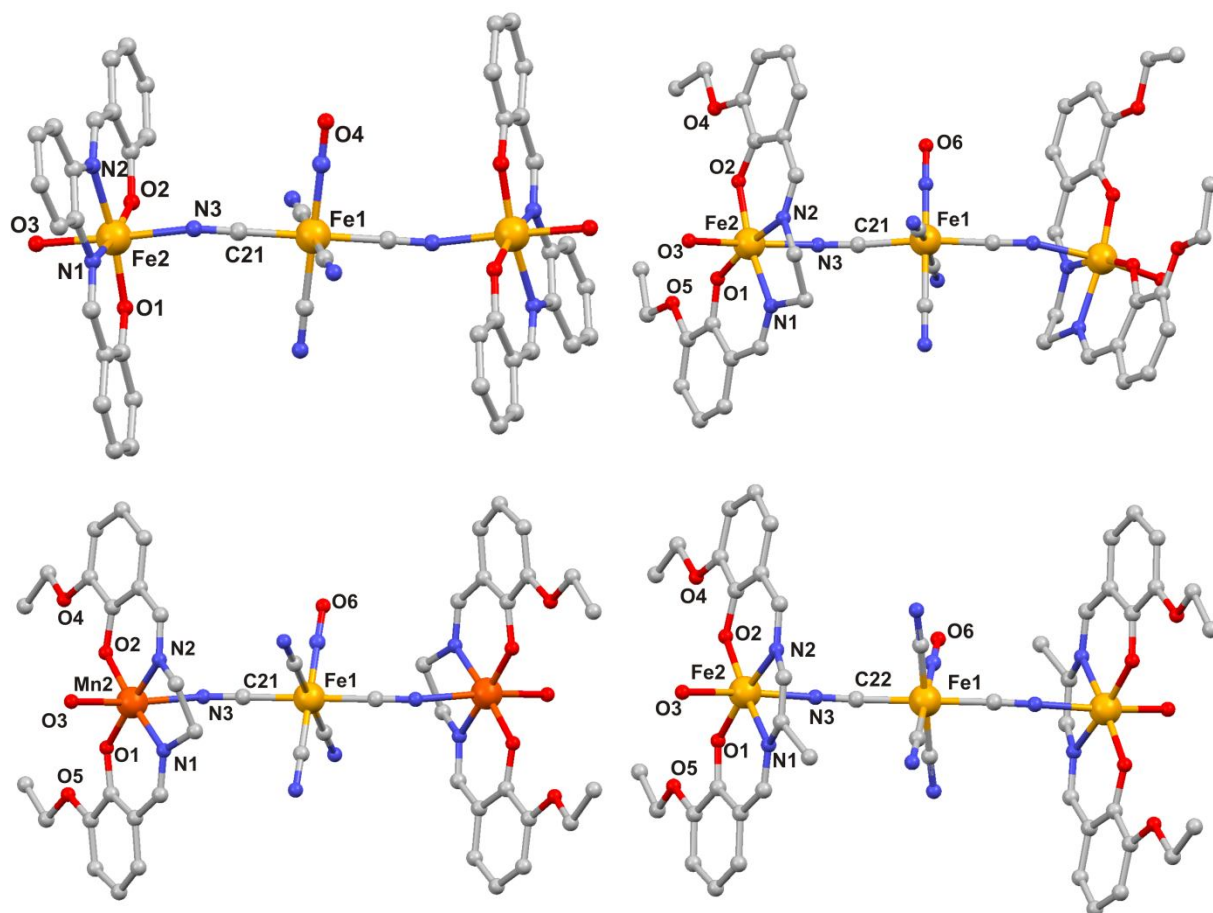
Tabulka 10. Vybrané infračervené vibrace ve spektrech komplexů **6** až **12** v cm⁻¹.

	v(C≡N)	v(N=O)	v(C=N)	v(C=C) _{ar}	v(C–H) _{ar}	v(C–H) _{alif}
6	2152m	1917m	1625vs	1595m, 1541m	3037w	2987w, 2939w
7	2163m	1922m	1618vs	1596m, 1544m	3021w	2931w
8	2139m	1906m	1613vs	1539m	3025w	2932w
9	2141m	1882vs	1616vs	1581m, 1552m	3047w	2992w, 2942w
10	2138m	1874vs	1614vs	1579m, 1550m	3072w, 3056w	2996w, 2926w
11	2149s	1882vs	1616vs	1594s, 1552m	3061w	2981w, 2930w
12	2152s	1886vs	1614vs	1587s, 1549m	3074w	2987w, 2978w

5.3.3. *Molekulové a krystalové struktury komplexů* $[\{Fe(L_3)(H_2O)\}_2\{\mu-Fe(CN)_5NO\}] \cdot 2CH_3OH$ (**8**), $[\{Fe(L_5)(H_2O)\}_2\{\mu-Fe(CN)_5NO\}]$ (**9**), $[\{Mn(L_5)(H_2O)\}_2\{\mu-Fe(CN)_5NO\}]$ (**10**) a $[\{Fe(L_6)(H_2O)\}_2\{\mu-Fe(CN)_5NO\}]$ (**11**)

Pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy byly vyřešeny molekulové a krystalové struktury komplexů **8**, **9**, **10** a **11**. Molekulové struktury komplexů jsou znázorněny v obrázku 27 a krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 12. Tyto komplexy jsou trojjaderné heterobimetalické (komplex **10**) a homometalické (komplex **8**, **9** a **11**) složené ze dvou jednotek $[Fe(L_x)(H_2O)]^+$ nebo $[Mn(L_x)(H_2O)]^+$ spojené pomocí $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ aniontu v pozici *trans*. Struktury jsou centrosymetrické a centrum inverze se nachází na atomu železa pocházející z nitroprussidového aniontu.

Centrální atom Fe^{II} je koordinován pěti atomy uhlíku a jedním atomem dusíku a tvoří chromofor $\{FeC_5N\}$. Atomy uhlíku pocházejí z kyanido skupiny a atom dusíku z nitrosylové skupiny. Atomy železa nebo atomy manganu (Fe^{III} a Mn^{III}) jsou v připravených komplexech koordinovány šesti atomy a to dvěma atomy kyslíku a dvěma atomy dusíku v planárním uspořádání (tetradentátní Schiffova báze), atomem kyslíku z koordinované molekuly H₂O a atomem dusíku z kyanido ligandu v axiální poloze a celá koordinační sféra tvoří chromofor $\{MO_3N_3\}$, kde M = Fe^{III} nebo Mn^{III}. Připravené komplexy se skládají ze dvou $[M(L_x)(H_2O)]^+$ jednotek a pomocí kovalentních vazeb spojených přes atomy dusíku z kyanidového ligandu obsaženého v $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ aniontu tvořícího můstek a vytvářejí tak trojjadernou komplexní sloučeninu. Mezi sousedními jednotkami $[M(L_x)(H_2O)]^+$ kationtu se vyskytují mezimolekulární nekovalentní interakce mezi atomy fenolického kyslíku, atomem kyslíku obsaženého v ethoxy skupině (u komplexů **8**, **10** a **11**) a atomy vodíku z molekuly vody.



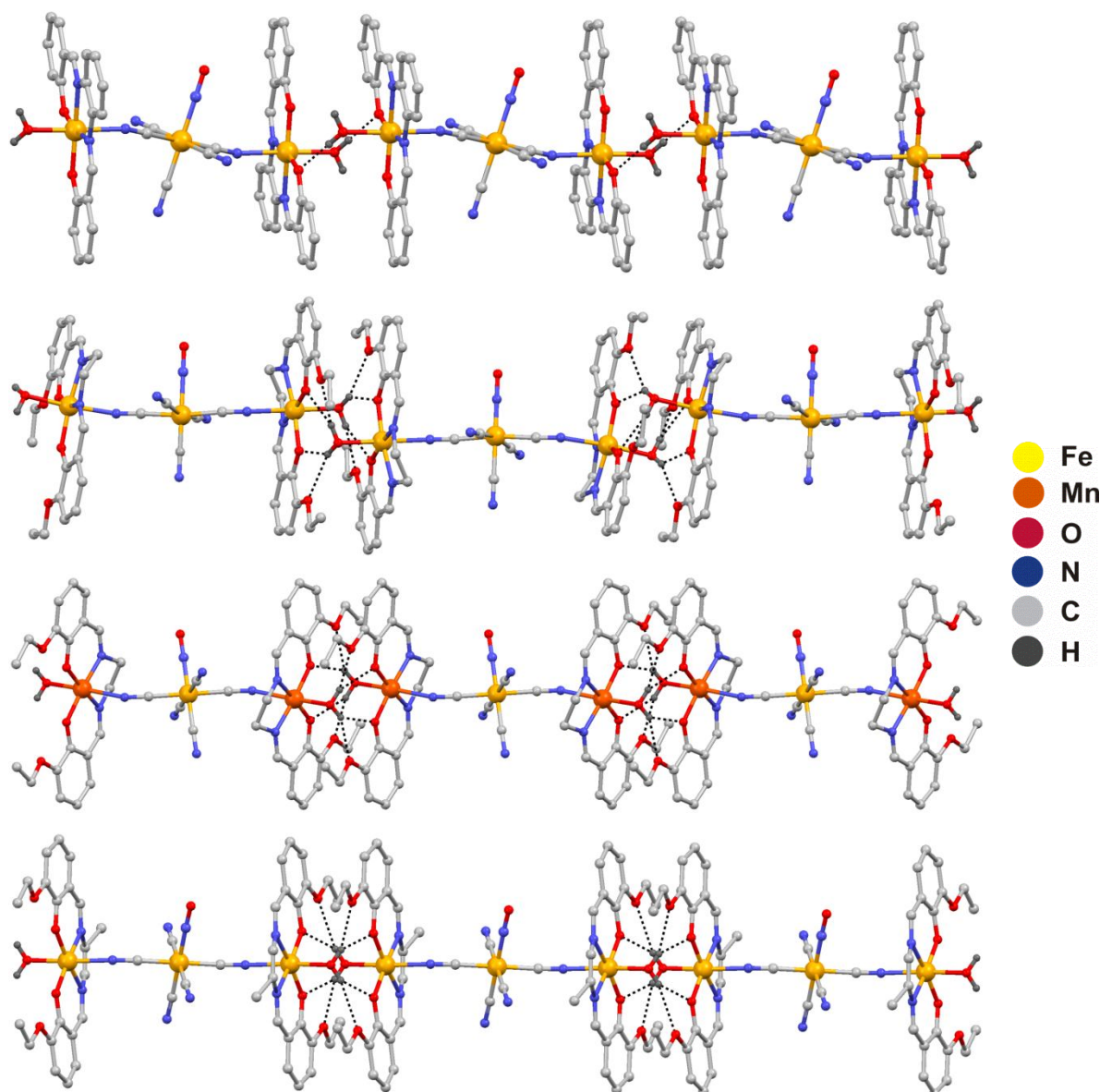
Obrázek 27. Molekulové struktury komplexu **8** (vlevo nahoře), **9** (vpravo nahoře), **10** (vlevo dole) a **11** (vpravo dole). Atomy vodíku a molekuly methanolu jsou pro přehlednost vynechány.

Tabulka 11. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) v komplexech **8** až **11**. Kde M = Fe nebo Mn.

	8	9	10	11
M(1)–N(1)	2,1054(17)	2,0821(14)	1,980(3)	2,0914(19)
M(1)–N(2)	2,1016(18)	2,0894(14)	1,981(3)	2,0773(19)
M(1)–N(3)	2,151(2)	2,1512(14)	2,343(3)	2,165(2)
M(1)–O(1)	1,9145(15)	1,8884(11)	1,874(2)	1,8860(15)
M(1)–O(2)	1,8742(15)	1,8950(11)	1,880(2)	1,8918(15)
M(1)–O(3)	2,0548(16)	2,1309(12)	2,256(2)	2,1447(17)
N(1)–M(1)–O(1)	90,38(7)	89,61(5)	92,05(11)	89,74(7)
N(1)–M(1)–O(2)	168,08(7)	168,36(5)	174,37(11)	168,59(7)
N(1)–M(1)–N(2)	78,02(7)	79,13(5)	82,45(12)	79,22(8)
N(2)–M(1)–O(1)	168,30(6)	167,99(5)	174,30(12)	168,82(7)
N(3)–M(1)–O(3)	177,09(7)	167,93(5)	168,73(10)	168,51(7)
O(1)–M(1)–O(2)	101,00(6)	101,66(5)	93,20(10)	101,17(7)

Koordinovaná molekula vody na atom kovu (Fe^{III} nebo Mn^{III}) vystupuje jako donor a oba atomy vodíku přijímají volné elektronové páry atomu fenolového kyslíku a atomu kyslíku ethoxy skupiny (obrázku 28). Vznik těchto $[\{M(L_x)(H_2O)\}_2]^{2+}$ dimerů má za následek vznik

1D supramolekulárních řetězců (obrázek 28). V komplexech **9**, **10** a **11**, se supramolekulární stavební jednotka skládá ze dvou ne vazebných interakcí $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}_{\text{Ph}}$ a $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}_{\text{EtO}}$ s relativně krátkými donor-akceptorovými vzdálenostmi pohybujícími se v rozmezí: $(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}_{\text{Ph}}) = 2,814\text{-}2,934 \text{ \AA}$ a $(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}_{\text{EtO}}) = 3,024\text{-}3,248 \text{ \AA}$. V komplexu **8** se pouze jeden atom vodíku z molekuly vody účastní vodíkových vazeb s atomy fenolického kyslíku: $2,690(3) \text{ \AA}$.



Obrázek 28. Části krystalových struktur komplexu **8** (nahore), **9** (druhý shora), **10** (druhý zdola) a **11** (dole). Atomy vodíku a molekuly methanolu jsou pro přehlednost vynechány, s výjimkou atomů vodíku zodpovědných za tvorbu "supramolekulárních dimerů".

Mezi takto vytvořenými $[\{\text{M}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ dimerními jednotkami jsou vzdálenosti $\text{M} \cdots \text{M} = 4,8728(5) \text{ \AA}$ (pro komplex **8**); $4,5608(4) \text{ \AA}$ (pro komplex **9**); $4,7132(9) \text{ \AA}$ (pro komplex **10**) a $4,593(2) \text{ \AA}$ (pro komplex **11**). Zatímco vzdálenosti atomů M^{III} přemostěné přes $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ aniont jsou mnohem delší a to $10,11621(6) \text{ \AA}$ (pro komplex **8**); $10,1532(5) \text{ \AA}$

(pro komplex **9**); 10,225(2) Å (pro komplex **10**) a 10,173(4) Å (pro komplex **11**). Průměrné vazebné délky mezi atomy železa nebo atomy manganu a koordinovaných atomů pocházejících z příslušných ligandů v ekvatoriální rovině u těchto komplexů, kdy M–N_{im} (N_{im} = iminový atom dusíku) a M–O_{ph} (O_{ph} = fenolický atom kyslíku) jsou podobné a to: M–N_{im} = 1,980-2,105 Å a M–O_{ph} = 1,874-1,915 Å.

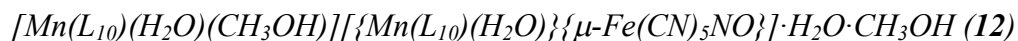
Tabulka 12. Základní krystalografické údaje pro komplexy **8** až **11**.

	8 ·2CH ₃ OH	9	10	11
Formula	C ₄₇ H ₄₀ N ₁₀ O ₉ Fe ₃	C ₄₅ H ₄₈ N ₁₀ O ₁₁ Fe ₃	C ₄₅ H ₄₈ N ₁₀ O ₁₁ Fe ₁ Mn ₂	C ₄₇ H ₅₂ N ₁₀ O ₁₁ Fe ₃
<i>M_r</i>	1056,44	1072,48	1070,66	1100,54
<i>T</i> / K	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	C2/c	P21/c	P21/c
<i>a</i> / Å	10,8773(4)	23,0051(7)	13,2000(11)	13,651(5)
<i>b</i> / Å	11,0243(4)	13,7936(4)	13,1797(8)	13,387(5)
<i>c</i> / Å	11,6197(4)	14,7860(4)	14,860(2)	15,434(4)
α / °	99,960(3)	90,00	90,00	90,00
β / °	116,960(4)	96,407(3)	116,958(8)	120,29(2)
γ / °	105,062(3)	90,00	90,00	90,00
<i>V</i> / Å ³	1128,77(10)	4662,6(2)	2304,3(4)	2435,5(14)
<i>Z</i>	1	4	2	2
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1,554	1,528	1,543	1,501
μ / mm ⁻¹	1,021	0,993	0,923	0,952
Crystal size (mm)	0,23×0,22×0,20	0,25×0,24×0,19	0,18×0,15×0,12	0,25×0,24×0,20
F (0 0 0)	542	2216	1104	1140
Data/restraints/ parameters	3948/3/320	4091/3/322	4058/0/315	4240/5/364
Goodness-of-fit	1,110	1,043	0,875	1,029
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0415/0,0928	0,0295/0,0638	0,0972/0,0965	0,0431/0,0909
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0,0350/0,0912	0,0238/0,0625	0,0469/0,0890	0,0317/0,0881

Naopak v axiálních polohách se vazebné délky výrazně liší u komplexů, kde je obsažen atom manganu, to lze vysvětlit jako důsledek axiální deformace pocházející z Jahn-Tellerova efektu. Kdy vazebné vzdálenosti mezi atomem kovu a atomem kyslíku v axiální poloze jsou u komplexu **10** Mn–O_{axial} = 2,256(3) Å a průměrné vazebné délky u komplexů **8**, **9** a **11** se pohybují v rozmezí Fe–O_{axial} = 2,0548-2,1447 Å. Oproti tomu vazba mezi atomem kovu a dusíkem pocházejícího z kyanidového ligandu je výrazně kratší a to u komplexu **10** Mn–N_{NC} = 2,343(3) Å a průměrné vazebné délky u komplexů **8**, **9** a **11** Fe–N_{NC} = 2,151-2,165 Å, tabulka 11. Krystalová struktura komplexu **8** se liší od struktury **9**, **10** a **11** výrazně kvůli přítomnosti ko-krystalické molekuly methanolu. Díky tomu vzniká 2D

supramolekulární řetězec, který pomocí vodíkových vazeb mezi molekulami methanolu a koordinovanými molekulami vody, které jsou dále propojeny se sousedními atomy dusíku, pocházející z můstkujícího nitroprusidového aniontu sousedního řetězce.

