



Katedra
**anorganické
chemie**



**Přírodovědecká
fakulta**

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

**Experimentální a teoretické studium magnetické výměnné
interakce a anizotropie v jednojaderných a polyjaderných
koordinačních sloučeninách přechodných kovů**

*Experimental and theoretical study of magnetic exchange interactions and
anisotropy in mononuclear and polynuclear coordination compounds of
transition metals.*

Mgr. Kamil Kotrle

Studijní obor: Anorganická chemie

Školitel: doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.

Olomouc 2023

Uchazeč:

Mgr. Kamil Kotrle

Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Palackého v Olomouci

Školitel:

doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.

Katedra anorganické chemie
Přírodovědecká fakulta
Univerzita Palackého v Olomouci

Oponenti:

prof. RNDr. Ján Titiš, Ph.D.

Katedra chémie
Fakulta prírodných vied
Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave

doc. Ing. Ján Pavlik, Ph.D.

Oddelenie anorganickej chémie
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Slovenská technická univerzita v Bratislave

Disertační práce byla vypracována v rámci doktorského studia na Katedře anorganické chemie v letech 2018-2023.

Obhajoba disertační práce se koná dne před komisí obhajoby disertačních prací v oboru Anorganická chemie na Katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

prof. RNDr. Pavel Kopel, Ph.D.
předseda komise

Obsah

1.	Abstract	4
2.	Seznam publikovaných prací	5
3.	Úvod a cíle práce	7
4.	Teoretický úvod	8
5.	Výsledky a diskuse	9
	5.1 Teoretická studie anorganických sendvičových komplexů dysprosia jako analogů cyklopentadienylových komplexů	9
	5.2 Teoretická studie sendvičových komplexů dysprosia s alkylovými spojkami jako analogů dysprosocenia	11
	5.3 Výměnné interakce a magnetická anizotropie v komplexech V(IV)-Ln(III) s Schiffovou bází typu salenu jako ligandem	13
	5.4 Série komplexů kobaltu ve tvaru trigonálního prizmatu	15
	5.4 Studium magnetických vlastností komplexu {Ni4Dy3}	17
	5.5 Série komplexů [NiLn(L) ₂ (NO ₃) ₃] s ligandem typu Schiffovy báze	19
6.	Závěr	21
7.	Literatura	23

1. Abstract

The central theme of this dissertation thesis is single-molecule magnetism, an effect that induces the slow relaxation of molecules. This phenomenon is not rooted in magnetic exchange interactions but rather in a molecular property known as magnetic anisotropy. The primary focus of the field of single-molecular magnetism is to retain this ability at elevated temperatures. Various approaches have been employed to develop new single-molecule magnets and gain further insights into their properties and behaviour in order to create ones that are more efficient.

A significant portion of the dissertation is devoted to the theoretical investigation of dysprosium double-decker complexes, emphasizing their energetic structure and vibrational properties. The examination includes the quantification of spin-phonon coupling. Two series of complexes were studied: the first involving inorganic analogues of cyclopentadienyl, and the second incorporating cyclopentadienyl ligands connected with butylene linkers. In both series, the objective was to identify crucial vibrations that facilitate the transfer of energy for magnetization relaxation. The findings highlight the possibilities for improving single-molecule magnets through structural modifications.

Another segment focuses on exploring magnetic exchange interactions in 3d-4f systems and demonstrating how these interactions influence magnetic anisotropy. The investigation assesses whether controlling the exchange interactions in salen-type ligand 3d-4f systems can lead to the development of better single-molecule magnets. Our contribution to the field involves the synthesis and characterization of a series of V(IV)-Ln(III) complexes, scrutinized through both theoretical and experimental methods.

Part of this dissertation thesis is dedicated to manipulating the coordination environment geometry of Co(II), targeting the preparation of a trigonal prismatic shape. A series of complexes with this shape was synthesized, revealing intriguing magnetic properties. Notably, one complex exhibited single-molecule magnet behavior even in a zero magnetic field.

The thesis also encompasses collaborations on theoretical characterizations in two articles related to 3d-4f systems. The first article discusses a large Ni_4Dy_3 cluster, while the second focuses on a series of Ni-Ln complexes with Schiff base ligands.

2. Seznam publikovaných prací

Publikace v odborných časopisech:

- 1 **Kotrlé, K.**; Herchel, R. Are Inorganic Single-Molecule Magnets a Possibility? A Theoretical Insight into Dysprosium Double-Deckers with Inorganic Ring Systems. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (20), 14046–14057. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02039>. Článek je citován v 19 publikacích (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).
- 2 **Kotrlé, K.**; Atanasov, M.; Neese, F.; Herchel, R. Theoretical Magnetic Relaxation and Spin–Phonon Coupling Study in a Series of Molecular Engineering Designed Bridged Dysprosocenium Analogues. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (42), 17499–17509. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02916>. Článek dosud nebyl citován (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).
- 3 **Kotrlé, K.**; Nemec, I.; Moncol, J.; Čížmár, E.; Herchel, R. 3d–4f Magnetic Exchange Interactions and Anisotropy in a Series of Heterobimetallic Vanadium(IV)–Lanthanide(III) Schiff Base Complexes. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (39), 13883–13893. <https://doi.org/10.1039/D1DT01944A>. Článek je citován v 6 publikacích (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).
- 4 **Kotrlé, K.**; Nemec, I.; Antal, P.; Petrželová, K.; Čížmár, E.; Herchel, R. 2-Formylphenoxyacetic Acid Schiff Bases: A Promising Ligand Scaffold for Readily Available Trigonal Prismatic Co(II) Single-Ion Magnets. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10* (24), 7319–7332. <https://doi.org/10.1039/D3QI01691A>. Článek dosud nebyl citován (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).
- 5 Bhanja, A.; Smythe, L.; **Kotrlé, K.**; Ortu, F.; Herchel, R.; Murrie, M.; Ray, D. Synthesis of Heptanuclear Ni₄Dy₃ Coordination Aggregate Using Tridentate Ligand: X-Ray Structure, Magnetism and Theoretical Studies. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *526*, 120524. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120524>. Článek dosud nebyl citován (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).
- 6 Dutta, B.; Guizouarn, T.; Pointillart, F.; **Kotrlé, K.**; Herchel, R.; Ray, D. Lanthanoid Coordination Prompts Unusually Distorted Pseudo-Octahedral Ni^{II} Coordination in Heterodinuclear Ni–Ln Complexes: Synthesis, Structure and Understanding of Magnetic Behaviour through Experiment and Computation. *Dalton Trans.* **2023**, *52* (30), 10402–