5.3.4. Molekulová a krystalová struktura komplexu



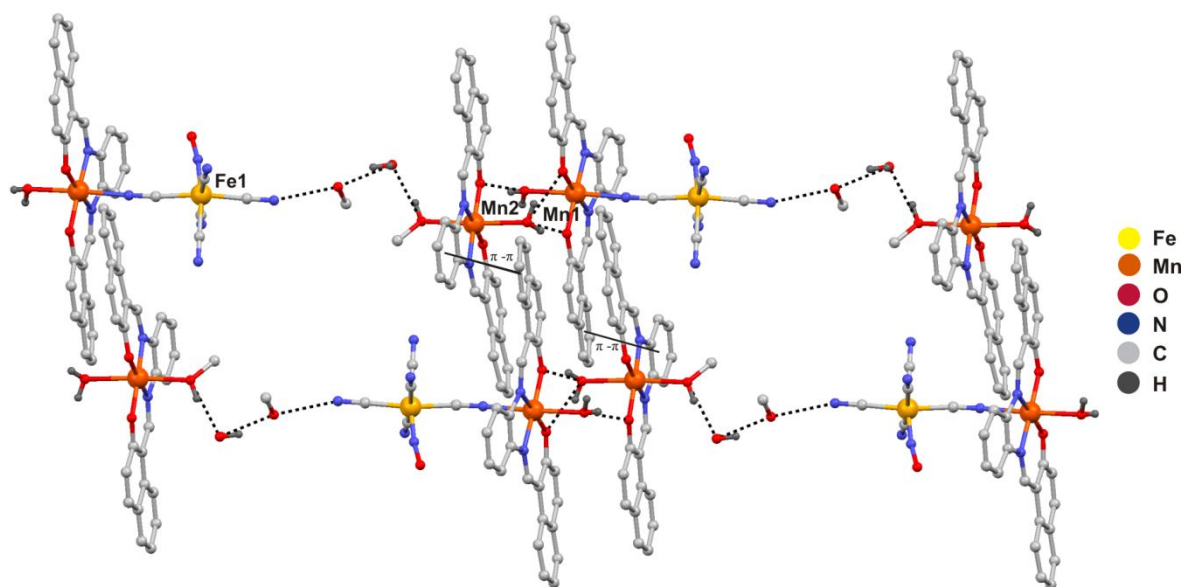
Molekulová struktura komplexu **12** je tvořena dimerní částí a částí [$\{Mn(L_{10})(H_2O)\}\{\mu-Fe(CN)_5NO\}$] (**12** mol1) a částí $[Mn(L_{10})(H_2O)(CH_3OH)]$ (**12** mol2), obrázek 29. Krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 13. V obou těchto částech tvoří atom manganu oktaedrické geometrické uspořádání. V ekvatoriální pozici je atom manganu koordinován dvěma atomy dusíku a dvěma atomy kyslíku pocházející z organického ligandu Schiffovy báze. Zbývající koordinační místa (axiální pozice) jsou obsazeny dvěma atomy kyslíku pocházejících z koordinované molekuly vody a molekuly methanolu v **12** mol2, na druhé straně, jsou axiální pozice v **12** mol1 obsazeny atomem kyslíku z molekuly vody a atomem dusíku z překlenovací kyanidové skupiny pocházející z nitroprusidového aniontu.

Komplex tvoří lineární 1D řetězce pomocí vodíkových vazeb mezi koordinovanými molekulami methanolu z **12** mol2 a ko-krytalizované molekuly vody. Tyto molekuly vody obsahují další vodíkové vazby směřující ke ko-krytalické molekule methanolu, která je v úzkém kontaktu s přilehlou kyanido skupinou (*trans* pozice ve vztahu ke kyanido skupině koordinující se na atom manganu) z druhé **12** mol2 části. Mezi sousedními jednotkami $[Mn(L_x)(H_2O)(CH_3OH)]^+$ kationtu a **12** mol1 částí se vyskytují mezimolekulární nekovalentní interakce mezi atomy fenolického kyslíku a atomy vodíku z molekuly vody. Atomy vodíku, z molekuly vody koordinované na atomu manganu, přijímají volné elektronové páry fenolového atomu kyslíku.

Tabulka 13. Základní krystalografické údaje pro komplex **12**.

Formula	$C_{62.5}H_{50}N_{10}O_{10.5}FeMn_2$
M_r	1274,85
T / K	150(2)
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	10,6373(3)
$b / \text{Å}$	15,3822(4)
$c / \text{Å}$	18,2505(5)
$\alpha / ^\circ$	78,980(2)
$\beta / ^\circ$	79,305(2)
$\gamma / ^\circ$	73,460(2)
$V / \text{Å}^3$	2782,45(13)
Z	2
$D_c / g\cdot cm^{-3}$	1,520
μ / mm^{-1}	0,778
Crystal size (mm)	0,19×0,18×0,15
F (0 0 0)	1310
Data/restraints/ parameters	9726/13/815
Goodness-of-fit	1,009
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0735/0,1000
R_1, wR_2 (all data)	0,0426/0,0946

Vznik těchto $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ dimerů má za následek vznik 1D supramolekulárních řetězců (obrázek 29). V tomto komplexu se supramolekulární stavební jednotka skládá z jedné spojky $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \cdots \text{O}_{\text{Ph}}$ s relativně krátkými donor-akceptorovými vzdálenostmi pohybující se v rozmezí: 2,762-3,243 Å. Mezi takto vytvořenými $[\{\text{Mn}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ dimerními jednotkami je vzdálenost atomů $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = 5,0575(7)$ Å. Tato sestava je dále rozšířena pomocí molekul komplexu **12** a s pomocí molekul krystalové vody a metanolu, které jsou propojeny pomocí vodíkových vazeb a dohromady tvoří 2D strukturní uspořádání. Takto popsaná 2D supramolekulární struktura je rozšířena do 3D díky přítomnosti několika π - π interakcí mezi benzenovými kruhy Schiffových bází (3,754(2) Å) viz obrázek 29. Průměrné délky vazeb jsou $\text{Mn}(1)\text{-N}_{\text{im}}$ (1,961 Å), $\text{Mn}(1)\text{-O}_{\text{Ph}}$ (1,882 Å), $\text{Mn}(2)\text{-N}_{\text{im}}$ (1,953 Å) a $\text{Mn}(2)\text{-O}_{\text{Ph}}$ (1,868 Å). Ve srovnání se vzdáleností $\text{Mn}(1)\text{-O}(3)_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,256(3)$ Å a $\text{Mn}(2)\text{-O}(3)_{\text{H}_2\text{O}} = 2,309(3)$ Å v **12 mol2**, která je delší než vzdálenost atomu kyslíku pocházejícího z koordinované molekuly vody $\text{Mn}(1)\text{-O}(3)_{\text{H}_2\text{O}} = 2,292(3)$ Å v **12 mol1**.



Obrázek 29. Část krystalové struktury komplexu **12**. Atomy vodíku jsou pro přehlednost vynechány, s výjimkou atomů zodpovědných za tvorbu "supramolekulárních dimerů". Znáznorněny jsou i π - π interakce mezi benzenovými kruhy Schiffových bází.

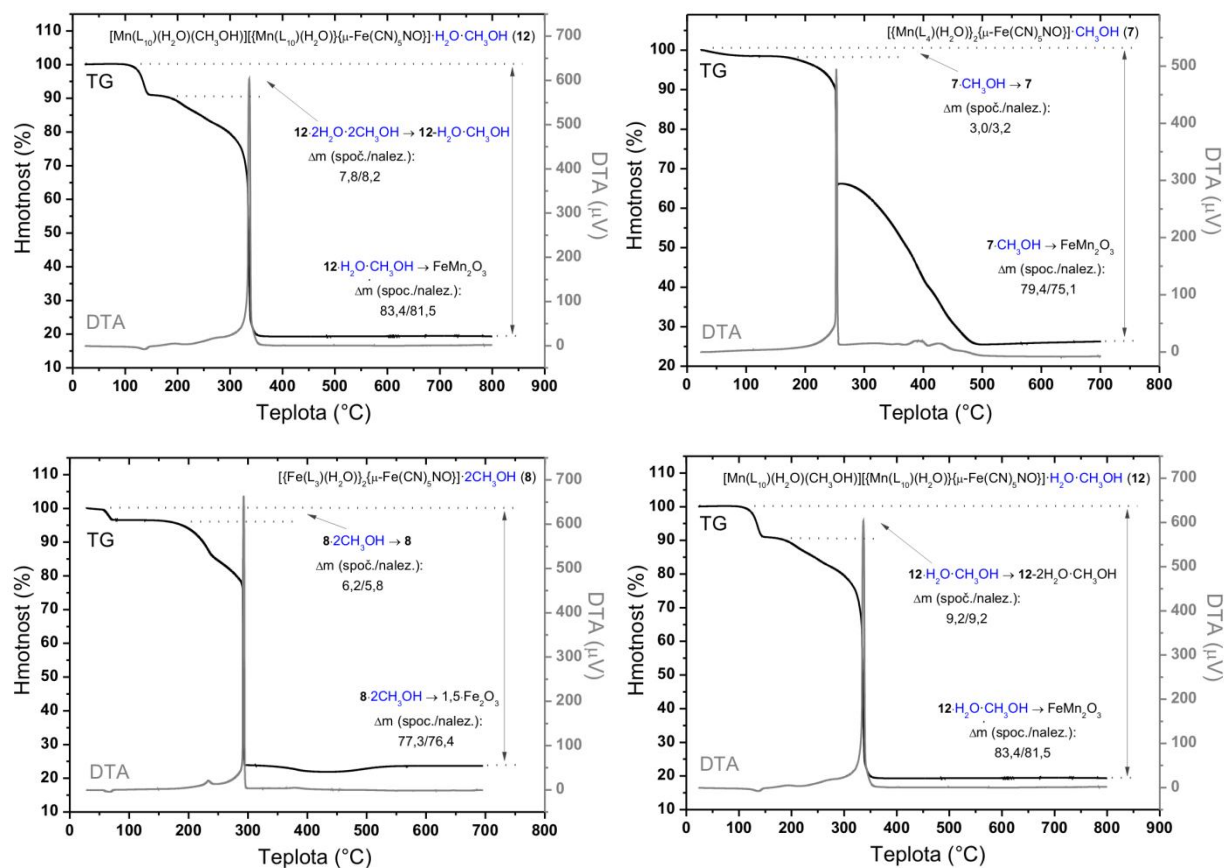
5.3.5. Termická a Rentgenová prášková analýza

Simultánní TG/DTA termická analýza prokázala, že komplexy **6**, **7**, **8** a **12** jsou solvatované a to molekulami methanolu pro komplexy **6** až **8** a jednou molekulou vody a methanolu v komplexu **12**.

Endo-efekty na DTA křivkách odpovídaly ztrátám solvatovaných molekul u příslušných komplexů v rozmezí teplot 89-152 °C (obrázek 30). U všech komplexů **6** až **8** probíhal

teplotní rozklad analogicky, a to bez tvorby meziproduktů až do 590-665 °C. Procentové hmotnostní úbytky krystalosolvátů se pohybovaly v rozmezí 3,1-5,8% a pro konečné produkty termického rozkladu v rozmezí 73,6-76,4%. U komplexu **12** dosahoval procentuální hmotnostní úbytek 9,2%, což je v dobré shodě s vypočteným úbytkem, který je 9,2%. Do úbytku byly zahrnuty tři molekuly vody a dvě molekuly methanolu přítomné, mimo krystalovou mřížku, a koordinované na atom manganu. Tato desolvatace byla pozorována v rozmezí teplot od 82 do 153 °C a byla doprovázena *endo*-efektem s minimem při 136 °C. Další teplotní rozklad probíhal bez tvorby meziproduktů až do 720 °C (obrázek 30).

Konečnými produkty termického rozkladu byl Fe₂O₃ pro komplexy **6** a **8** nebo FeMn₂O₃ pro komplexy **7** a **12**, což bylo zjištěno nejen výpočtem (odchylka výpočtu od měření < 4%), ale i pomocí práškové rentgenové difrakce (PDF-4 Databáze; ICDD No. 01-073-2234 pro Fe₂O₃ a ICDD No. 01-075-0894 pro FeMn₂O₃ [78]). Nalezené a vypočtené procentové hmotnostní úbytky celkového termického rozkladu příslušných komplexů jsou uvedeny v termogramech vyobrazených v obrázku 30.



Obrázek 30. Zobrazení TG/DTA křivek pro komplexy **6**, **7**, **8** a **12** ukazující ztrátu krystalových popřípadě koordinovaných molekul vody nebo methanolu a celkový termický rozklad příslušných komplexů.

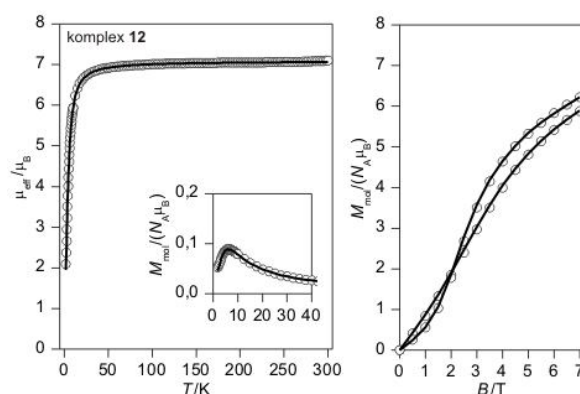
5.3.6. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

Výsledky magnetických měření pro komplexy **6** až **11** jsou uvedeny v obrázku 32 a v tabulce 14. U všech komplexů lze pozorovat vznik kvazi-dimerů $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})]^+$ nebo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_x)(\text{H}_2\text{O})]^+$ mezi kterými probíhá magnetická výměnná interakce zprostředkovaná vodíkovými vazbami. Povahu magnetické výměny je možné studovat zkoumáním teplotní závislosti efektivního magnetického momentu. Přítomnost maxima susceptibility ($T < 10$ K), udává antiferromagnetickou výměnou interakci v homospinovém dimeru. To má za následek snížení μ_{eff}/μ_B při nízkých teplotách. Kromě toho nelze zanedbat štěpení v nulovém magnetickém poli, a to zejména pro ionty Mn^{III} . Proto byl navržen následující spinový Hamiltonián: [73-74]

$$\hat{H} = -J \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) + \sum_{i=1}^2 D_i \left(\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3 \right) + \mu_B B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (9)$$

kde J je izotropní výměnná interakce mezi atomy železa nebo manganu, D je parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli.

Díky známé molekulární a krystalové struktuře komplexu **12** můžeme studovat magnetickou výměnu mezi paramagnetickými atomy $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$, která je zprostředkovaná vodíkovými vazbami mezi molekulami vody, methanolu a nitroprussidem. Experimentální magnetické údaje jsou uvedeny v obrázku 31. Při pokojové teplotě je hodnota efektivního magnetického momentu rovna $7,1 \mu_B$, což je velmi blízko teoretické hodnotě $6,93 \mu_B$ odpovídající hodnotě pro dvě paramagnetická centra Mn^{III} , kde $S = 2$ a $g = 2,0$. U komplexu **12** byl pozorován s poklesem teploty pokles efektivního magnetického momentu až do $2,1 \mu_B$ při teplotě 1,9 K. První předpoklad, že $D1 = D2$, měl za následek hodnoty $J = -0,72 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,05$, $D = -3,65 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,06 \text{ cm}^{-1}$ avšak chromofory z jednotlivých center Mn^{III} se liší v jedné axiální poloze a proto, byly experimentální údaje zpracovány pro dva různé parametry D : $J = -0,74 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,05$, $D1 = -4,96 \text{ cm}^{-1}$ a $D2 = -2,95 \text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 31. Magnetická data komplexu **12**. Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1$ T). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ a $4,6$ K. Prázdné kruhy reprezentují experimentální data a plná čára nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnice 10.