10414. <https://doi.org/10.1039/D3DT01387A>. Článek je citován v 1 publikaci (Web of Science, ke dni 29. 11. 2023).

Příspěvky na konferencích:

1. **Kotrlé, K.**; Herchel, R. Theoretical Insight Into Single-Molecule Magnets With Inorganic Rings. In: Luptáková, I. D.; Beňo, M. The 7th International Scientific Conference Applied Natural Sciences 2019 Book of Abstracts. University of SS. Cyril and Methodius in Trnava. 1st edition, 2019, 113. ISBN: 978-80-572-0011-6
2. **Kotrlé, K.**; Herchel, R.; Atanasov, M. Theoretical Predictions of single-molecule magnetism in rigid lanthanide organometallics. (poster) The Joint European Magnetic Symposia 2020.
3. **Kotrlé, K.**; Nemec, I.; Moncol, J.; Čížmár, E.; Herchel, R. Exchange interactions and anisotropy in V(IV)-Ln(III) complexes (poster), ECMM 2022 - 8th European Conference on Molecular Magnetism
4. **Kotrlé, K.**; Nemec, I.; Čížmár, I.; Antal, P.; Herchel, R. Kobaltnaté komplexy ve tvaru trigonální prizmy: Cesta k lepší magnetické anizotropii? In: Vyskočil, V. Czech Chemical Society Symposiums Series 20 (4), 74. sjezd českých a slovenských chemických společností, 2022, 211, ISSN 2336-7202
5. **Kotrlé, K.**; Nemec, I.; Herchel, R. Studium magnetických výměnných interakcí a anizotropie u heterobimetalických komplexů lanthanoidů. In: Pinkas, J. Czech Chemical Society Symposiums Series 21 (3), 4. konference Pokroky anorganické chemie PANCH 2023, 141, ISSN 2336-7210

3. Úvod a cíle práce

Tato disertační práce je věnována tématice jedno-molekulového magnetismu, tedy jevu, kdy molekuly vykazují schopnost pomalé magnetické relaxace. Technologické možnosti, které by lidstvu dalo ovládnutí tohoto jevu, jsou velké. Dalo by se očekávat velké zlepšení kapacity magnetických paměťových médií, další možnosti miniaturizace elektroniky nebo například i rozvoj v oblasti spintroniky a kvantových počítačů.

Celkovým jednotícím tématem disertační práce je výzkum možností, jak lze zlepšit jedno-molekulové magnety pomocí manipulace jejich struktury. Tento problém řeší z mnoha pohledů, v práci je zahrnuta syntetická práce v laboratoři, provádění experimentů pomocí fyzikálně-chemických technik a jejich následné vyhodnocování a také výpočetní a teoretické studium připravených nebo i designovaných molekul. Podobně je z mnoha úhlů pohlíženo i na možnosti, jakými je možné vlastnosti studovaných látek ovlivňovat, zkoumán byl systematický vliv strukturních modifikací, záměny donorových atomů nebo změny funkčních skupin s cílem ovlivňovat deformaci výsledného komplexu nebo sledovat vliv magnetických výměnných interakcí na vlastnosti látek.

Cílem této práce bylo rozšířit poznatky o vztahu struktury a magnetických vlastností a připravit nebo případně ukázat cestu k potenciálně lepším jedno-molekulovým magnetům, co se týče jejich energetických bariér, blokovacích teplot nebo relaxačních časů. Konkrétně je práce zaměřená na jedno-molekulové magnety z oblasti jednojaderných 3d a 4f a vícejaderných 3d-4f komplexů, zejména na komplexy obsahující kobalt, dysprosium, terbium a erbium jako paramagnetická centra s významnou magnetickou anizotropií. Teoretická část práce si tedy klade za cíl představit a popsat základy jedno-molekulového magnetismu a metod jeho studia v rozsahu, který odpovídá zaměření a obsahu tematiky prováděného výzkumu. Provedená literární rešerše se zaměřila na porovnání již známých systémů příbuzných těm, které byly v disertační práci studovány. Praktická část práce shrnuje nově dosažené poznatky. Formou komentáře jsou stručně představeny výsledky dosažené při řešení tématu, které byly publikovány v impaktovaných odborných časopisech. Jednotlivé časopisecké publikace jsou následně uvedeny v kompletní podobě jako přílohy k disertační práci.