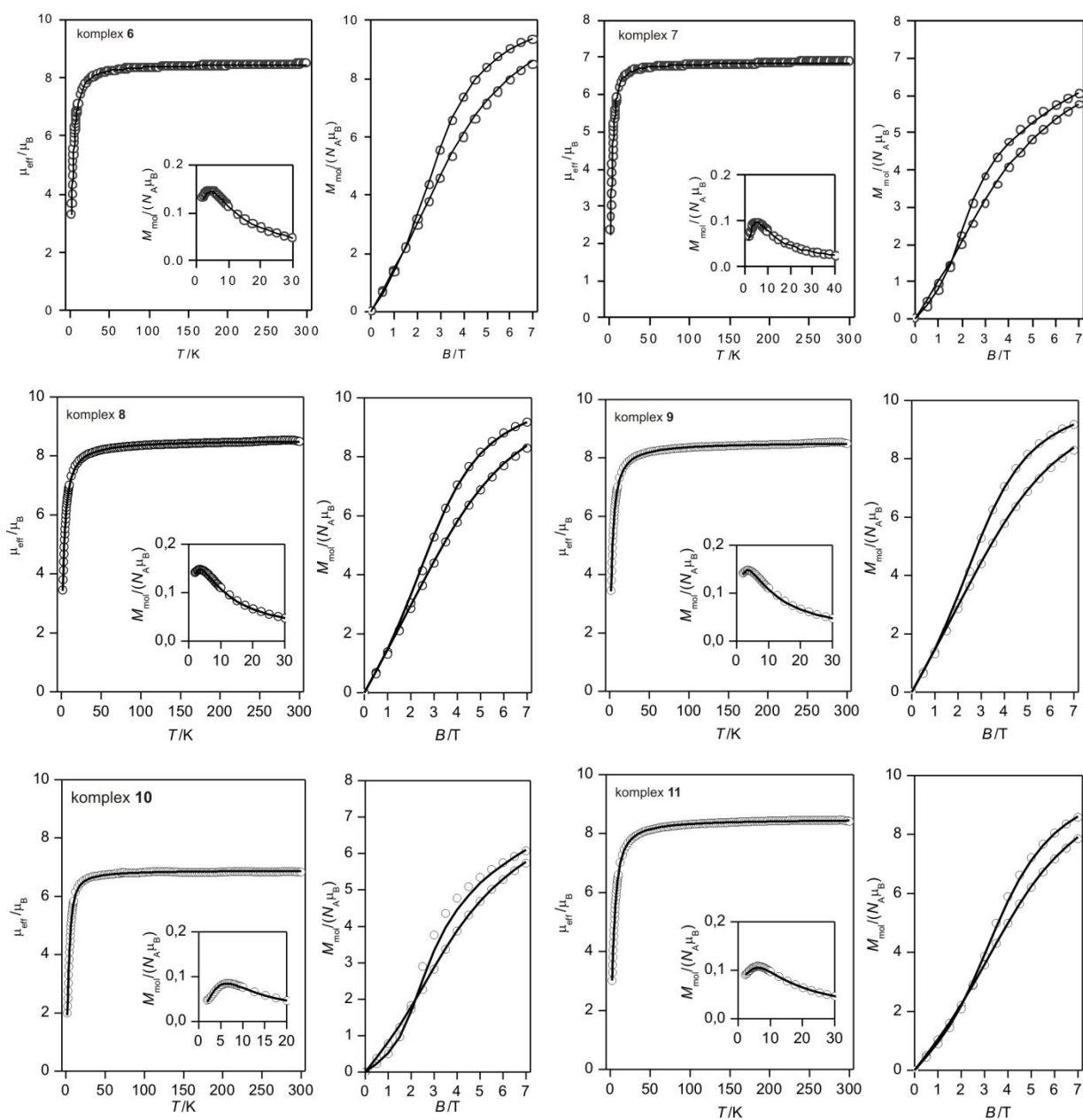
Negativní a velké hodnoty parametrů D jsou v souladu s protáhlými oktaedry obsahující centrální atom Mn^{III} jako důsledek Jahn-Tellerova efektu. Nejdůležitějším výsledkem je silná magnetická výměna, která je zprostředkována ne vazebnými interakcemi mezi Mn^{III} atomy.

Komplex **10** vykazuje velmi podobné magnetické vlastnosti jako komplex **12**, což opodstatňuje domněnku, že dominantní magnetická výměna je zprostředkována mezi atomy Mn^{III} prostřednictvím vodíkových vazeb, a nikoli prostřednictvím diamagnetického nitroprussidového aniontu. Znamená to, že můžeme použít stejného postupu k vyhodnocení magnetických dat, jako u komplexu **12** za podmínky ($D_1 = D_2$), protože komplex obsahuje atom Mn^{III} vyskytujícího se v asymetrické jednotce. Výsledné parametry pro komplex **10** jsou: $J = -0,79 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,98$, $D = -3,7 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = +0,12 \text{ cm}^{-1}$. Stejný model jako u komplexů **10** a **12** můžeme použít i pro komplex **7**, kde také předpokládáme hlavní magnetickou výměnu mezi atomy Mn^{III} prostřednictvím vodíkových vazeb. Výsledné parametry jsou: $J = -0,55 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,99$, $D = -3,5 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,10 \text{ cm}^{-1}$. Magnetické vlastnosti trojjaderných komplexů **6**, **8**, **9** a **11** jsou velmi podobné (obrázek 32). Při pokojové teplotě jsou hodnoty efektivního magnetického momentu v rozmezí od 8,42 do 8,57 μ_{B} , což je velmi blízko teoretické hodnotě 8,37 μ_{B} odpovídající hodnotě dvou paramagnetických centrech Fe^{III} , kde $S = 5/2$ a $g = 2,0$. U všech čtyř komplexů byl pozorován, při poklesu teploty, pokles efektivního magnetického momentu až do hodnot 3,33 (pro komplex **6**), 3,46 (pro komplex **8**) 2,68 (pro komplex **9**) a 2,73 (pro komplex **11**) μ_{B} při teplotě 1,9 K. Tento závěr vyplývá také ze závislosti maxima molární magnetizace nalezené při teplotě v rozmezí 3,5 až 6,5 K. Tato skutečnost ukazuje na přítomnost antiferromagnetické výměnné interakce mezi atomy Fe^{III} , která je zprostředkována pomocí vodíkových vazeb. Tuto domněnku podporují také měření izotermické magnetizace při teplotě kapalného hélia (2,0 a 4,6 K), neboť experimentální hodnoty $M_{\text{mol}}/N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$ jsou oproti teoretické saturaci nižší $M_{\text{mol}}/N_{\text{A}}\mu_{\text{B}} = g \cdot S \cdot 2 = 10$ ($g = 2,0$, $S = 5/2$). Z tohoto důvodu byl spinový Hamiltonian navržen pomocí rovnice 10, ale v tomto případě $S_1 = S_2 = 5/2$. Zpracováním experimentálních dat se zjistilo, že je lépe při teoretických výpočtech brát v úvahu výměnnou interakci mezi atomy Fe^{III} za předpokladu, že parametr D je pozitivní spíše než negativní. Výsledky pro oba

Tabulka 14. Souhrn J , g , D a zj parametrů pro připravené komplexy **6** až **12**.

	$J (\text{cm}^{-1})$	g	$D (\text{cm}^{-1})$	$zj (\text{cm}^{-1})$
6	-0,76	2,03	-0,4	-0,13
	-0,64	2,03	+1,1	-0,09
7	-0,55	1,99	-3,5	-0,10
8	-0,52	2,04	-0,6	-0,29
	-0,53	2,04	+1,3	-0,24
9	-1,12	2,07	-0,6	-0,12
	-1,01	2,06	+1,9	+0,03
10	-0,79	1,98	-3,7	+0,12
11	-1,06	2,03	-0,5	-0,02
	-0,94	2,03	+1,6	-0,03
12	-0,72	2,05	-3,65	-0,06

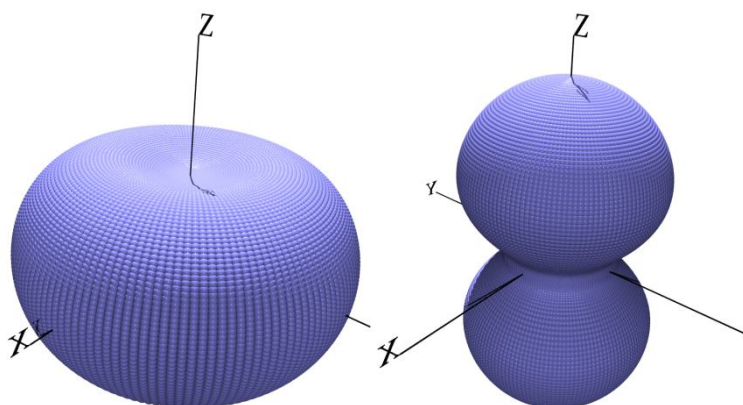
parametry jsou zpracovány pro každý homometalický (**6**, **8**, **9** a **11**) komplex a jsou uvedeny v tabulce 14. Pro kladný parametr D se pohybují v rozmezí od 1,1 do 1,9 cm^{-1} a pro záporné D v rozmezí od -0,4 do -0,6 cm^{-1} . Hodnoty parametru J , pro všechny komplexy **6** až **12** se pohybují v rozmezí od -0,52 do -1,12 cm^{-1} . Z toho usuzujeme, že se jedná o antiferromagnetickou výměnou interakci, ale axiální štěpení v nulovém magnetickém poli je větší u komplexů majících ve své struktuře atom Mn^{III} (**7**, **10** a **12**).



Obrázek 32. Magnetická data komplexů **6** až **11**. Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1$ T). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ a $4,6$ K. Prázdné kruhy reprezentují experimentální data a plná čára představuje nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnice 10.

Očekává se, že v komplexech obsahující Mn^{III} ionty bude větší narušení polyedrické koordinace díky Jahn-Tellerovu účinku. Aby bylo možno zobrazit magnetickou anizotropii těchto sloučenin

trojrozměrnými (3D) grafy molární magnetizace, jsou zobrazeny dva případy magnetické anizotropie a to pro $D > 0$ a $D < 0$, pro komplex **9**. Pro $D > 0$ je zobrazen typ rovinné magnetické anizotropie. Pro komplex **10 s $D < 0$ je vyobrazen typ osové magnetické anizotropie (obrázek 32). Dále jsme se snažili najít magneto-**



Obrázek 32. Nalevo zobrazený děj molární magnetizace komplexu **9** pro různé orientace magnetického pole při $B = 5$ T a $T = 2$; $J = -1,01$ cm^{-1} , $g = 2,06$, $D = +1,9$ cm^{-1} a $zj = +0,03$ cm^{-1} . Na pravo zobrazený děj molární magnetizace komplexu **10** pro různé orientace magnetického pole při $B = 5$ T a $T = 2$ K; $J = -0,79$ cm^{-1} , $g = 1,98$, $D = -3,7$ cm^{-1} a $zj = +0,12$ cm^{-1} .

strukturální vztah buď pro izotropní výměnu (J) nebo magnetickou anizotropii (D) ve vybrané řadě sloučenin s přihlédnutím k různým strukturálním parametrům, ale bez úspěchu. To potvrzuje složitost těchto systémů a potřebu dalšího výzkumu v této oblasti.

5.4. Heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[Pt(CN)_4]^{2-}$

5.4.1. Obecné vlastnosti a charakterizace

Byly připraveny a charakterizovány dvě heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující kyanido můstek $[Pt(CN)_4]^{2-}$ s tetradentátní Schiffovou bází obsahující mangan v oxidačním +III. Krystaly těchto komplexů mají černou barvu a výtěžnost reakcí se pohybovala okolo 60%. Oba dva heterobimetalické komplexy jsou velmi dobře rozpustné za laboratorní teploty v DMF, nerozpustné v methanolu, ethanolu, isopropanolu, acetonu a hexanu. Hodnoty molární vodivosti 23,8 (pro komplex **13**) a 28,7 (pro komplex **14**) $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ měřené v DMF (10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$) při 25 °C potvrdily, že komplexy se chovají jako neelektrolyty [70]. Do vodného roztoku $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ nebo methanolického roztoku $Ba[Pt(CN)_4]$ přidáme methanolický roztok $[Mn(L_x)Cl]$ a z takto vzniklé směsi volným odpařováním za laboratorní teploty vznikly černé monokrystaly vhodné pro rentgenovou

monokrystalovou difrakci. Byly tedy připraveny monokrystaly těchto heterobimetalických komplexů o složení $[\{Mn(L_1)\}_2\{\mu_4-Pt(CN)_4\}]_n$ (**13**) a $[\{Mn(L_8)\}_2\{\mu-Pt(CN)_4\}]$ (**14**).

5.4.2. Infračervená spektroskopie

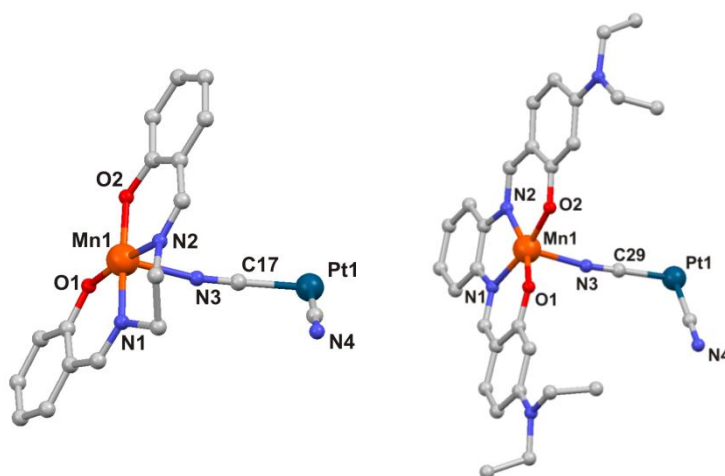
V oblasti $600\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ infračerveného spektra byly detekovány vibrace Mn–N a Mn–O v rozmezí $296\text{--}288\text{ cm}^{-1}$ a $258\text{--}246\text{ cm}^{-1}$ (tabulka 15). Infračervená spektra měřená v oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ odhalila vibrace typické pro komplexy obsahující kyanidový ligand. V komplexech $Ba[Pt(CN)_4]$ a $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$ je tato silná vibrace při 2121 cm^{-1} a 2118 cm^{-1} . Při koordinaci kyanidového ligandu na atom manganu je tato vibrace posunuta, u komplexu **13** má hodnotu 2095 cm^{-1} a u komplexu **15** má hodnotu 2090 cm^{-1} . Pomocí infračervené spektroskopie byly detekovány také velmi silné vibrace C=N skupiny v rozmezí $1625\text{--}1609\text{ cm}^{-1}$. Byly také pozorovány vibrace C=C a C–H skupiny na aromatickém kruhu v rozmezí $1586\text{--}1538\text{ cm}^{-1}$ a $3078\text{--}3044\text{ cm}^{-1}$. Vibrace (C–H)_{alif} byla pozorována v rozmezí $2972\text{--}2929\text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 15. Vybrané infračervené vibrace ve spektrech komplexů **13** a **14** v cm^{-1} .