4. Teoretický úvod

Jedno-molekulový magnetismus je jev, který byl poprvé pozorován v roce 1991 u komplexu $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4)] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, označovaného zkratkou *Mn12ac*.¹ U tohoto komplexu byly při měření magnetické susceptibility ve střídavém poli pozorovány vlastnosti, jako pomalá relaxace magnetizace a magnetická hystereze, které jsou obvykle typické pro makroskopické magnetické materiály. Komplex *Mn12ac* se ukázal jako mimořádný právě tím, že tyto vlastnosti mají čistě molekulový původ a nejsou důsledkem kooperativních jevů paramagnetických center.²

Jako základní parametry, pomocí kterých lze jedno-molekulové magnety charakterizovat, se běžně uvádí anizotropní energetická bariéra (U_{eff}), což je energie, nutná k tomu, aby systém změnil orientaci magnetického momentu, což odpovídá přechodu z magnetického stavu $M_S = +S$ do stavu $M_S = -S$, nebo naopak. Další významnou charakteristikou je pak blokovací teplota (T_B), která má několik možností definice, ale u jedno-molekulových magnetů je blokovací teplota nejčastěji definována jako teplota, při které je relaxační čas systému rovný 100 s.³

Získávání nových poznatků při výzkumu jedno-molekulových magnetů je jednak realizováno pomocí popisu vlastností nově připravených systémů. Neméně důležité je ovšem také teoretické studium relaxačních dějů, které nám umožňuje odpovědět na otázky, jestli lze najít ještě výhodnější molekulové struktury nebo jak přesně spolu souvisí blokovací teplota a energetická bariéra.

Při studiu magnetické relaxace je pozornost věnována zejména čtyřem základním relaxačním dějům, kterými jsou kvantové tunelování magnetizace, přímý relaxační proces a Ramanův a Orbachův děj. Tyto děje probíhají kompetitivně a příprava nových komplexů je zaměřená zejména na dosažení maximálních možných blokovacích teplot pomocí designu molekul s potlačováním jevů, které způsobují relaxaci magnetizace na nízkých teplotách.⁴

Všechny základní relaxační mechanismy kromě kvantového tunelování magnetizace pak vyžadují přenos energie, který je v pevných látkách realizován pomocí takzvaných fononů, což jsou vibrace krystalové mřížky, kterým je pro přenos energie mezi atomy přiřazena fiktivní pseudočástice. Existují dva druhy vibrací mřížky, kterým se říká akustické a optické fonony.

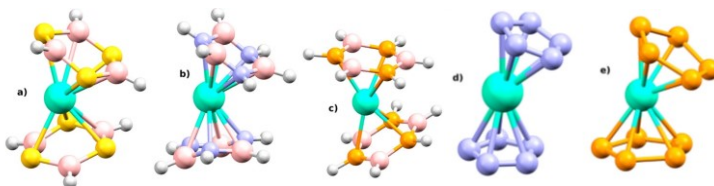
První vibrují pomocí zkracování a prodlužování vzdáleností mezi molekulami, a tím připomínají zvukové vlny. Optické fonony jsou podobné molekulovým vibracím, které se šíří skrz celý krystal. Ovšem ne každá vibrace interaguje s magnetickým momentem stejně. Relaxace magnetizace je často spojena s populací konkrétní vibrace. Pro popis této interakce byla zavedena veličina, označovaná jako „spin-phonon coupling“, která popisuje propojení mezi spinem a fonony.⁵

V nedávné době se objevily i přístupy, které jdou ještě o krok dále, a pokouší se dosáhnout kompletní teoretické předpovědi pro relaxační čas u všech relaxačních procesů, pro kterou by právě spin-fononová interakce měla být klíčovým parametrem. Pokud víme, jak daná vibrace ovlivňuje magnetickou relaxaci, je možné následně z její populovanosti při dané teplotě a hustotě stavů, které budou v rezonanci s energií přechodu mezi energetickými hladinami spin-orbitální interakce předpovědět relaxační čas pro všechny děje, při kterých dochází k přenosu energie pomocí fononů.⁶

5. Výsledky a diskuse

5.1 Teoretická studie anorganických sendvičových komplexů dysprosia jako analogů cyklopentadienylových komplexů

V rámci této části práce byly pomocí teoretických metod studovány vlastnosti 5 komplexů dysprosia ($[\text{Dy}(\text{N}_5)_2]^+$, $[\text{Dy}(\text{P}_5)_2]^+$, $[\text{Dy}(\text{B}_3\text{N}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Dy}(\text{B}_3\text{P}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Dy}(\text{B}_3\text{S}_3)_2]^{3+}$). Studie byla zaměřena na jejich elektronovou strukturu a na magnetickou anizotropii, a to jak z pohledu statického, tak z hlediska dynamických vlastností, které se týkají interakce molekulových vibrací s magnetickými vlastnostmi (spin-fononová interakce). Cílem pak bylo na základě této analýzy evaluovat potenciální využitelnost těchto komplexů jako jedno-molekulových magnetů. Zaměřili jsme se také na vliv substituce uhlíkových atomů v organometalických komplexech dysprosia na magnetické vlastnosti látek, zejména spin-fononovou interakci, s cílem případně určit, zda by tato substituce mohla být potenciálně využitelný směr pro design jedno-molekulových magnetů.