	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)_{ar}$	$\nu(C-H)_{ar}$	$\nu(C-H)_{alif}$
13	2141s	1625vs	1586m, 1538m	3044w	2958w, 2952w
14	2142s	1609s	1559m, 1516m	3078w	2972w, 2929w

5.4.3. Molekulové a krystalové struktury komplexů $[\{Mn(L_1)\}_2\{\mu_4-Pt(CN)_4\}]_n$ (**13**) a $[\{Mn(L_8)\}_2\{\mu-Pt(CN)_4\}]$ (**14**)

Pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy byly vyřešeny molekulové a krystalové struktury komplexů **13** a **14** (obrázek 33). Krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 17. Atom Pt^{II} je v nich koordinován čtyřmi atomy uhlíku a tvoří chromofor $\{PtC_4\}$ s úhly *cis* C–Pt–C při 90° (pro komplex **13**), a v rozsahu $89,1^\circ - 90,9^\circ$ (pro komplex **14**) a vazebné délky Pt–C u obou komplexů

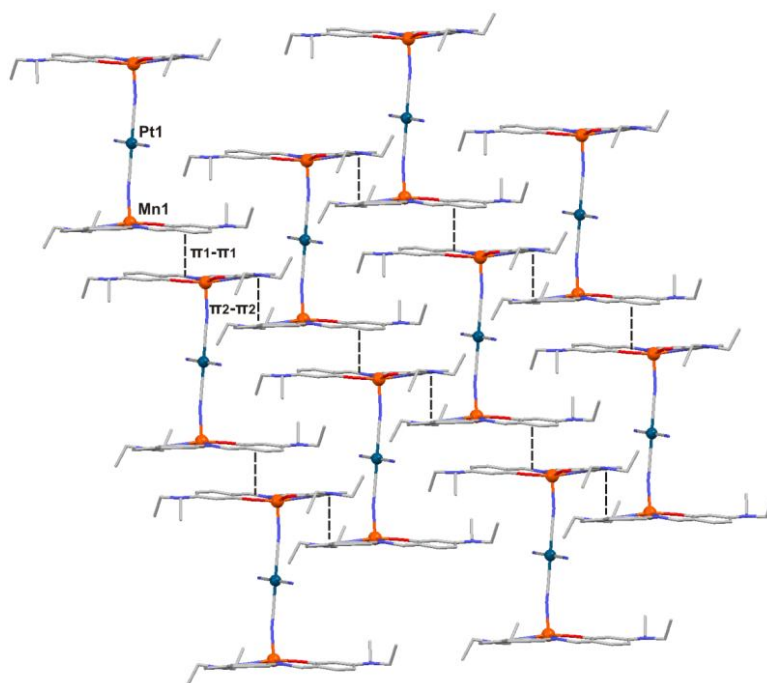


Obrázek 34. Část krystalové struktury komplexu **13** (vlevo) a asymetrická jednotka komplexu **14** (vpravo). Atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.

se bohybují v rozmezí: 1,98-2,01 Å. Atom manganu je v připravených komplexech koordinován šesti (pro komplex **13**) nebo pěti (pro komplex **14**) atomy a to dvěma atomy kyslíku a dvěma atomy dusíku v planární poloze (tetradentátní Schiffova báze) a v axiálních polohách je atom manganu koordinován atomem dusíku (z kyanidu) v komplexu **14**, nebo dvěma atomy dusíku (také z kyanidu) v komplexu **13**. Celá koordinační sféra atomu manganu tedy tvoří chromofor $\{\text{MnO}_2\text{N}_4\}$ (pro komplex **13**) nebo $\{\text{MnO}_2\text{N}_3\}$ (pro komplex **14**). Na atom manganu koordinovány kyanidové skupiny svírající úhel (Mn–N–C) v rozmezí od 160,5° do 171,9°.

V komplexu **13** $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ aniont vytváří můstek, kdy každá kyanidová skupina je koordinována na jeden atom manganu, obrázek 36. Intramolekulární vzdálenost atomů manganu přes $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$

aniont je 10,626(3) Å a intermolekulární vzdálenost platiny přes $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ je 10,527(2) Å. Takto spojené jednotky vytvářejí 2D polymerní síť, kde atom manganu tvoří chromofor $\{\text{N}_4\text{O}_2\}$ tj. oktaedr. V tomto oktaedru je planární rovina tvořená atomy ligandu L_x^{2-} (iminovými dusíkovými atomy N_{im} a fenolickými atomy kyslíku O_{Ph}) a v axiální poloze dvěma kyanido

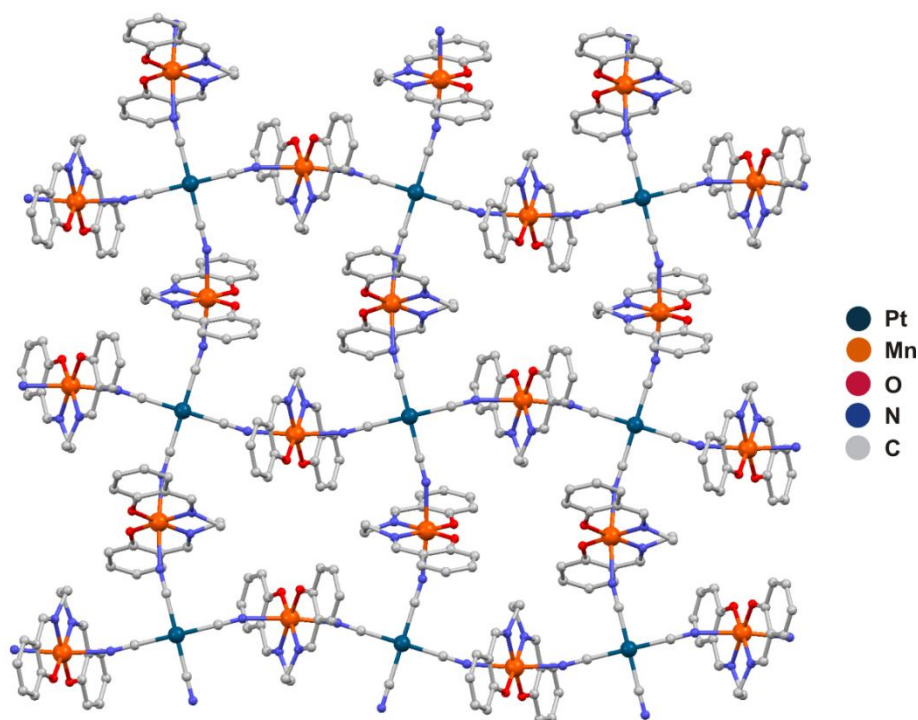


Obrázek 35. Část krystalové struktury komplexu **14** ukazující mezimolekulové π - π interakce. Atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.

ligandy z $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ aniontu (koordinovaného na atom manganu přes atom dusíku, N_{NC}). Vazebné délky v axiálních polohách jsou protaženy z důvodu Jahn-Tellerova efektu, oproti vazebným délkám donorových atomů Schiffovy báze na centrální atom a mají jednotnou hodnotu $\text{Mn}-\text{N}_{\text{NC}} = 2,289(8)$ Å.

Vazebné délky donorových atomů Schiffovy báze na centrální atom mají hodnoty $\text{Mn}-\text{N}_{\text{im}} = 1,967(9)$ Å a $\text{Mn}-\text{O}_{\text{Ph}} = 1,882(6)$ Å, viz. tabulka 16. U komplexu **14** $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ aniont poskytuje přemostění mezi atomy Mn^{III} přes kyanidovou skupinu v pozici *trans*, obrázek 34. Intramolekulární vzdálenost atomů $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}$ je 10,657(4) Å. Oproti tomu intermolekulární vzdálenost atomů $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}$ mezi trojjadernými jednotkami komplexu je 6,623(3) Å. Tyto

trojjaderné jednotky komplexu **14** tvoří díky přítomnosti několika π_1 - π_1 interakcí (3,443(2) Å) mezi benzenovými kruhy Schiffových bází 1D supramolekulární strukturu, která je rozšířena do 2D pomocí dalších π_2 - π_2 interakcím (3,752(3) Å) viz obrázek 35. V komplexu je **14** chromofor atomu manganu {N₃O₂}. Je to axiálně prodloužená čtvercová pyramida ($\tau = 12^\circ$), kde se nachází rovina tvořená atomy ligandu L_x²⁻ (iminovými dusíkovými atomy a fenolickými atomy kyslíku) a v axiální poloze jsou skupiny kyanidové z [Pt(CN)₄]²⁻ aniontu (koordinované na atom manganu přes atom dusíku). Vazebná délka v axiální poloze je protažená oproti vazebným délkám vyskytující se v planárních pozicích a má hodnotu Mn–N_{NC} = 2,199(7) Å. Vazebné délky v planárních polohách mají hodnoty v intervalech Mn–N_{im} = 1,96-2,00 Å a Mn–O_{Ph} = 1,72-1,89 Å.



Obrázek 36. Část krystalové struktury komplexu **13**. Atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.

Tabulka 16. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) v komplexech **13** a **14**.

	13	14	13	14
Mn(1)–N(1)	1,968(9)	1,968(8)	Mn(1)–O(1)	1,882(6)
Mn(1)–N(2)	1,968(9)	1,996(7)	Mn(1)–O(2)	1,882(6)
Mn(1)–N(3)	2,289(8)	2,199(8)	Mn(1)–N(4)	2,289(8)
N(1)–Mn(1)–O(1)	90,8(3)	92,8(3)	N(2)–Mn(1)–O(2)	90,8(3)
N(1)–Mn(1)–O(2)	172,9(3)	161,9(3)	O(1)–Mn(1)–O(2)	95,1(4)
N(1)–Mn(1)–N(2)	81,4(5)	81,5(3)	N(3)–Mn(1)–N(4)	174,3(4)
N(2)–Mn(1)–O(1)	93,1(3)	168,8(3)		-

Tabulka 17. Základní krystalografické údaje pro komplexy **13** a **14**.

	13	14
Formula	C ₃₆ H ₂₈ N ₈ O ₄ Mn ₂ Pt ₁	C ₆₀ H ₆₄ N ₁₂ O ₄ Mn ₂ Pt ₁
M_r	941,62	1322,19
T / K	150(2)	150(2)
Crystal system	tetragonal	triclinic
Space group	P4/ncc	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	14,776(3)	10,698(4)
$b / \text{Å}$	14,776(5)	12,648(5)
$c / \text{Å}$	16,711(2)	13,304(3)
$\alpha / ^\circ$	90,00	70,757(2)
$\beta / ^\circ$	90,00	79,603(2)
$\gamma / ^\circ$	90,00	67,713(2)
$V / \text{Å}^3$	3649(3)	1569(2)
Z	4	2
$D_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,714	1,844
μ / mm^{-1}	4,556	5,287
Crystal size (mm)	0,14 × 0,20 × 0,10	0,18 × 0,20 × 0,14
F (0 0 0)	1846	852
Data/restraints/parameters	3408/1/115	5875/1/ 358
Goodness-of-fit	1,173	0,979
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0,0900/0,0769	0,0469/0,0841
R_1, wR_2 (all data)	0,0664/0,0641	0,0455/0,0744

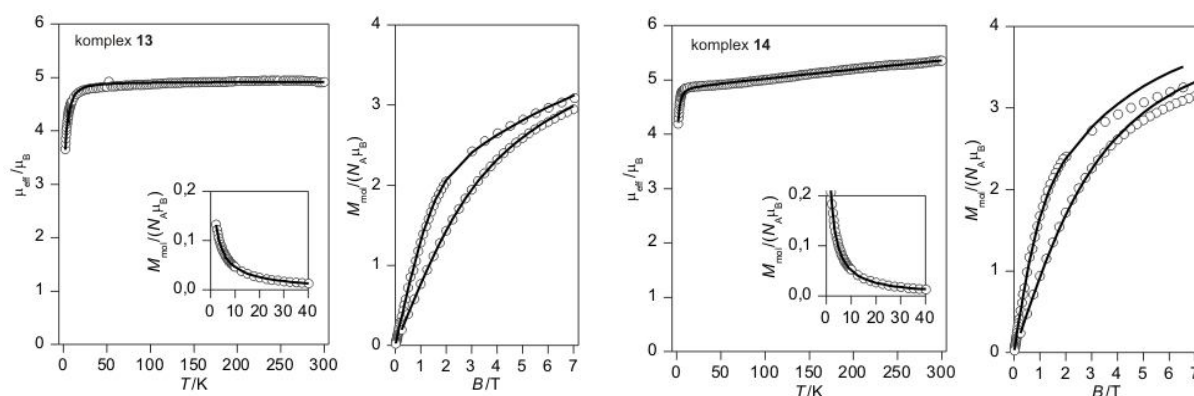
5.4.4. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

Výsledky magnetických měření pro komplexy **13** a **14** jsou uvedeny v obrázku 37. Při pokojové teplotě jsou hodnoty efektivního magnetického momentu rovny 4,92 μ_B (pro komplex **13**) a 5,385 μ_B (pro komplex **14**), které jsou velmi blízké k teoretické hodnotě 4,9 μ_B odpovídající čistě spinové hodnotě pro jedno magneticky izolované centrum Mn^{III}, kde $S = 2$ a $g = 2,0$. U komplexu **13** byl, s klesající teplotou, pozorován pokles efektivního magnetického momentu do 3,66 μ_B při teplotě 1,9 K. U komplexu **14** byl při snižování teploty daleko strmější pokles efektivního magnetického momentu (pravděpodobně z důvodu přítomnosti malého množství ferromagnetické příměsi) a to do hodnoty 4,19 μ_B při teplotě 1,9 K. To potvrzuje přítomnost antiferromagnetické výměnné interakce. K tomuto závěru jsme došli také ze závislosti maxima molární magnetizace nalezené pro komplexy **13** a **14** kde nejsou pozorována žádná maxima. Pokles μ_{eff} může být způsoben magnetickou anizotropií atomů Mn^{III} v důsledku Jahn-Tellerova efektu vyskytující se u komplexů Mn^{III}, které mají oktaedrické geometrické uspořádání a výměnou interakcí uvnitř, nebo mimo řetězec. Izotermická magnetická měření jasně ukazují na významnou odchylku od

Brillouinovy funkce (obrázek 37). Aby bylo možné určit anizotropii a parametry v komplexech **13** a **14**, byl navržen následující spinový Hamiltonián použitý pro teoretické výpočty pro případ monomerní jednotky:

$$\hat{H} = D_i (\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3) + \mu_B B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (11)$$

kde D je parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli a zj je konstanta charakterizující sílu molekulového pole, která byla zavedena proto, aby se vzaly v úvahu i slabé výměny uvnitř, nebo mimo řetězec, zprostředkované buď prostřednictvím $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ aniontů, nebo pomocí nekovalentních interakcí v pevné fázi. Z teoretických výpočtů byly získány parametry pro komplex **13**: $g = 2,01$, $D = -3,98 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,27 \text{ cm}^{-1}$ a pro komplex **14**: $g = 1,98$, $D = -2,29 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,022 \text{ cm}^{-1}$. Záporná hodnota parametru D je v souladu se zjištěním, že protažení v axiální poloze díky Jahn-Tellerovu efektu vyústí v zápornou hodnotu ZFS parametru [75].



Obrázek 37. Magnetická data komplexů **13** a **14**. Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1 \text{ T}$). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ a $4,6 \text{ K}$. Prázdné kruhy reprezentují experimentální data a plná čára představuje nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnice 11.

5.5. Heterobimetalické kyanido komplexy obsahující můstek $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

5.5.1. Obecné vlastnosti a charakterizace

Byly připraveny a charakterizovány tři heterobimetalické komplexní sloučeniny obsahující kyanidový můstek $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ s tetradentátní Schiffovou bází obsahující mangan v oxidačním stavu +III. Krystaly těchto komplexů mají černou barvu a výtěžnost reakcí se pohybovala okolo 70%. Všechny tři heterobimetalické komplexy jsou velmi dobře rozpustné za laboratorní teploty v DMF, nerozpustné v methanolu, acetonu a hexanu. Hodnoty molární vodivosti jsou 15,2 (pro komplex **15**), 24,7 (pro komplex **16**) a 19,1 (pro komplex **17**) $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ měřené v DMF ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ potvrdily, že komplexy se chovají jako neelektrolyty [70]. Pomalá krystalizace vodného roztoku $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ s methanolickým

roztokem $[\text{Mn}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ za vyloučení světla při pokojové teplotě vedla k přípravě monokrystalů vhodných pro rentgenovou monokrystalovou difrakci. Byly tedy připraveny monokrystaly těchto heterobimetalických komplexů o složení $[\{\text{Mn}(\text{L}_{11})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**15**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**16**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]$ (**17**).

5.5.2. Infračervená spektroskopie

Měřením v oblasti $600\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ infračerveného spektra byly detekovány vibrace Mn–N a Mn–O v rozmezí $287\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ a $259\text{--}230\text{ cm}^{-1}$ (tabulka 18). Infračervená spektra měřená v oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ odhalila vibrace typické pro komplexy obsahující kyanidový ligand. Při koordinaci kyanidového ligandu na atom manganu má vibrace u komplexu **15** hodnotu 2159 cm^{-1} , u komplexu **16** hodnotu 2123 cm^{-1} a u komplexu **17** má hodnotu 2148 cm^{-1} . Pomocí infračervené spektroskopie byly detekovány také velmi silné vibrace C=N skupiny v rozmezí $1638\text{--}1614\text{ cm}^{-1}$. Byly také detekovány vibrace C=C a C–H skupiny na aromatickém kruhu v rozmezí $1587\text{--}1517\text{ cm}^{-1}$ a $3083\text{--}3027\text{ cm}^{-1}$. Vibrace $(\text{C-H})_{\text{alif}}$ byla nalezena v rozmezí $2979\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$.

Tabulka 18. Vybrané infračervené vibrace ve spektrech komplexů **15** až **17** v cm^{-1} .