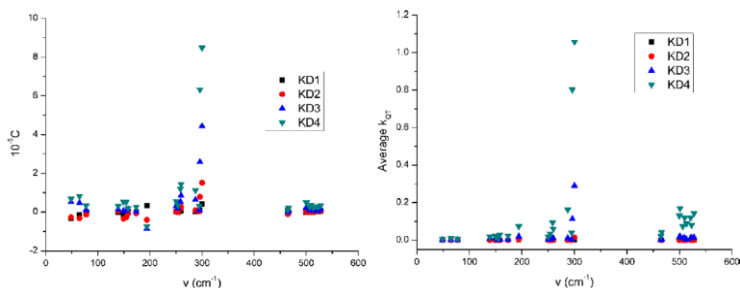


Obrázek 1: Optimalizované struktury komplexů $[Dy(B_3S_3)_2]^{3+}$, $[Dy(B_3N_3)_2]^{3+}$, $[Dy(B_3P_3)_2]^{3+}$, $[Dy(N_5)_2]^+$, $[Dy(P_5)_2]^+$.

Struktury výše uvedených komplexů (Obrázek 1) byly optimalizovány pomocí DFT metody, na jejímž základě byly vypočítány také frekvence molekulových vibrací a vyhodnocena aromaticita studovaných komplexů. Optimalizované geometrie komplexů byly porovnány se známými analogy obsahujícími ligandy na bázi cyklopentadienyly, kde bylo zjištěno, že je u námi studovaných anorganických derivátů úhel mezi ligandy a kovem více deformovaný, což je pravděpodobně způsobeno absencí sterické zábrany, která je přítomná u komplexů s alkylovanými cyklopentadienylovými ligandy.

Dále byly provedeny výpočty CASSCF/NEVPT2 a CASSCF/DCD-CAS(2) s cílem zjistit štěpení energetických hladin Kramersových dubletů a odhadnout na základě těchto parametrů velikost energetické bariéry U_{eff} . Z porovnání jednotlivých komplexů vyplývá, že nejnižší energetické bariéry lze očekávat pro $[Dy(B_3P_3)_2]^{3+}$ (734 K) a $[Dy(B_3S_3)_2]^{3+}$ (650 K), následují $[Dy(B_3N_3)_2]^{3+}$ (1009 K), $[Dy(P_5)_2]^+$ (1127 K) a největší potenciál, co se týče energetického štěpení, má komplex $[Dy(N_5)_2]^+$ (1475 K). Z tohoto pořadí je patrný trend, kde je velikost štěpení a odhadovaná velikost U_{eff} úměrná elektronegativitě ligandů. Tyto hodnoty jsou sice nižší, než u nejlepších známých jedno-molekulových magnetů, avšak i tak by byl alespoň komplex $[Dy(N_5)_2]^+$ zajímavou možností, jak připravit potenciálně velmi dobrý jedno-molekulový magnet.

Mimo statických vlastností byly v této práci zkoumány i dynamické vlastnosti elektronové struktury a magnetické anizotropie, tedy interakce s fonony reprezentovanými molekulovými vibracemi (spin-fononová interakce). Pro ten byly zvoleny dvě varianty výpočtu, pomocí derivace g_z nebo maticových elementů magnetických momentů z programu Single_aniso (k_{QT}), podle deformace způsobené vibračními módy (Obrázek 2).



Obrázek 2: Analýza spin-fononové interakce na základě g_z (vlevo) a maticových prvků magnetického momentu (vpravo) pro $[\text{Dy}(\text{P}_5)_2]^+$

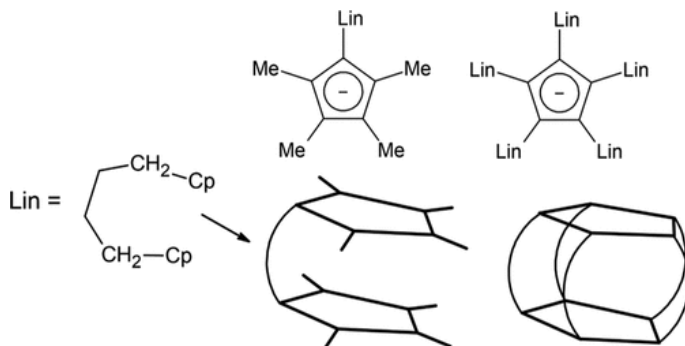
Tato analýza umožňuje určit aktivní vibrace, jejichž deformace koordinačního okolí centrálního atomu nejvíce narušuje magnetickou anizotropii, a tím pádem usnadňuje magnetickou relaxaci. U obou studovaných metod byla často nalezena poměrně dobrá shoda, stejně jako vyobrazení vybraných nejvíce aktivních vibrací. Co se týče porovnání všech studovaných komplexů na základě velikosti koeficientů, ukazují se jako nejvýhodnější opět komplexy $[\text{Dy}(\text{N}_5)_2]^+$, případně $[\text{Dy}(\text{P}_5)_2]^+$.

5.2 Teoretická studie sendvičových komplexů dysprosia s alkylovými spojkami jako analogů dysprosocenia

Tato práce navazuje na závěry zpracované v předchozí kapitole. Na rozdíl od anorganických ligandů byly v této práci zvoleny ligandy typu cyklopentadienyly, které jsou používány i u reálných komplexů tohoto typu. Byly tedy studovány komplexy s cyklopentadienylovými kruhy propojenými pomocí butylenových spojovacích článků, které byly k těmto ligandům připojeny v různých počtech (**1-5**, komplexy jsou označeny podle jejich počtu) a různých polohách (komplexy **2a** a **2b** – 1,2 a 1,3 izomery, a komplexy **3a** a **3b** – 1,2,3 a 1,2,4 izomery) (Obrázek 3). Cílem této práce bylo optimalizovat struktury těchto komplexů a následně analyzovat jejich magnetickou anizotropii prostřednictvím teoretických metod studujících štěpení energetických hladin. Dále pak byly studovány také interakce těchto systémů s molekulovými vibracemi se snahou kvantifikovat spin-fononovou interakci.

Geometrie studovaných komplexů byly optimalizovány pomocí metody DFT včetně následné analýzy vibračních frekvencí a rigidity. Geometrie byly

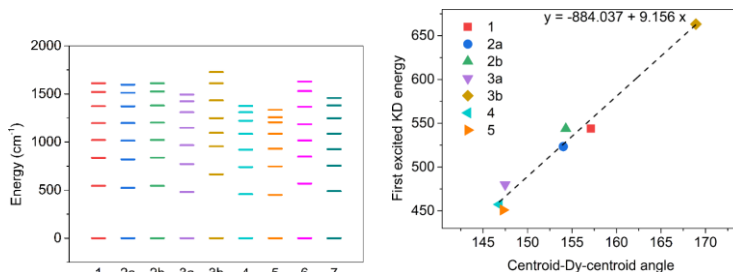
porovnány se známými komplexy dysprosia s ligandy typu cyklopentadienyly, kde bylo zjištěno, že u komplexů s velkým počtem spojek dochází k mírnému zkracování vazebných délek. Analýza rigidity naznačuje, že na základě některých kritérií rigidita narůstá s přibývajícím počtem spojek.



Obrázek 3: Schématické zobrazení studovaných komplexů **1** a **5**

V další fázi byla studována struktura energetických hladin u studovaných komplexů pomocí metody CASSCF. Pomocí této metody byl zjištěn rozsah energetického štěpení Kramersových dubletů, kde bylo zjištěno, že štěpení je největší u látky **3b**, která je srovnatelná a potenciálně i lepší, než porovnávané známé komplexy $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{iPr5}})(\text{Cp}^{\text{Me5}})]^+$ (**6**) a $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{tBu3}})_2]^+$ (**7**).⁷ Tato vlastnost byla dále porovnána s velikostí úhlu mezi centroidy a centrálním atomem, kde byla nalezena zřejmá korelace mezi velikostí úhlu a štěpením mezi základním a prvním excitovaným Kramersovým dubletem.

Následně byla z CASSCF dat získána velikost energetické bariéry U_{eff} . Nejlepším komplexem ze série by měl být komplex **3b**, zřejmě kvůli jeho struktuře, která je více lineární, než u ostatních komplexů, a lze čekat, že by mohl dosahovat podobných vlastností jako nejlepší známé jedno-molekulové magnety obsahující cyklopentadienylové ligandy (Obrázek 4).



Obrázek 4: Energie Kramersových dubletů (vlevo) a korelace energie prvního excitovaného dubletu s úhlem mezi centrálním atomem a středy ligandů (vpravo) pro komplexy **1-7**

Jako další rozšíření možností, jak studovat vlastnosti těchto látek, byl studován vliv molekulových vibrací na magnetickou anizotropii připravených látek. Pro tyto účely byla v této práci vyvinuta nová metoda, která spoléhá na výpočet energetické bariéry U_{eff} pro struktury deformované molekulovými vibracemi. Výhodou nové metody je, že používá veličinu přímo spjatou s relaxací magnetizace a započítává do vlivu vibrací jak změny energetických hladin, tak i přechodové magnetické momenty mezi hladinami úměrné rychlosti tunelování mezi dublety.

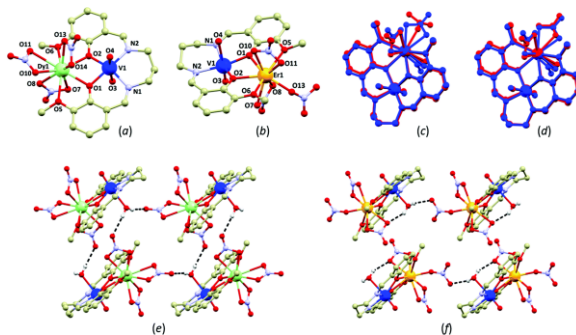
Pomocí této metody je možné určit signifikantní molekulové vibrace, které budou zodpovědné za přenos energie při magnetické relaxaci. Důležitým parametrem je pak kromě velikosti spin-fononové interakce také jejich energetická dostupnost, která je nejvýhodnější u komplexů **1** a **5**, kde jsou první vibrace energeticky výše než u ostatních komplexů. Dalším důležitým faktorem je pak překryv vibrací s energiemi přechodů mezi Kramersovými dublety. Tento překryv je malý zejména u komplexu **3b**, který má energie Kramersových dubletů výše než ostatní studované komplexy.

5.3 Výměnné interakce a magnetická anizotropie v komplexech V(IV)-Ln(III) s Schiffovou bází typu salenu jako ligandem

Tato část práce je věnovaná přípravě a charakterizaci série dimerních komplexů vanadydu s lanthanoidy (Gd (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**), Er (**4**)). V systémech obsahujících tyto kovy byly pomocí experimentálních a teoretických metod studovány jejich magnetické vlastnosti se zaměřením na magnetické výměnné interakce a vlastnosti jedno-molekulových magnetů. Existuje poměrně velké množství podobných systémů obsahujících Cu(II), avšak

komplexy vanadu jsou v této oblasti poměrně málo prozkoumané, a cílem této práce bylo tak tuto oblast výzkumu rozvinout.