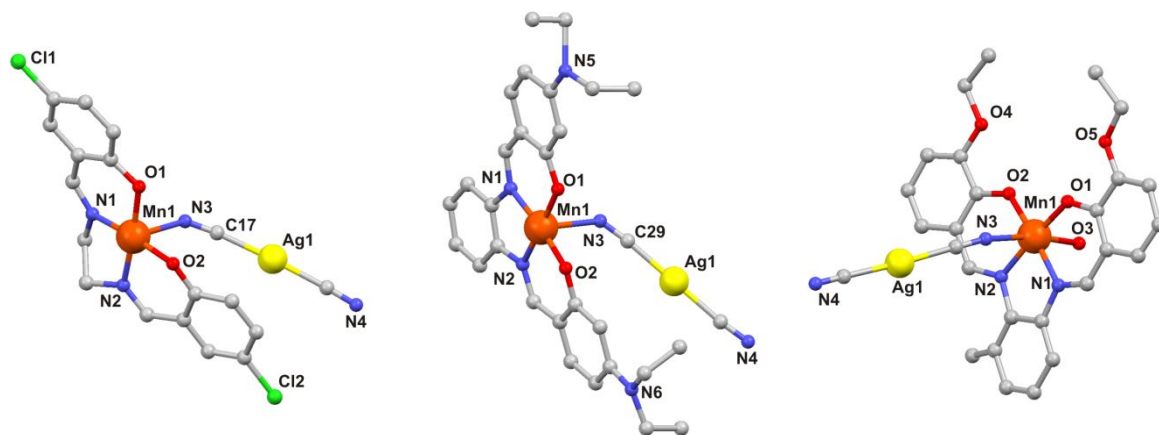
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$
15	2159w	1629vs	1586m, 1531m	3083w, 3043w	2966w, 2920w
16	2123m	1614vs	1558vs, 1517m	3027w	2969w
17	2148w	1638w	1587vs, 1540s	3057w	2979w, 2927w

5.5.3. Molekulové a krystalové struktury komplexů $[\{\text{Mn}(\text{L}_{11})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**15**)

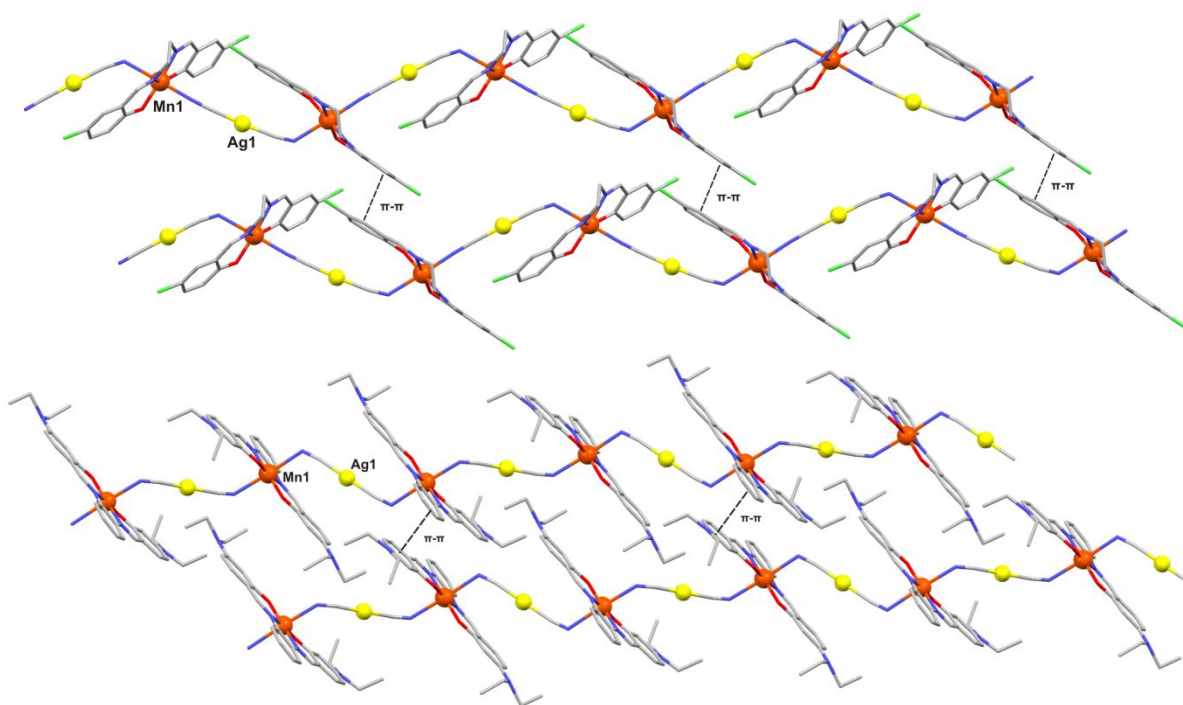
$[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**16**) a $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]$ (**17**)

Pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy byly vyřešeny molekulové a krystalové struktury komplexů **15**, **16** a **17** (obrázek 38). Krystalografické údaje jsou uvedeny v tabulce 19. V těchto dvojjaderných komplexech vyskytující se Ag^{I} atom je koordinován dvěma atomy uhlíku a tvoří chromofor $\{\text{AgC}_2\}$ s úhly C–Ag–C mající hodnotu $177,35^\circ$ (pro komplex **15**), $180,00^\circ$ (pro komplex **16**), $175,38^\circ$ (pro komplex **17**) a vazebné délky Ag–C se u všech tří připravených komplexů pohybují v rozmezí $2,055\text{--}2,078\text{ \AA}$. Atom manganu je v připravených komplexech koordinován šesti atomy a to dvěma atomy kyslíku a dvěma atomy dusíku v planární poloze (tetradentátní Schiffova báze) u všech tří komplexů a v axiálních polohách atomem dusíku (z kyanidu) a atomem kyslíku (z molekuly vody v komplexu **17**). V komplexech **15** a **16** je mangan v axiální poloze koordinován dvěma atomy dusíku (z kyanidu). Koordinační sféra atomu manganu tedy tvoří chromofor $\{\text{MnO}_2\text{N}_4\}$ (pro

komplexy **15** a **16**), nebo $\{\text{MnO}_3\text{N}_3\}$ (pro komplex **17**). Kyanidové skupiny koordinované na atom manganu svírají vazebné úhly (Mn–N–C) v rozmezí od $132,6^\circ$ do $155,4^\circ$. Připravené komplexy **15** a **16** se skládají z jedné $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ jednotky a pomocí kovalentních vazeb, spojených přes atomy dusíku z kyanidového ligandu obsaženého v $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ aniontu tvořícího můstek a vytvářejí tak dvojjadernou komplexní sloučeninu.



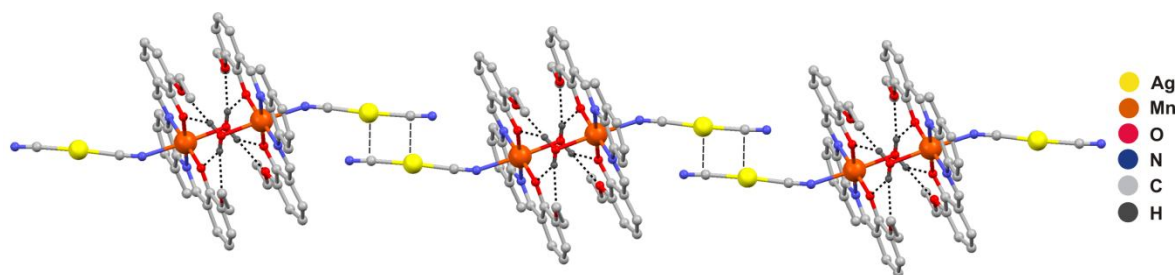
Obrázek 38. Asymetrické jednotky komplexu **15** (vlevo), **16** (uprostřed) a molekulová struktura komplexu **17** (vpravo). Atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost.



Obrázek 39. Část krystalové struktury komplexu **15** (nahore) a komplexu **16** (dole) ukazující mezimolekulové π - π interakce. Atomy vodíku jsou vynechány pro přehlednost

V komplexech **15** a **16** je jednotka $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ spojena v axiální poloze s atomem manganu další kyanido skupinou obsaženou v $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ aniontu a tvoří tak 1D polymerní uspořádání (obrázek 38). Tento 1D systém je dále rozšířen do 2D polymerní struktury pomocí několika

π - π interakcí mezi benzenovými kruhy Schiffových bází (3,995(1) Å pro komplex **15** a 3,575(2) Å pro komplex **16**) viz obrázek 39. Vzdálenost atomů dusíků z kyanidových skupin v axiálních polohách koordinovaných na atom manganu je v Å: Mn–N(3) = 2,389(2) a Mn–N(4) = 2,264(3) pro komplex **15** a Mn–N(3) = 2,394(6) a Mn–N(4) = 2,441(6) pro komplex **16**. Vzdálenost atomů Mn \cdots Mn je u komplexu **15**: 10,084(3) Å a Ag \cdots Ag = 10,120(3) Å a u komplexu **16**: 10,099(2) Å pro vzdálenost Mn \cdots Mn a pro vzdálenost Ag \cdots Ag = 9,493(1) Å.



Obrázek 40. Část krystalové struktury komplexu **17**. Atomy vodíku a molekuly methanolu jsou pro přehlednost vynechány, s výjimkou atomů vodíku zodpovědných za tvorbu "supramolekulárních dimerů".

U komplexu **17** se mezi sousedními jednotkami $[\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})]^+$ kationtu vyskytují mezimolekulární nekovalentní interakce mezi atomy fenolického kyslíku, kyslíku obsaženého v ethoxy skupině a atomy vodíku z molekuly vody (obrázek 40). Molekula vody koordinovaná na atomu manganu je donor a oba její atomy vodíku přijímají volné elektronové páry fenolového atomu kyslíku a atomu kyslíku ethoxy skupiny. Vznik těchto $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ dimerů má za následek vznik 1D supramolekulárních řetězců (obrázek 40). Supramolekulární stavební jednotka se skládá ze dvou spojek $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\cdots\text{O}_{\text{Ph}}$ a $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\cdots\text{O}_{\text{EtO}}$ s donor-akceptorovými vzdálenostmi jsou v rozmezí: $(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\cdots\text{O}_{\text{Ph}}) = 2,89\text{-}2,91$ Å a $(\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\cdots\text{O}_{\text{EtO}}) = 2,83\text{-}2,96$ Å. Mezi vytvořenými $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ dimerními jednotkami jsou intramolekulární vzdálenosti Mn \cdots Mn = 4,7650(7) Å a vzdálenost Ag \cdots Ag = 14,7345(8) Å. Tento 1D supramolekulární řetězec je rozšířen pomocí nevazebných interakcí mezi atomem stříbra a atomem uhlíku z kyanidové skupiny (C_{CN}) další molekuly komplexu **17** se vzdáleností Ag \cdots C_{CN} = 3,292(9) Å a vzdálenost atomů stříbra ze dvou molekul komplexu **17** je pak rovna Ag \cdots Ag = 4,0973(7) Å. Průměrné vazebné délky mezi atomem manganu a koordinovaných atomů pocházejících z příslušných ligandů v ekvatoriální rovině u komplexů **15**, **16** a **17**, pro M–N_{im} a M–O_{ph} jsou v rozmezí: M–N_{im} = 1,981–1,999 Å a M–O_{ph} = 1,8802–1,8986 Å. Naopak v axiálních polohách se vazebné délky výrazně liší u komplexů, kde je obsažen mangan, to lze vysvětlit jako důsledek axiální deformace pocházející z Jahn-Tellerova efektu. Kdy průměrné vazebné vzdálenosti mezi atomem kovu a atomem kyslíku nebo atomem dusíku v axiální poloze jsou: Mn–N_{NC} = 2,3572 Å další průměrné vazebné

hodnoty jsou pak: Mn–N_{NC} = 2,326 Å (pro komplex **15**), Mn–N_{NC} = 2,417 Å (pro **16**) a Mn–O_{H2O} = 2,250 Å (pro komplex **16**).

Tabulka 19. Základní krystalografické údaje pro komplexy **15** až **17**.

	15	16	17
Formula	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₂ Cl ₂ Mn ₁ Ag ₁	C ₃₀ H ₃₂ N ₆ O ₂ Mn ₁ Ag ₁	C ₂₇ H ₂₆ N ₄ O ₅ Mn ₁ Ag ₁
<i>M_r</i>	550,03	671,43	649,33
<i>T</i> / K	150(2)	150(2)	150(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	Cc	P $\bar{1}$	C2/c
<i>a</i> / Å	11,958(5)	11,9239(3)	22,9665(1)
<i>b</i> / Å	17,156(5)	11,9781(2)	16,822(2)
<i>c</i> / Å	10,964(5)	12,3813(2)	18,427(2)
α / °	90,00	114,351(5)	89,995(5)
β / °	116,146(5)	92,934(4)	132,066(2)
γ / °	90,00	115,864(5)	89,964(3)
<i>V</i> / Å ³	2019,1(2)	1390,9(2)	5285,1(2)
<i>Z</i>	2	2	9
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1,809	1,603	1,632
μ / mm ⁻¹	1,881	1,197	1,264
Crystal size (mm)	0,28 × 0,24 × 0,16	0,14 × 0,12 × 0,10	0,26 × 0,18 × 0,14
F (0 0 0)	1080	684	2624
Data/restraints/parameters	2546/2/254	4881/0/368	4640/3/ 359
Goodness-of-fit	1,066	1,030	1,026
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0154/0,0383	0,0947/0,0640	0,0542/0,0830
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0,0150/0,0382	0,0774/0,0635	0,0414/0,0779

Tabulka 20. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) v komplexech **15** až **17**.

	15	16	17
Mn(1)–N(1)	1,981(2)	1,975(5)	1,999(3)
Mn(1)–N(2)	1,993(2)	1,977(5)	1,998(3)
Mn(1)–N(3)	2,389(2)	2,394(6)	2,298(3)
Mn(1)–N(4)	2,264(3)	2,441(6)	-
Mn(1)–O(1)	1,8986(16)	1,867(5)	1,881(2)
Mn(1)–O(2)	1,8802(18)	1,871(4)	1,882(2)
Mn(1)–O(3)	-	-	2,250(2)
N(1)–Mn(1)–O(1)	90,53(8)	93,4(2)	93,14(11)
N(1)–Mn(1)–O(2)	172,84(8)	175,3(2)	175,14(11)
N(1)–Mn(1)–N(2)	81,85(8)	82,4(2)	81,77(12)
N(2)–Mn(1)–O(1)	171,94(9)	174,4(2)	174,89(11)
N(3)–Mn(1)–O(3)	-	-	171,25(10)
O(1)–Mn(1)–O(2)	96,38(8)	91,18(2)	91,71(10)
O(2)–Mn(1)–N(2)	91,16(8)	93,2(2)	93,37(11)
N(4□)–Mn(1)–N(3)	177,64(9)	176,8(2)	-

5.5.4. Magnetické vlastnosti připravených komplexů

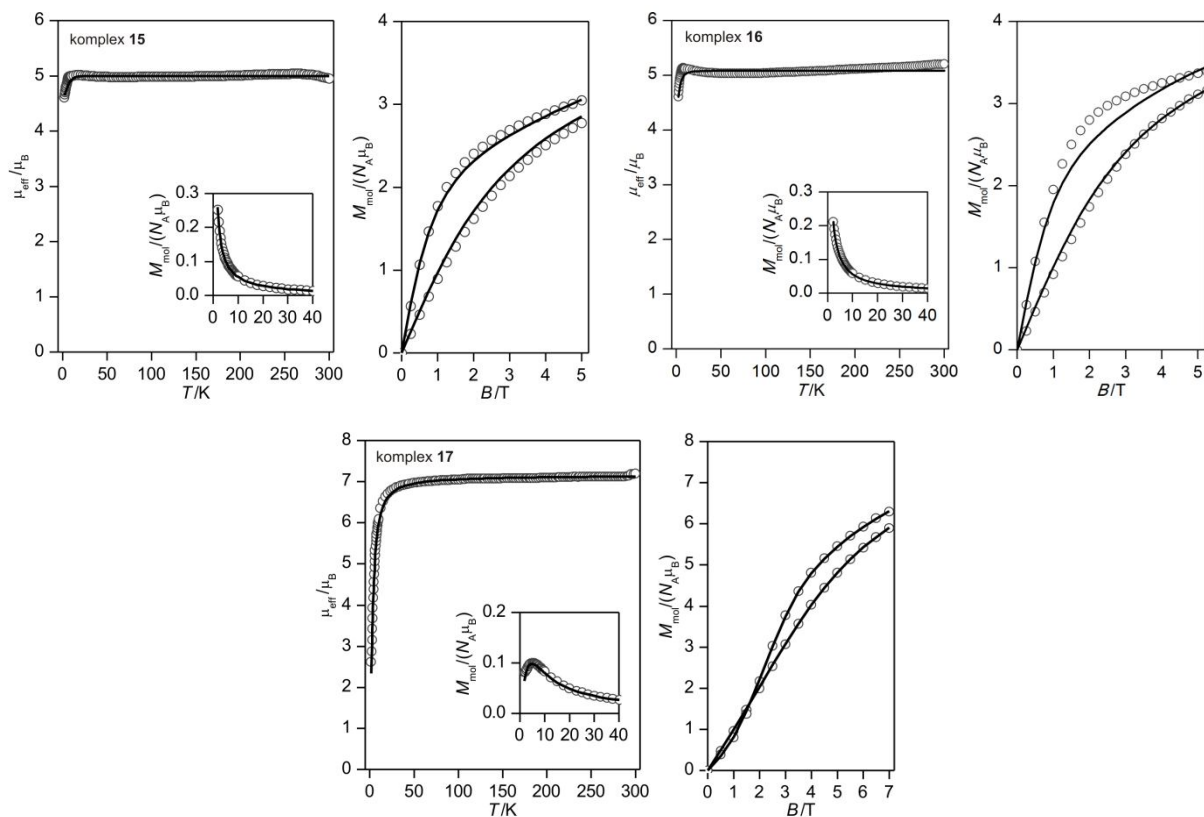
Magnetické údaje nalezené pro komplexy **15** až **17** jsou uvedeny v obrázku 41. Při pokojové teplotě jsou hodnoty efektivního magnetického momentu rovny $5,01 \mu_B$ (pro komplex **15**), $5,25 \mu_B$ (pro komplex **16**) a $6,97 \mu_B$ (pro komplex **17**), které jsou o něco nižší než teoretická hodnota a $4,9 \mu_B$ (pro komplexy **15** a **16**) a $6,93 \mu_B$ (pro komplex **17**) μ_B odpovídající spinové hodnotě pro jedno nebo dvě izolovaná neinteragující centra Mn^{III} , kde $S_1 = S_2 = 2$ a $g = 2,0$. U komplexu **15** a **16** bylo pozorováno, že při snižování teploty, nastává pokles efektivního magnetického momentu, do hodnoty $4,69 \mu_B$ pro komplex **15** a $4,56 \mu_B$ pro komplex **16** při teplotě $1,9$ K s malým nárůstem μ_B při $2,7$ K (pro komplex **15**) a $2,5$ K (pro komplex **16**) pravděpodobně z důvodu přítomnosti malého množství ferromagnetické příměsi. U komplexu **17** nastává pokles efektivního magnetického momentu a to do hodnoty $2,52 \mu_B$ při teplotě $1,9$ K. V obrázku 41 také vidíme závislosti maxima molární magnetizace nalezené při teplotě $5,5$ K (pro komplex **17**), což je potvrzení přítomnosti antiferromagnetické výměnné interakce. U komplexů **15** a **16** nebylo pozorováno žádné maximum molární magnetizace.