Syntéza byla provedena v několika krocích. Nejprve byl připraven volný ligand (L) Schiffovou kondenzací *o*-vanilinu a propylendiaminu. Z tohoto prekursoru byl následně reakcí s $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ připraven komplex $[\text{VO}(\text{L})]$, který však nebyl izolován a byl rovnou použit do reakce s příslušným dusičnanem lanthanoidu. Molekulové struktury připravených látek byly vyřešeny pomocí monokrystalové rentgenové strukturní analýzy. Z této analýzy bylo zjištěno, že složení komplexů je $[\text{Ln}(\text{VO})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ (Dále uvedeno jako zkratky **1-4**). Komplexy **1-3** se ukázaly být izostrukturní s koordinačním číslem lanthanoidu 10, zatímco komplex **4** se liší ve způsobu vázání nitrato-ligandů k erbiu a jeho koordinační číslo je pouze 9 (Obrázek 5).



Obrázek 5: Zobrazení molekulových struktur komplexů **1-3** (a) a **4** (b), Překryv struktur **3** s oběma variantami uspořádání ve struktuře **4** (c a d), a zobrazení mezimolekulových vodíkových vazeb u struktur **3** (e) a **4** (f)

Následně byla provedena magnetická měření, v první řadě byla pozornost věnována DC magnetickým měřením, která byla využita pro analýzu magnetických výměnných interakcí. Bylo zjištěno, že komplex **2** vykazuje přítomnost feromagnetické výměny. Z analýzy dat pomocí spinového hamiltoniánu bylo zjištěno, že v ostatních komplexech je pravděpodobná přítomnost antiferomagnetických výměn. Pro komplexy **2-4** byla při této analýze využita nově vyvinutá metoda.

Dále byly tyto komplexy studovány pomocí AC magnetických měření, která dokáží prokázat přítomnost pomalé relaxace magnetizace jako nenulový signál mimofázové složky magnetické susceptibility χ'' . Tento signál byl

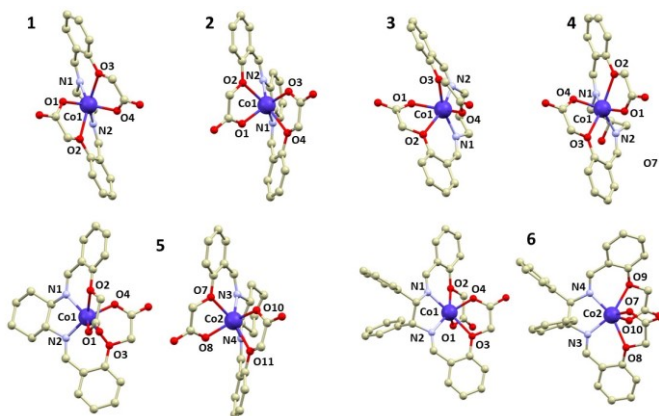
zjištěn u komplexů **3** a **4** při měření ve stálém magnetickém poli $B = 0.4$ (3) a 0.3 (4) T. Bohužel u těchto komplexů nebylo možné dále vyhodnotit parametry magnetické relaxace pravděpodobně kvůli překryvu několika relaxačních dějů. I přes komplikovaný profil relaxace lze tyto komplexy zařadit mezi jedno-molekulové magnety, a jedná se o první komplexy V(IV) – Ln(III), které tento jev vykazují.

Dále byly komplexy prostudovány pomocí teoretických výpočtů zaměřených na studium jejich magnetické anizotropie a magnetických výměn pomocí metod CASSCF a BS-DFT. Bylo zjištěno, že komplexy vykazují kvantové tunelování magnetizace v základním stavu, což vysvětluje chování komplexů jako polem-indukovaných magnetů, a u komplexu **4** je podle výpočtů silná pravděpodobnost přechodu do stavu s opačným směrem magnetizace, což vysvětluje, proč u něj nebyly zjištěny vlastnosti jedno-molekulových magnetů. Mimo to byly navzájem porovnány výsledky různých metod výpočtu magnetických výměnných interakcí.

5.4 Série komplexů kobaltu ve tvaru trigonálního prizmatu

Dále byla připravena série kobaltnatých komplexů jako jedno-molekulových magnetů s ligandem typu Schiffovy báze. Tyto komplexy mají tvar blízký trigonálnímu prizmatu, které je blízké D_{3h} symetrii, od které je očekávatelná silná anizotropie a vysoké a záporné hodnoty D parametru štěpení v nulovém magnetickém poli. Studováno bylo 6 komplexů s různými Schiffovými bázemi jako ligandy. Cílem bylo měnit strukturu ligandu pomocí záměny aminové části a sledovat vliv této substituce na strukturu a magnetické vlastnosti komplexu, které by teoreticky mohly vést k magneto-strukturním korelacím.

Syntéza byla provedena *in situ* smícháním kyseliny 2-formylfenoxyoctové a octanu kobaltnatého a k této směsi byl přidán příslušný amin (1,2-ethylendiamin pro **1**, 1,2-fenylendiamin pro **2**, 1,2-propylendiamin pro **3**, 2-hydroxy-1,2-propylendiamin pro **4**, 1,2-cyklohexylendiamin pro **5** a 1,2-difenyl-1,2-ethylendiamin pro **6**).



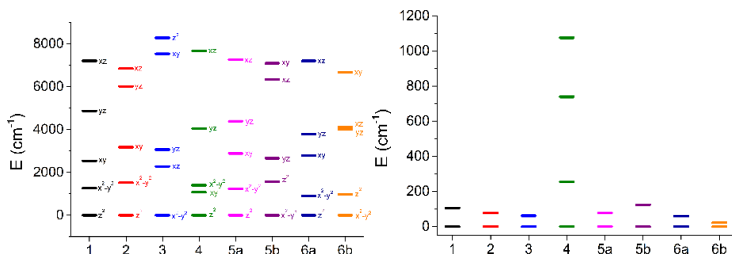
Obrázek 6: Molekulové struktury komplexů 1-6

Připravené komplexy byly charakterizovány pomocí CHNS elementární analýzy, FTIR spektroskopie, rentgenové práškové difrakce, a rentgenové monokrystalové strukturní analýzy (Obrázek 6). Všechny studované látky tvoří komplexy se složením $[\text{CoL}]$, u komplexů **5** a **6** se v základní buňce objevují dvě symetricky neekvivalentní molekuly. Z výsledků bylo zjištěno, že všechny komplexy mají tvar trigonálního prismatu, jediná výjimka je komplex **3**, který je na pomezí mezi tvary oktaedru a trigonálního prismatu.