Pokles μ_{eff} může být způsoben magnetickou anizotropií atomů Mn^{III} v důsledku Jahn-Tellerova efektu vyskytující se u komplexů Mn^{III} majících oktaedrickou geometrii a případně výměnu uvnitř, nebo mimo řetězec. Izotermická magnetická měření jasně ukazují na významnou odchylku od Brillouinovy funkce (obrázek 41). Aby bylo možné určit anizotropii a magnetické výměny, byly navrženy následující spinové Hamiltoniány pro komplex **15** a **16** (rovnice 12) a pro komplex **17** (rovnice 13):

$$\hat{H} = D_i (\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3) + \mu_B B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (12)$$

$$\hat{H} = -J \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right) + \sum_{i=1}^2 D_i (\hat{S}_{i,z}^2 - \hat{S}_i^2 / 3) + \mu_B B g_i \hat{S}_{i,a} - zj \langle S_a \rangle \hat{S}_a \quad (13)$$

kde J je izotropní výměnná interakce mezi atomy Mn^{III} v rámci Mn-O_{Ph}-Mn jednotky, D je parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli a zj je konstanta charakterizující sílu molekulového pole, která byla zavedena proto, aby se vzaly v úvahu i slabé výměny uvnitř, nebo mimo řetězec, zprostředkované buď prostřednictvím $[Ag(CN)_2]^-$ anionty, nebo pomocí nekovalentních kontaktů v pevném stavu. Z teoretických výpočtů byly získány parametry pro komplex **15**: $g = 2,04$, $D = -3,45 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = 0,084 \text{ cm}^{-1}$, pro komplex **16**: $g = 2,07$, $D = -2,51 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = 0,018 \text{ cm}^{-1}$ a pro komplex **17**: $J = -0,54 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,07$, $D = -3,69 \text{ cm}^{-1}$ a $zj = -0,21 \text{ cm}^{-1}$. Záporná hodnota parametru D je v souladu se zjištěním, že protažení v axiální poloze díky Jahn-Tellerovu efektu vyústí v zápornou hodnotu ZFS parametru [75].



Obrázek 41. Magnetická data komplexů **15** a **17**. Vlevo: teplotní závislost efektivního magnetického momentu (vypočítáno z teplotní závislosti magnetizace při $B = 0,1$ T). Vpravo: závislost molekulové magnetizace na magnetické indukci změřené při $T = 2,0$ a $4,6$ K. Prázdné kruhy reprezentují experimentální data a plná čára představuje nejlepší teoretické hodnoty vypočtené pomocí rovnic 12 (pro **15** a **16**) a 13 (pro **17**).

6. ZÁVĚR

Na základě obsažených výsledků předložené disertační práce je možné formulovat následující obecnější závěry, vyjadřující příspěvek práce k rozvoji vědeckého poznání o nových homometalických a heterobimetalických kyanido nebo thiokyanáto komplexech a jejich srovnání z hlediska magneticko-strukturních vlastností.

1. Provedená detailní literární rešerše se soustředila na tetradentátní Schiffovy báze a jejich komplexní sloučeniny s vybranými přechodnými kovy a to železa a manganu. Hlavní pozornost byla věnována především kyanido komplexům přechodných prvků a jejich využití jako stavebních jednotek v homometalických nebo heterobimetalických komplexních sloučeninách a na jejich magnetické vlastnosti.
2. V souladu s cíly disertační práce byly stanoveny syntetické strategie pro přípravu homometalických a heterobimetalických kyanido a thiokyanáto komplexů obsahujících ve své struktuře nosné, magneticky zajímavé, koordinační částice $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ (připraveny 3 prekurzory), nebo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ (připraveno 10 prekurzorů) s již prokázanou vysokou magnetickou anizotropií, kde H_2L_x je tetradentátní Schiffova báze připravená kondenzací derivátů salicylaldehydu s alifatickými nebo aromatickými diaminy (celkem bylo připraveno 11 Schiffových bází H_2L_1 - H_2L_{11}).
3. V rámci rozsáhlé syntetické práce bylo pak připraveno 17 cílových homometalických a heterobimetalických dimerních a polymerních komplexů, a to s můstkujícími diamagnetickými koordinačními částicemi: $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}^-$. Připravené sloučeniny byly charakterizovány dostupnými analytickými technikami: elementární analýzou vybraných prvků, měřením vodivosti, spektroskopii v infračervené oblasti, termickou analýzou, práškovou rentgenovou difrakcí, měřením teplotní závislosti magnetické susceptibility a magnetizace, a u patnácti cílových komplexních sloučenin byly také stanoveny molekulové a krystalové struktury monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou. Připravené komplexy mají následující vzorce: $[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]_n$ (1), $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]$ (2), $[\{\text{Mn}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (3), $[\{\text{Mn}(\text{L}_9)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (4), $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (5), $[\{\text{Fe}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6), $[\{\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7) $[\{\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8),

[{Fe(L₅)(H₂O)}₂{μ-Fe(CN)₅NO}] (9), [{Mn(L₅)(H₂O)}₂{μ-Fe(CN)₅NO}] (10), [{Fe(L₆)(H₂O)}₂{μ-Fe(CN)₅NO}] (11), [Mn(L₁₀)(H₂O)(CH₃OH)][{Mn(L₁₀)(H₂O)}₂{μ-Fe(CN)₅NO}]·H₂O·CH₃OH (12), [{Mn(L₁)}₂{μ₄-Pt(CN)₄}]_n (13), [{Mn(L₈)}₂{μ-Pt(CN)₄}] (14), [{Mn(L₁₁)}₂{μ-Ag(CN)₂}]_n (15), [{Mn(L₈)}₂{μ-Ag(CN)₂}]_n (16) a [{Mn(L₇)(H₂O)}₂{μ-Ag(CN)₂}] (17).

4. Magnetické vlastnosti připravených sloučenin byly studovány pomocí SQUID magnetometru v rozsahu teplot 2 – 300 K a síly pole 0 – 7 T. Získané výsledky potvrdily, že ty vazebné interakce, které vedou k relativně krátké vzdálenosti magnetických center (Mn^{III}), vedou také ke vzniku ferromagnetické výměnné interakce, jak to pozorujeme v komplexu [{Mn(L₁)}₂{μ-Pt(SCN)₆}]_n (1), kde $J = 1,73 \text{ cm}^{-1}$. Víceatomové můstkové ligandy nebo komplexní částice, stejně tak jako ne vazebné interakce, tvoří předpoklad pro vznik supramolekulárních řetězců. Rovněž spojení pomocí molekul solventů (H₂O nebo CH₃OH), koordinovaných na atom Mn^{III} nebo Fe^{III}, vede ke vzniku antiferromagnetických výměnných interakcí, kde J se pohybuje v rozmezí od -1,31 do -0,47 cm⁻¹. Tyto souvislosti mezi strukturou a magnetickými vlastnostmi byly pozorovány u komplexů 2-12 a 17. V komplexu 13 [Pt(CN)₄]²⁻ aniont vytváří můstek, kde je každá kyanidová skupina koordinována na jeden atom manganu z [Mn(L_x)]⁺. Takto spojené jednotky vytvářejí 2D polymerní síť. U komplexu 14 nejsou supramolekulární řetězce tvořeny pomocí molekul solventů koordinovaných na atom manganu, ale pomocí π-π interakcí mezi trojjadernými jednotkami, které jsou dále zesíťovány do 2D struktury pomocí dalších π-π interakcí mezi benzenovými kruhy Schiffových bází. Oproti tomu komplexy 15 a 16 vytvářejí polymerní sloučeniny, kde je jednotka [Mn(L_x)]⁺ spojena v axiální poloze s atomem manganu další kyanido skupinou obsaženou v [Ag(CN)₂]⁻ aniontu a tvoří tak 1D polymerní uspořádání. Tento 1D systém je dále rozšířen do 2D polymerní struktury pomocí několika π-π interakcí mezi benzenovými kruhy Schiffových bází. Tyto systémy mohou za vhodných podmínek vykazovat vlastnosti molekulových nebo jednořetězcových magnetů a mohou tak představovat perspektivní cestu k optimalizaci uvedených strukturních typů koordinačních sloučenin ve snaze o získání technicky aplikovatelných materiálů.
5. Nejdůležitější závěry plynoucí z výsledků obsažených v disertační práci jsou tyto:
- A) Z výsledků monokrystalové rentgenostrukturní analýzy se zjistilo, že u komplexů 2-12 vznikají 1D supramolekulární řetězce, díky vodíkovým vazbám obsažených v dimerních jednotkách [{M(L_x)(Solv)}₂]²⁺, kde M = Fe nebo Mn,

zprostředkovanými molekulami solventu (Solv = H₂O nebo CH₃OH) koordinovaného na atom kovu.

- B) U připravených komplexů **2** až **12** je patrné, že interakce zprostředkované vodíkovými atomy (z molekul solventů H₂O nebo CH₃OH) obsažených v dimerních jednotkách [$\{M(L_x)(Solv)\}_2\]^{2+}$, kde M = Fe nebo Mn, mají mnohem větší vliv na magnetické vlastnosti, než se původně předpokládalo. Přes tyto vodíkové vazby je magnetická výměnná interakce daleko silnější než přes diamagnetické můstky $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}^{2-}$. Tyto závěry byly ještě dále podpořeny DFT (density functional theory) výpočty, které jsou v dobré shodě s experimentálními daty (viz. v přílohách 1 až 3).
- C) Dalším důležitým výsledkem je, že u komplexů **3** až **5**, molekuly vody zprostředkovávají silnější antiferromagnetickou výměnnou interakci než molekula methanolu v rámci těchto supramolekulárních dimerů [$\{Mn(L_x)(Solv)\}_2\]^{2+}$: $|J_{\text{voda}}| > |J_{\text{methanol}}|$.
6. Další výzkum navazující na výsledky předložené disertační práce bude soustředěn na studium homometalických a heterobimetalických dimerních a polymerních komplexních sloučenin s jinými typy můstkujících aniontů (např. paramagnetických) a také jinými typy polydentálních Schiffových bází. Takové komplexní sloučeniny by pak mohly vykazovat pomalou relaxaci magnetizace molekulového původu a chovat se tedy jako jednomolekulové nebo jednořetězcové magnety.

Výsledky dosažené v předložené disertační práci byly prozatím publikovány v rámci 2 vědeckých článků v renomovaných vědeckých časopisech (jejich reprinty jsou součástí příloh 1 a 2) a další práce je v recenzním řízení (příloha 3). Výsledky práce byly také prezentovány na čtyřech tuzemských a zahraničních konferencích. S ohledem na rozsah vykonaných prací je nepochybné, že další rukopisy článků výše uvedených komplexních sloučenin budou v nejbližší době zpracovány do publikační formy.

7. CONCLUSIONS

Based on the results presented in the dissertation, it is possible to formulate these general conclusions, expressing the contribution of the work to the development of the scientific knowledge about new homometallic and heterobimetallic cyanido or thicyanido complexes and their comparison in terms of magneto-structural properties.

1. The detailed literature research focused on tetradentate Schiff bases and their complexes with the selected transition metals, i.e. iron and manganese. More attention was paid to the transition metal cyanido complexes and their use as building bridge units in homometallic or heterobimetallic complexes. Thus prepared compounds were investigated for the magnetic properties and their dependence on the structure.
2. In concordance with the objectives of this dissertation, there were established synthetic strategies for the preparation of homometallic and heterobimetallic cyanido and thiocyanate complexes containing in their structure the carrier magnetically interesting coordination moieties $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ or $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}_x)\text{Cl}]$ with high magnetic anisotropy, wherein L_x is a tetradentate Schiff base formed by condensation of salicylaldehyde derivatives with aliphatic or aromatic diamines (11 Schiff bases in total).
3. The extensive synthetic work then led to the preparation of **17** target homometallic and heterobimetallic dimeric and polymeric complexes, with bridging diamagnetic coordination moieties $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}^-$. The prepared complexes **1-17** were characterized by a wide range of analytical techniques, i.e. chemical analysis of selected elements, infrared spectroscopy, molar conductivity measurements, measurements of the temperature dependence of magnetic susceptibility, magnetization, thermal analysis (TG/DTA) and X-ray powder diffraction. The molecular and crystal structure was solved by single crystal X-ray structural analysis for complexes **1-5** and **8-17** (15 complexes in total). The prepared complexes have the following formulas:
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]_n$ (1), $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]$ (2),
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_3)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (3), $[\{\text{Mn}(\text{L}_9)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (4),
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}]$ (5), $[\{\text{Fe}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6),
 $[\{\text{Mn}(\text{L}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7) $[\{\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (8), $[\{\text{Fe}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (9), $[\{\text{Mn}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})\}_2$

$\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}$ (**10**), $[\{\text{Fe}(\text{L}_6)(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ (**11**), $[\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})][\{\text{Mn}(\text{L}_{10})(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}]_n$ (**13**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{CN})_4\}]$ (**14**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_{11})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**15**), $[\{\text{Mn}(\text{L}_8)\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]_n$ (**16**) and $[\{\text{Mn}(\text{L}_7)(\text{H}_2\text{O})\}\{\mu\text{-Ag}(\text{CN})_2\}]$ (**17**).

4. The magnetic properties of the synthesized compounds were studied using a SQUID magnetometer in the temperature range of 2-300 K and field strength from 0 to 7 T. The results confirmed that the bonding interactions resulting in relatively close proximity of the magnetic centers (Mn^{III}) lead to the formation of ferromagnetic exchange interaction, as it is observed in the complex $[\{\text{Mn}(\text{L}_1)\}_2\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}]_n$ (**1**) wherein $J = 1.73 \text{ cm}^{-1}$. On the other hand, polyatomic bridging ligands or complex particles as well as nonbonding interactions as the key prerequisites for the formation of supramolecular chains linked via a solvent (H_2O or CH_3OH) coordinated to the Mn^{III} or Fe^{III} atom, lead to antiferromagnetic exchange interactions, wherein J is in the range from -1.31 to -0.47 cm^{-1} . These crystallographic and magnetic properties were observed for the complexes **2-12** and **17**. In the complex **13**, the $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ anion forms a bridge when each cyanide group is coordinated to one atom of manganese in $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$. This connection of the units generates 2D polymeric network. In the complex **14**, supramolecular chains are not formed using solvent molecules coordinated to the manganese atoms, but through $\pi\text{-}\pi$ interactions between trinuclear units, which are further cross-linked into a 2D structure using additional $\pi\text{-}\pi$ interactions between the benzene rings of the Schiff bases. In contrast, the complexes **15** and **16** form polymeric compounds in which the unit of $[\text{Mn}(\text{L}_x)]^+$ is associated in the axial position with another manganese atom through a cyanide group from the $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anion to form the polymeric 1D layout. The 1D system is further extended into 2D polymeric structures using several $\pi\text{-}\pi$ interactions between the benzene rings of the Schiff bases. Such systems may, under appropriate conditions, exhibit properties of single-molecule or single-chain magnets and thus constitute a promising pathway to optimize these structural types of coordination compounds on the way to getting technologically applicable materials.
5. The most important conclusions from the results contained in the dissertation thesis are the following.
 - A) The results of single crystal X-ray analysis also showed that the structures of complexes **2-12** were characterized by the formation of 1D supramolecular chains

due to hydrogen bonds contained in the dimeric units of $[\{M(L_x)(Solv)\}_2]^{2+}$ and mediated by solvents (Solv) coordinated to the metal atom.