Magnetická měření byla provedena pro komplexy **1-3** a **5-6**. Byla provedena měření závislosti magnetizace na teplotě a magnetickém poli a dále také měření susceptibility ve střídavém magnetickém poli, aby byla v připravených komplexech potvrzena přítomnost pomalé relaxace magnetizace. Naměřené výsledky byly porovnány se simulovanými křivkami. V tomto směru se ukázaly jako nejlepší komplexy **1** a **3**, které mají oba parametr D blízký -30 cm^{-1} .

U AC měření byla zjištěna přítomnost pomalé relaxace při měřeních ve stálém poli. Měření byla následně vyhodnocena pro všechny komplexy kromě **6**, kde sice signál mimofázové složky susceptibility byl přítomný, ale jen v nízkém rozsahu teplot, který neumožňoval vyhodnocení. Kromě těchto měření bylo provedeno měření komplexu **12n** s magneticky ředěným vzorkem odvozeným od vzorku **1**, který obsahuje zhruba 3% Co (II) a 97% Zn(II). Studium tohoto vzorku ukázalo, že tento komplex může relaxovat i v nulovém magnetickém poli.

Kromě magnetometrických metod byly závěry ověřeny také s využitím EPR spektroskopie. Tato metoda umožnila ověřit velikosti g -faktorů, a také znaménka D parametru. Toto znaménko a stejně tak poměr parametrů E/D vychází v poměrně dobré shodě s magnetometrickými měřeními. Podobně, analýza g -faktorů ukazuje na pravděpodobnou přítomnost silné axiální anizotropie ve studovaných komplexech mimo 6.



Obrázek 7: *Ab initio* vypočítané štěpení d-orbitalů (vlevo) a štěpení Kramersových dubletů (vpravo) pro komplexy 1-6.

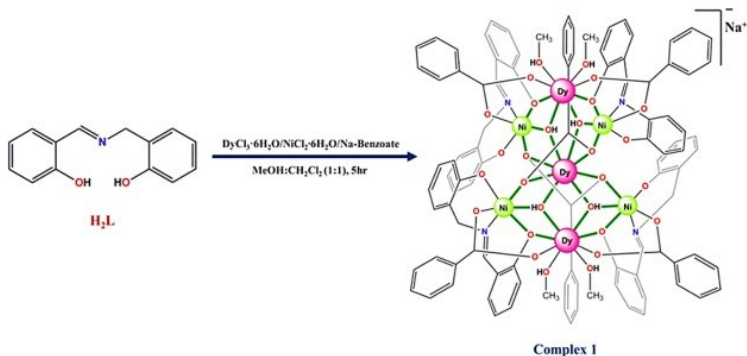
Mimo tyto metody byly provedeny teoretické výpočty, mající za cíl spolehlivěji vysvětlit vlastnosti připravených látek. Pomocí metody CASSCF/NEVPT2 byla analyzována elektronová struktura připravených komplexů a také bylo pomocí modulu AILFT studováno štěpení d-orbitalů v ligandovém poli (Obrázek 7). Navíc byl využit také software Single_aniso k detailnějšímu zkoumání energetické bariéry U_{eff} a ke kvantifikaci přechodových momentů mezi hladinami Kramersových dubletů. V tomto smyslu se u většiny komplexů ukázalo, že je u nich očekávatelné nezanedbatelné kvantové tunelování magnetizace v základním stavu, což vysvětluje nepřítomnost pomalé relaxace v experimentech bez použití vnějšího magnetického pole.

5.4 Studium magnetických vlastností komplexu $\{\text{Ni}_4\text{Dy}_3\}$

Tato část práce byla zaměřena na teoretickou charakterizaci komplexu $\{\text{Ni}_4\text{Dy}_3\}$, který byl připraven a charakterizován pomocí experimentálních metod spoluautory. Jedná se o poměrně velký sedmijaderný systém, který je navíc poměrně málo symetrický, což je poměrně limitující při studiu jeho vlastností.

Komplex obsahuje ligand H_2L typu Schiffovy báze, který byl připraven reakcí salicylaldehydu a salicylaminu, celý komplex $\{\text{Ni}_4\text{Dy}_3\}$ byl pak připraven *in situ*

reakcí ligandu H_2L s dusičnanem dysprositým, chloridem nikelnatým, benzoanem sodným a triethylaminem.



Obrázek 8: Schéma syntézy komplexu Ni_4Dy_3 .

Komplex se složením $Na[Ni_4Dy_3(L)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_{1,1,3,3}-PhCO_2)_2(\mu_{1,3}-PhCO_2)_4(CH_3OH)_4]$ je tvořen dvěma jednotkami typu dikubanu $\{Ni_2Dy_2\}$, které jsou propojeny společným vrcholem, který je tvořen jedním z atomů $Dy(III)$, a dohromady tvoří tvar „motýlka“. Tyto jednotky jsou můstkovány pomocí karboxylových skupin, hydroxidových skupin, a také fenolických kyslíků z ligandů L^{2-} (Obrázek 8). Ačkoli se komplex zdá být symetrický podle centra inverze, a je tomu skutečně poměrně blízko, není to zcela přesné, neboť jsou obě dikubanové jednotky jinak deformované, což se projevuje zejména například na geometrii atomů $Dy(III)$. Koordinační číslo je u všech atomů dysprosia 8.