- B) The characteristics of these prepared complexes **2-12** show that interactions mediated by hydrogen bonds (the solvent H₂O or CH₃OH) in the dimeric units $[\{M(L_x)(Solv)\}_2]^{2+}$, where M = Fe or Mn, have a much greater effect on the magnetic properties than originally anticipated. The magnetic exchange interaction via these hydrogen bonds is much stronger than through the diamagnetic bridges $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_6\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Pt}(\text{SCN})_4\}^{2-}$, $\{\mu\text{-Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}^{2-}$. These conclusions were further supported by DFT (density functional theory) calculations which are in good agreement with the experimental data (listed in the Annexes 1-3).
- C) Another important result is that, for complexes **3-5** water molecules mediate stronger antiferromagnetic exchange interaction than a molecule of methanol within these supramolecular dimer $[\{Mn(L_x)(Solv)\}_2]^{2+}$: $|J_{\text{voda}}| > |J_{\text{methanol}}|$.
6. Further research following the results of the dissertation thesis will be focused on the study of homometallic and heterobimetallic dimeric and polymeric complexes with other types of bridging anions and other types of Schiff bases. These prepared complexes could then show a slow relaxation of magnetization of the molecular origin and therefore behave as single molecule magnets or single chain magnets.

The results obtained in the present dissertation have been published in two scientific articles in reputable scientific journals (Annexes 1 and 2), further work is under review (Annex 3). Results of the work were presented at four domestic and international conferences. With regard to the scope of the work performed, there is no doubt that other manuscripts of the articles concerning the above complexes will soon be processed into a publishable format.

8. PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě upřímně poděkoval mému školiteli prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky, rady a konzultace v průběhu řešení práce a za celkově skvělé podmínky pro studium a výzkumnou práci na Katedře anorganické chemie v Olomouci. Děkuji také konzultantovi doc. RNDr. Zdeňku Šindelářovi, CSc. za rady týkající se syntetické práce a velké díky také patří Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za cenné rady a užitečné připomínky.

V neposlední řadě chci také poděkovat všem kolegům z Katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty a Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů (RCPTM), Univerzity Palackého v Olomouci za výborné pracovní prostředí a vždy vstřícný přístup pro konzultace z jakékoliv odborné problematiky. Konkrétně pak kolegům z tohoto pracoviště děkuji za spolupráci na realizaci této disertační práce (abecedně):

- RNDr. Janě Gálikové, Ph.D. – za měření infračervených spekter
- Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D. – za změření některých magnetochemických dat a interpretaci těchto magnetochemických dat
- Mgr. Radce Křikavové, Ph.D. – za měření infračervených spekter
- Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. – za provedení monokrystalové rentgenostrukturní analýzy, interpretaci těchto dat, cenné rady a trpělivost
- doc. RNDr. Zdeňku Šindelářovi, CSc. – za pomoc při přípravě některých prekurzorů a za cenné rady a připomínky
- Mgr. Pavlu Štarhovi, Ph.D. – za měření termické analýzy
- prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. – za provedení monokrystalové rentgenostrukturní analýzy, určení molekulových a krystalových struktur interpretaci těchto dat a za cenné rady, připomínky a trpělivost
- PharmDr. Jánů Vančovi, Ph.D. – za cenné rady a připomínky

Dále pak poděkování přísluší projektům GAČR P207/11/0841 (Grantová agentura České republiky), CZ.1.05/2.1.00/03.0058 (Operační program Výzkumu a vývoje pro inovace - Evropský fond pro regionální rozvoj), projekt CZ.1.07/2.3.00/20.0017 (Operační program Vzdělávání pro konkurenceschopnost - Evropský sociální fond) a projektům PrF_2012_009 a PrF_2013_015 (Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Univerzita Palackého v Olomouci), ve kterých jsem participoval jako člen řešitelského kolektivu, a díky jejichž finanční podpoře tato práce mohla vzniknout.

9. SEZNAM ZKRATEK

Å	Angstrém, $1\text{Å} = 1\cdot 10^{-10}\text{ m}$
<i>B</i>	složka magnetické indukce
bpy	2,2'-bipyridin
<i>C</i>	Curieho konstanta
C_0	Curieho konstanta, $C_0 = 4,714\cdot 10^{-6}\text{ K m}^3\text{ mol}^{-1}$
CCD	Cambridge Crystallographic Database
<i>D</i>	parametr axiálního štěpení v nulovém magnetickém poli
DFT	density functional theory (teorie funkční hustoty)
DMF	<i>N,N'</i> -dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
<i>E</i>	energie; parameter rhombického štěpení v nulovém magnetickém poli
en	ethylendiamin
<i>f</i>	frekvence
<i>g</i>	gyromagnetický faktor (g-faktor)
H_2L_1	bis(salicyliden)-1,2-ethylendiamin
H_2L_2	bis(salicyliden)-1,2-propylendiamin
H_2L_3	bis(salicyliden)-1,2-benzendiamin
H_2L_4	bis(salicyliden)-1,2-cyklohexandiamin
H_2L_5	bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-ethylendiamin
H_2L_6	bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-propylendiamin
H_2L_7	bis(3-ethoxysalicyliden)-1,2-(3-methylbenzen)diamin
H_2L_8	bis(4-diethylaminosalicyliden)-1,2-benzendiamin
H_2L_9	bis(naftalden)-1,2-ethylendiamin
H_2L_{10}	bis(naftalden)-1,2-benzendiamin
H_2L_{11}	bis(5-chlorosalicyliden)-1,2-ethylendiamin
Hsal	salicylaldehyd
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	konstanta výměnné interakce
K_B	Boltzmanova konstanta, $K_B = 1,381\cdot 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$
L_{ax}	ligand v axiální poloze
L_x	tetradentátní Schiffova báze
MeOH	methanol
M_{mol}	molární magnetizace
N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,022\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
NEt_4^+	tetraethylamoniový kation
N_{im}	iminový atom dusíku
N_{NCS}	thiokyanátový atom dusíku
O_{axial}	kyslík v axiální poloze
O_{H_2O}	atom kyslíku pocházející z molekuly vody
O_{Ph}	fenolický atom kyslíku

S	spin
\hat{S}^2	operátor velikosti spinu
SCM	jednořetězcový magnet (Single Chain Magnet)
SIM	jednoiontový magnet (Single Ion Magnet)
SMM	jednomolekulový magnet (Single Molecule Magnet)
solv	molekula rozpouštědla
t	čas
T	termodynamická teplota
T_C	Curieho teplota
TIP	teplotně nezávislý paramagnetismus
T_N	Néelova teplota
Z	termodynamická partiční funkce
ZFS	štěpení v nulovém magnetickém poli (Zero Field Splitting)
zj	konstanta charakterizující sílu molekulového pole
Θ	Weissova konstanta
μ_{eff}	efektivní magnetický moment
χ_{mol}	molární magnetická susceptibilita
χ'	reálná složka magnetické susceptibility
χ''	imaginární složka magnetické susceptibility
χ_{para}	korigovaná magnetická susceptibilita o diamat. příspěvek paramag. látky
μ_0	permeabilita vákua, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J A}^{-2} \text{ m}^{-1}$
μ_B	Bohrův magneton, $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
phen	1,10-fenanthrolin

10. POUŽITÉ LITERÁRNÍ ZDROJE

- [1] (a) M. Brown, *High-Tech Mater. Alert*, 17 (2000) 10; (b) J. S. Miller *Adv. Mater.* 6 (1994) 322; (c) B. G. Morin, C. Hahn, A. J. Epstein, S. J. Miller *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5648; (d) J. S. Miller, A. J. Epstein *Chem. Eng. News* 73 (1995) 30.
- [2] (a) J. S. Miller, A. J. Epstein *MRS Bull.* 25 (2000) 21; (b) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4405.
- [3] W. Gilbert *De Magnete* (1893) Translated from Latin to English by Paul Fleury Mottelay, Dover Books.
- [4] H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 2622.
- [5] http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf (17.1.2014).
- [6] (a) Vymětal J. *Chem. Listy* 105 (2011) 285; (b) Bulletin *Chem. Listy* 96 (2002) 643; (c) <http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=ss05094&cd=76&typ=r> (17.1.2014).
- [7] K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 162.
- [8] M. Kaneko, S. Hara, A. Yamada *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 165.
- [9] M. Verdager, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 1023.
- [10] O. Kahn *Molecular Magnetism* (1993) Wiley-VCH, New York.
- [11] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html> (25.11.2013).
- [12] <http://wwwchem.uwimona.edu/jm/courses/magnetism.html> (10.1.2014).
- [13] <http://www.techmania.cz/edutorium> (15.1.2014).
- [14] R. Boča *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 757.
- [15] R. Boča, J. Titiš *Coordination Chemistry Research Progress* ISBN 978-1-60456-047-3 (2007) Nova Science Publishers.
- [16] Z. G. Wang, J. Lu, C. Y. Gao, C. Wang, J. L. Tiana, W. Gu, X. Liu, S. P. Yan *Inorg. Chem. Commun.* 27 (2013) 127.
- [17] M. H. Zeng, M. X. Yao, H. Liang, W. X. Zhang, X. M. Chen *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1832.
- [18] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, Y. Kaizu *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2440.
- [19] (a) J. J. Baldoví, S. C. Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Palii *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12565; (b) M. J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P. J. Alonso, H. Prima-García, J. M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Arino, J. Sesé, J. van Slageren, E. Coronado, F. Luis *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 247213; (c) M. Jeletic, P. H. Lin, J. J. L. Roy, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. Murugesu *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 19286; (d) D. P. Li, T. W. Wang, C. H. Li, D. S. Liu, Y. Z. Li, X. Z. You *Chem. Commun.* 46 (2010) 2929.
- [20] T. Lis *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 36 (1980) 2042.
- [21] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak *Nature* 365 (1993) 141.
- [22] (a) M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4766; (b) A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2117; (c) M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2156; (d) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* 115 (2003) 278; (e) A. L. Barra, F. Bianchi, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L. Gregoli, M. Maffini, F. Parenti, R. Sessoli, L. Sorace, A. M. Talarico *Eur. J. Inorg. Chem.* 26 (2007) 4145.

-
- [23] <http://www.physik.tu-freiberg.de/~kortus/kortus-research.html> (14.10.2013).
- [24] Herchel, R., Tuček, J., Trávníček, Z., *Strídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice*, 2009, Olomouc
- [25] (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak *Nature* 365 (1993) 141; (b) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1804.
- [26] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 1760.
- [27] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clerac *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3090.
- [28] J. F. Guo, X. T. Wang, B. W. Wang, S. Gao, L. Szeto, W. T. Wong, W. Y. Wong, T. C. Lau, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 3524.
- [29] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 807.
- [30] (a) S. Wang, J. L. Zuo, S. Gao, Y. Song, H. C. Zhou, Y. Z. Zhang, X. Z. You *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8900; (b) H. R. Wen, C. F. Wang, Y. Song, S. Gao, J. L. Zuo, X. Z. You *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8942.
- [31] (a) T. F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Z. Zhang, H. L. Sun, G. Su, Y. J. Liu *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13976; (b) H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 1757; (c) X. T. Liu, X. Y. Wang, W. X. Zhang, P. Cui, S. Gao *Adv. Mater.* 18 (2006) 2852.
- [32] (a) Y. Z. Zheng, M. L. Tong, W. X. Zhang, X. M. Chen *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 6310; (b) Y. Z. Zheng, W. Xue, M. L. Tong, X. M. Chen, S. L. Zheng *Inorg. Chem.* 47 (2008) 11202; (c) X. J. Li, X. Y. Wang, S. Gao, R. Cao *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1508; (d) S. Hu, L. Yun, Y. Z. Zheng, Y. H. Lan, A. K. Powell, M. L. Tong *Dalton Trans.* (2009) 1897.
- [33] (a) Z. M. Sun, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, J. G. Mao, K. R. Dunbar *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10B305; (b) A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, O. S. Reu, Z. M. Sun, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, J. G. Mao, K. R. Dunbar *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 14003; (c) A. V. Pali, O. S. Reu, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, Z. M. Sun, J. G. Mao, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, K. R. Dunbar *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14729; (d) K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova, A. Lee *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1619.
- [34] P. Singh, R. L. Goel, B. P. Singh *J. Indian Chem. Soc.* 52 (1975) 958.
- [35] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *Croatica Chemica Acta* 73 (2000) 81.
- [36] M. Valcarcel M. D. Laque de Castro *Flow-Through Biochemical Sensors* (1994) Elsevier, Amsterdam.
- [37] U. Spichiger-Keller *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications* (1998) Wiley-VCH, Weinheim.
- [38] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1420.
- [39] L. Li, Y. Q. Dang, H. W. Li, B. Wang, Y. Wu *Tet. Lett.* 51 (2010) 618.
- [40] T. M. Ross, S. M. Neville, D. S. Innes, D. R. Turner, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* 39 (2010), 149.
- [41] Z. Li, C. Jablonski, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2456.
- [42] (a) M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, T. Woike, J. M. Clemente-Juan *Inorg. Chem.* 40 (2001) 87; (b) C. Yang, Q. Wang, Y. Ma, G. Tang, D. Liao, S. Yan, G. Yang, P. Cheby *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2047; (c) R. Ababei, Y. Li, O. Roubeau,

- M. Kalisz, N. Bréfuel, C. Coulon, E. Harté, X. Liu, C. Mathonière, R. Clérac *New J. Chem.* 33 (2009) 1237; (d) W. W. Ni, Z. H. Ni, A. L. Cui, X. Liang, H. Z. Kou *Inorg. Chem.* 46 (2007) 22.
- [43] (a) T. Wang, J. Xie, C. Xia, Y. Wu, J. Jing, J. Huaxue *Chin. J. Struct. Chem.* 29 (2010) 1265; (b) Z. H. Ni, L. Zheng, L. F. Zhang, A. L. Cui, W. W. Ni, C. C. Zhao, H. Z. Kou *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 24.
- [44] (a) K. S. Pedersen, M. Schau-Magnussen, J. Bendix, H. Weihe, A. V. Palii, S. I. Klokishner, S. Ostrovsky, O. S. Reu, H. Mutka, P. L. W. Tregenna-Piggott *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13458; (b) J. Dreiser, A. Schnegg, K. Holldack, K. S. Pedersen, M. Schau-Magnussen, J. Nehr Korn, P. Tregenna-Piggott, H. Mutka, H. Weihe, J. Bendix, O. Waldmann *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 7492.
- [45] (a) D. Zhang, H. Wang, Y. Chen, Z. H. Ni, L. Tian, J. Jiang *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11215; (b) H. J. Choi, J. J. Sokol, J. R. Long *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 839; (c) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani *Inorg. Chem.* 37 (1998) 255; (d) X. Shen, B. Li, J. Zou, H. Hu, Z. Xu *J. Mol. Struct.* 657 (2003) 325; (e) S. F. Si, J. K. Tang, Z. Q. Liu, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, P. Cheng *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 1109; (f) H. Miyasaka, H. Takahashi, T. Madanbashi, K. Sugiura, R. Clerac, H. Nojiri *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5969; (g) X. Shen, B. Li, J. Zou, Z. Xu, Y. Yu, S. Liu *Transition Met. Chem.* 27 (2002) 372; (h) D. Visinescu, L. M. Toma, F. Lloret, O. Fabelo, C. Ruiz-Perez, M. Julve *Dalton Trans.* (2009) 37; (i) I. Bhowmick, E. A. Hillard, P. Dechambenoit, C. Coulon, T. D. Harris, R. Clerac *Chem. Commun.* 48 (2012) 9717.
- [46] (a) D. Zhang, L. Zhang, Z. Zhao, Z. Ni *Synth. React. Inorg., Met. Org., Nano Met. Chem.* 41 (2011) 1288; (b) D. Zhang, P. Wang *J. Chem. Crystallogr.* 43 (2013) 151; (c) Z. H. Sun, G. B. Yang, L. B. Meng, S. Chen *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 64 (2008) m783.
- [47] (a) P. Przychodzen, K. Lewinski, M. Balanda, R. Pelka, M. Rams, T. Wasiutynski, C. Guyard-Duhayon, B. Sieklucka *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2967; (b) J. Long, L. M. Chamoreau, V. Marvaud *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 4545; (c) H. H. Ko, J. H. Lim, H. S. Yoo, J. S. Kang, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong *Dalton Trans.* (2007) 2070.
- [48] (a) S. Nastase, C. Maxim, M. Andruh, J. Cano, C. Ruiz-Perez, J. Faus, F. Lloret, M. Julve *Dalton Trans.* 40 (2011) 4898; (b) M. X. Yao, Q. Zheng, X. M. Cai, Y. Z. Li, Y. Song, J. L. Zuo *Inorg. Chem.* 51 (2012) 2140.
- [49] (a) S. Nastase, F. Tuna, C. Maxim, C. A. Muryn, N. Avarvari, R. E. P. Winpenny, M. Andruh *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1825; (b) A. Panja, N. Shaikh, P. Vojtisek, S. Gao, P. Banerjee *New J. Chem.* 26 (2002) 1025; (c) D. G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Perez, L. M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi, M. Andruh *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 941; (d) Y. Feng, Y. Guo, Y. O. Yang, Z. Liu, D. Liao, P. Cheng, S. Yan, Z. Jiang *Chem. Commun.* (2007) 3643.
- [50] (a) X. Shen, Z. Xu, A. Juan, Z. Huang *Transition Met. Chem.* 29 (2004) 100; (b) A. H. Yuan, X. P. Shen, K. B. Yu, L. D. Lu, W. Zhou, J. J. Zhong *Huaxue Xuebao (Chin.) (Acta Chim. Sinica)* 61 (2003) 1603; (c) A. H. Yuan, X. P. Shen, Q. J. Wu, Z. X. Huang, Z. Xu *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 411; (d) N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, M. Kubiak, Z. Ciunik, M. Puchalska, J. Legendziewicz *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 43 (2004) 1403; (e) H. Miyasaka, N. Matsumoto *Chem. Lett.* (1997) 427.
- [51] (a) F. Pan, Z. M. Wang, S. Gao *Inorg. Chem.* 46 (2007) 10221; (b) Y. Xu, X. P. Shen, H. Zhou, H. Q. Shu, W. Li, A. H. Yuan *J. Mol. Struct.* 921 (2009) 341.
- [52] (a) A. Yuan, L. Lu, X. Shen, K. Yu *Transition Met. Chem.* 28 (2003) 163; (b) H. Shu, Y. Xu, X. Shen, *J. Chem. Cryst.* 41 (2011) 1218.

- [53] (a) H. B. Zhou, J. Wang, H. S. Wang, Y. L. Xu, X. J. Song, Y. Song, X. Z. You *Inorg. Chem.* 50 (2011) 6868; (b) C. Kachi-Terajima, E. Mori, T. Eiba, T. Saito, C. Kanadani, T. Kitazawa, H. Miyasaka *Chem. Lett.* 39 (2010) 94; (c) C. Yang, Q. L. Wang, J. Qi, Y. Ma, S. P. Yan, G. M. Yang, P. Cheng, D. Z. Liao *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4006; (d) H. B. Zhou, Z. C. Zhang, Y. Chen, Y. Song, X. Z. You *Polyhedron* 30 (2011) 3158; (e) X. Shen, Q. Zhang, H. Zhou, H. Zhou, A. Yuan *New J. Chem.* 36 (2012) 1180; (f) X. Liu, O. Roubeau, R. Clerac *C. R. Chim.* 11 (2008) 1182; (g) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani *Inorg. Chem.* 36 (1997) 670; (h) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 981; (i) N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2717; (j) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K. I. Sugiura, M. Yamashita *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3509; (k) H. R. Wen, C. F. Wang, Y. Z. Li, J. L. Zuo, Y. Song, X. Z. You *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7032.
- [54] J. W. Lee, K. S. Lim, D. W. Ryu, E. K. Koh, S. W. Yoon, B. J. Suh, C. S. Hong *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8677.
- [55] H. S. Yoo, H. H. Ko, D. W. Ryu, J. W. Lee, J. H. Yoon, W. R. Lee, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5617.
- [56] J. H. Yoon, J. H. Lim, H. C. Kim, C. S. Hong *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9613.
- [57] (a) W. B. Sun, P. F. Yan, G. M. Li, J. W. Zhang, T. Gao, M. Suda, Y. Einaga *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 171; (b) R. Gheorghe, M. Andruh, J. P. Costes, B. Donnadiu *Chem. Commun.* 15 (2003) 778; (c) J. P. Sutter, S. Dhers, R. Rajamini, S. Ramasesha, J. P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5820; (d) R. Gheorghe, A. M. Madalan, J. P. Costes, W. Wernsdorfer, M. Andruh *Dalton Trans.* 39 (2010) 4734; (e) D. Visinescu, A. M. Madalan, M. Andruh, C. Duhayon, J. P. Sutter, L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru *Chem.-Eur. J.* 15 (2009) 11808.
- [58] (a) S. Dhers, S. Sahoo, J. P. Costes, C. Duhayon, S. Ramasesha, J. P. Sutter *CrystEngComm* 11 (2009) 2078; (b) M. G. Alexandru, D. Visinescu, A. M. Madalan, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4906; (c) D. Visinescu, I. R. Jeon, A. M. Madalan, M. G. Alexandru, B. Jurca, C. Mathoniere, R. Clerac, M. Andruh *Dalton Trans.* 41 (2012) 13578; (d) J. P. Sutter, S. Dhers, J. P. Costes, C. Duhayon *C. R. Chim.* 11 (2008) 1200; (e) N. Bridonneau, L. M. Chamoreau, P. P. Lainé, W. Wernsdorfer, V. Marvaud *Chem. Commun.* 49 (2013) 9476.
- [59] (a) K. S. Pederson, J. Dreiser, J. Nehr Korn, M. Gysler, M. Schau-Magnussen, A. Schnegg, K. Holldack, R. Bittl, S. Piligkos, H. Weihe, P. Tregenna-Piggott, O. Waldmann, J. Bendix *Chem. Commun.* 47 (2011) 6918; (b) J. Dreiser, K. S. Pedersen, A. Schnegg, K. Holldack, J. Nehr Korn, M. Sigrist, P. Tregenna-Piggott, H. Mutka, H. Weihe, V. S. Mironov, J. Bendix, O. Waldmann *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 3693.
- [60] S. W. Choi, H. Y. Kwak, J. H. Yoon, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10214.
- [61] J. H. Yoon, J. W. Lee, D. W. Ryu, S. Y. Choi, S. W. Yoon, B. J. Suh, E. K. Koh, H. C. Kim, C. S. Hong *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11306.
- [62] H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Clerac *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 3942.
- [63] R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove, M. Yamashita *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8300.
- [64] CrysAlis CCD and CrysAlis RED, Version 1.171.33.52, Oxford Diffraction Ltd., England, 2009
- [65] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.

-
- [66] Justus Liebig's *Annalen der Chemie* 503 (1933), 121.
- [67] (a) D. J. Gravert, J. H. Griffin, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4837; (b) Y. Ciringh, S. W. Gordon-Wylie, R. E. Norman, G. R. Clark, S. T. Weintraub, C. P. Horwitz *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4968.
- [68] I. D. L. Swihart and W. R. Mason, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1749
- [69] J. W. Schindler, R. C. Fukuda, A. W. Adamson *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3596.
- [70] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [71] T. Šilha, I. Nemeč, R. Herchel, Z. Trávníček *CrystEngComm* 15 (2013) 5351.
- [72] (a) R. Appelt, H. Vahrenkamp *Inorg. Chim. Acta* 350 (2003) 387; (b) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5486. (c) C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, A. Saitoh, N. Shirakawa, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5861; (d) C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, K. Sugiura, R. Clérac, H. Nojiri *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4381.
- [73] R. Herchel, R. Boča, J. Krzystek, A. Ozarowski, M. Dura and J. van Slageren, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007).
- [74] R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*; Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [75] (a) H. J. Gerritsen, E. S. Sabinsky *Phys. Rev.* 132 (1963) 1507; (b) R. Boča *Struct. Bonding*, 117 (2006) 1.
- [76] I. Nemeč, T. Šilha, R. Herchel, Z. Trávníček *Eur. J. Inorg. Chem* (2013) 5781.
- [77] I. Nemeč, R. Herchel, T. Šilha, Z. Trávníček *CrystEngComm* zasláný rukopis.
- [78] PDF-4 Database (2009) ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.

11. SEZNAM PUBLIKACÍ A KONFERENCEČNÍCH PŘÍSPĚVKŮ

Publikace k tématu disertační práce:

1. Šilha T., Nemeč I., Herchel R., Trávníček Z., Structural and magnetic characterizations of the first manganese(III) Schiff base complexes involving hexathiocyanidoplatinate(IV) bridges, *CrystEngComm* 15 (2013) 5351-5358. DOI: 10.1039/C3CE40524A, IF₂₀₁₂ = 3,879.
2. Nemeč I., Šilha T., Herchel R., Trávníček Z., Investigation of magnetic exchange pathways in heterotrinnuclear manganese(III) Schiff base complexes involving tetrathiocyanidoplatinate(II) bridge, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 5781-5789, DOI: 10.1002/ejic.20130103, IF₂₀₁₂ = 3,120.
3. Nemeč I., Herchel R., Šilha T., Trávníček Z., Elucidation of magnetic exchange and anisotropy in trinuclear salen-like iron(III) and manganese(III) nitroprusside-bridged complexes: toward better understanding of magnetic exchange mediated by hydrogen bonds, *CrystEngComm*, rukopis odeslaný do redakce časopisu (březen 2014).

Publikace mimo téma disertační práce:

- Trávníček Z., Štarha P., Vančo J., Šilha T., Hošek J., Suchý P., Pražanová G., Anti-inflammatory active gold(I) complexes involving 6-substituted-purine derivatives:, *J. Med. Chem.* 55 (2012) 4568-4579, DOI: 10.1021/jm201416p, IF₂₀₁₁ = 5,248.
- Šilha T., Čajan M., Trávníček Z., Investigation of Ag(I) complexes involving 6-(benzylamino)purine derivatives, *Monatsh. Chem.* 144 (2013) 1797-1806, DOI: 10.1007/s00706-013-1078-4, IF₂₀₁₂ = 1,629.

Patenty a užitné vzory mimo téma disertační práce:

- **Národní patent:** Trávníček Z., Vančo J., Popa I., Šilha T., Komplexy zlata s deriváty N6-benzyladeninu a deriváty fosfanu, způsob jejich přípravy použití těchto komplexů jako léčiv v protizánětlivé terapii, **CZ 303649 B6**, udělení patentu 2012.
- **Národní užitný vzor:** Trávníček Z., Vančo J., Popa I., Šilha T., Komplexy zlata s deriváty N6-benzyladeninu a deriváty fosfanu a použití těchto komplexů jako léčiv v protizánětlivé terapii, **CZ 22616 U1**, udělení užitného vzoru 2011.

Konferenční příspěvky související s tématem disertační práce:

- **Šilha T.**, Nemeč I., Herchel R., Trávníček Z., Influence of the crystal structure on magnetic properties of cyanoso and thiocyanido heterobimetallic complexes (**poster**), *40 International Conference on Coordination Chemistry*, Valencia, Španělsko, 9.-14. září 2012. Book of Abstracts MS.A1.P.057.
- **Šilha T.**, Nemeč I., Herchel R., Trávníček Z., Structural modifications of the heterobimetallic Mn-Pt thiocyanato complexes and their influence on the magnetic properties (**poster**), *4th EuChemS Chemistry Congress*, Praha, Česká republika, 26.-30. srpen 2012. Book of Abstracts P-0146.
- **Šilha T.**, Nemeč I., Herchel R., Šindelář Z., Trávníček Z., Syntéza, charakterizace a studium magneto-strukturních korelací trojjaderných kyanidokomplexů a thiokyanátokomplexů vybraných přechodných kovů (**poster**), *62. Sjezd asociací českých chemických a slovenských chemických společností*, Vysoké Tatry, Slovensko, 5.-9. září 2011, ChemZi 7/13, 200 (2011).
- **Šilha T.**, Šindelář Z., Trávníček Z., Syntéza a studium polyjaderných kyanidokomplexů vybraných přechodných kovů (**poster**), *62. Sjezd asociací českých chemických a slovenských chemických společností*, Pardubice, Česká republika, 28.-31. června 2010, Chem. Listy 104, 412-420 (2010).

Další konferenční příspěvky:

- **Šilha T.**, Štarha P., Vančo J., Hošek J., Trávníček Z., Vliv složení a struktury komplexů zlata na jejich protizánětlivou aktivitu (**přednáška**), *Seminár pokroky v anorganické chémii*, Modra-Piesok, Slovensko, 18.-21. června 2012, IX. Zborník príspevkov, ISBN 978-80-223-3258-3.
- Štarha P., **Šilha T.**, Vančo J., Suchý P., Trávníček Z., In vivo antiedematous activity of the gold complexes involving N-donor heterocyclic ligands (**poster**), *15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC 15)*, Vancouver, Kanada, 7.-12. srpna 2011.
- **Šilha T.**, Mikulík J., Trávníček Z., Syntéza a studium komplexních sloučenin stříbra s deriváty aromatických cytokininů (**poster**), *60. Jubilejní sjezd asociací českých chemických a slovenských chemických společností*, 1.-4. září 2008, Olomouc. Chem. Listy 102, 667-689 (2008).

Zahraniční stáž:

- květen – srpen 2013, Košice, Slovensko, skupina Prof. Juraje Černáka, Ústav chemických vied, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach. Téma: Příprava a studium magneticky zajímavých komplexů mědi s vybranými N-donorovými ligandy.

Ocenění:

- **Šilha T.**, Nemeč I., Herchel R., Šindelář Z., Trávníček Z., Syntéza, charakterizace a studium magneto-strukturních korelací trojjaderných kyanidokomplexů a thiokyanátokomplexů vybraných přechodných kovů (**poster**) 62. *Sjezd asociací českých chemických a slovenských chemických společností*, Vysoké Tatry, Slovensko, 5.-9. září (1. místo o soutěž nejlepšího posteru konference v kategorii Anorganická chemie), 2011.

Vedlejší aktivity doktorského studia:

Měření chemické analýzy prvků (C, H, N, S) na přístroji ThermoScientific Flash 2000 Analyzátor. Dále pak za přípravu vzorků na magnetochemické měření na přístroji SQUID magnetometer model XL-7 od firmy Quantum Design.

Zapojení do projektů:

- **Spoluřešitel projektu** FRVŠ 3051/2011 *Inovace výuky předmětu Metody studia anorganických látek – Spektrální metody*, jehož jedním z výstupů bylo i sepsání učebního textu:
 - Novotná R., **Šilha T.**, Trávníček Z., *Spektrální metody studia chemických látek* (2011), http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf.
- EU EFPRR OP VaVpI, CZ.1.05/2.1.00/03.0058 *Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů*, Výzkumný program 3: *Biologicky aktivní sloučeniny a molekulární magnety na bázi komplexů přechodných kovů v interakci s nanokrystalickými magnetickými nosiči*, 1. 10. 2010 – 30. 9. 2014, **člen řešitelského kolektivu**
- GAČR, P207/11/0841 *Funkcionalizované magnetické nosiče na bázi nanočástic oxidů železa s navázanými biologicky aktivními nebo magneticky zajímavými sloučeninami*, 1. 1. 2011 – 31. 12. 2014, **člen řešitelského kolektivu**
- Projekty Studentské grantové soutěže na UP, **člen řešitelského kolektivu**:
 - PrF_2010_018, *Syntéza, charakteristika a studium aplikačních možností komplexních sloučenin některých přechodných kovů*, 1. 1. 2010 – 31. 12. 2010
 - PrF_2011_014, *Biologicky aktivní a magneticky zajímavé komplexy vybraných přechodných kovů*, 1. 1. 2011 – 31. 12. 2011
 - PrF_2012_009, *Komplexy přechodných kovů s aplikačním potenciálem*, 1. 3. 2012 – 28. 2. 2013
 - PrF_2013_015, *Studium koordinačních sloučenin s medicínálně využitelnými a magneticky zajímavými vlastnostmi*, 1. 3. 2013 – 28. 2. 2014

12. PŘÍLOHY

Příloha 1:

Šilha T., Nemeč I., Herchel R., Trávníček Z., Structural and magnetic characterizations of the first manganese(III) Schiff base complexes involving hexathiocyanidoplatinate(IV) bridges, *CrystEngComm* 15 (2013) 5351-5358. DOI: 10.1039/C3CE40524A, IF₂₀₁₂ = 3,879.

Příloha 2:

Nemeč I., Šilha T., Herchel R., Trávníček Z., Investigation of magnetic exchange pathways in heterotrinnuclear manganese(III) Schiff base complexes involving tetrathiocyanidoplatinate(II) bridge, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 5781-5789, DOI: 10.1002/ejic.20130103, IF₂₀₁₂ = 3,120.

Příloha 3:

Nemeč I., Herchel R., Šilha T., Trávníček Z., Elucidation of magnetic exchange and anisotropy in trinuclear salen-like iron(III) and manganese(III) nitroprusside-bridged complexes: toward better understanding of magnetic exchange mediated by hydrogen bonds, *CrystEngComm*, rukopis odeslaný do redakce časopisu (březen 2014).