Magnetická měření AC susceptibility ukázala, že v tomto komplexu není přítomná pomalá relaxace magnetizace ani v přítomnosti vnějšího magnetického pole, a komplex tedy nepatří mezi jedno-molekulové magnety.

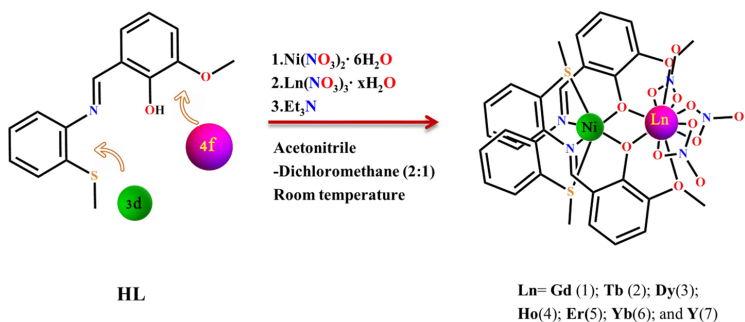
Pro další vysvětlení vlastností těchto látek byly použity teoretické metody, zejména metody CASSCF, pro atomy niklu pak byla použita metoda BS-DFT s cílem určit velikost magnetických výměnných interakcí. Pomocí metod CASSCF byly pro všechna paramagnetická centra určeny energie d- a f-orbitalů, energetické hladiny atomových termů, a štěpení hladin po spin-orbitální interakci. Z těchto dat bylo možné odečíst parametry spinového hamiltoniánu u atomů $Ni(II)$, kde bylo zjištěno, že $D = -13.9 \text{ cm}^{-1}$ pro **1** a -12.9

cm^{-1} pro **2**, a $E/D = 0.265$ pro **1** a 0.205 pro **2**. Kromě toho byly analyzovány jednotlivé Kramersovy dublety u atomů Dy(III) a bylo zjištěno, že mají poměrně velké příspěvky g_{xy} , což naznačuje pravděpodobnou přítomnost kvantového tunelování magnetizace v základním stavu, což může vysvětlovat nepřítomnost pomalé relaxace magnetizace.

Poté byly analyzovány velikosti magnetických výměnných interakcí, kde vzhledem k počtu interakcí a magnetických stavů není možná úplná analýza. Pro atomy dysprosia bylo možné kvantifikovat velikost dipól-dipólové složky výměnné interakce, kde bylo vypočítáno, že tato složka má mezi všemi atomy dysprosia feromagnetický charakter. Kromě toho byly vypočítány velikosti interakční konstanty magnetické výměnné interakce pro interakci mezi atomy niklu Ni1 a Ni2*, a Ni1* a Ni2 pomocí metody BS-DFT. Výpočty naznačují, že i mezi těmito atomy je očekávaná feromagnetická výměnná interakce.

5.5 Série komplexů $[\text{NiLn}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]$ s ligandem typu Schiffovy báze

V této části práce byla spoluautory připravena a charakterizována série komplexů obsahujících ionty Ni(II) a Ln(III) (Gd (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**), Ho (**4**), Er (**5**), Yb (**6**), Y (**7**)). Cílem práce bylo charakterizovat tyto sloučeniny z hlediska jejich magnetických vlastností se zaměřením na jedno-molekulový magnetismus a magnetické výměnné interakce. Ligand L je Schiffova báze, která byla připravena kondenzací *o*-vanilinu a 2-(methylthio)anilinu. Komplexy byly následně připraveny *in situ* reakcí ligandu s $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ a triethylaminem jako bází (Obrázek 9).

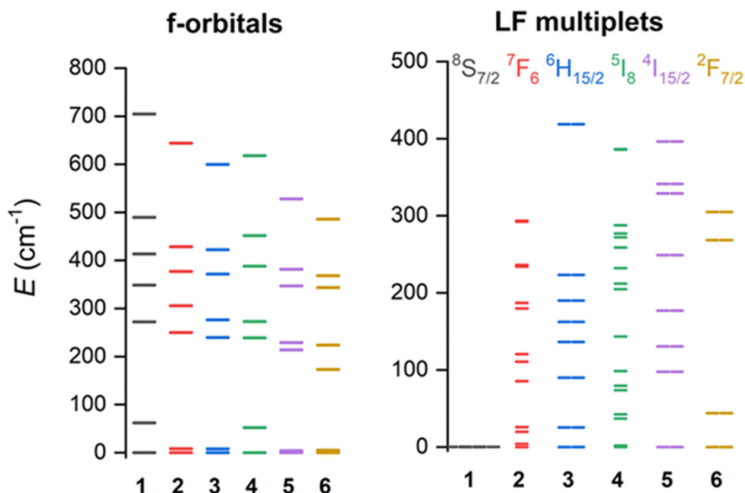


Obrázek 9: Schéma syntézy komplexů 1-7

Strukturní analýza ukázala, že všechny komplexy v sérii jsou izostrukturní. Nikl je vázán ligandy L v koordinačním okolí $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ a jeho koordinační geometrií je oktaedr, avšak v důsledku deformace ligandů koordinací iontu lanthanoidu dochází ke ztelné deformaci oktaedrické symetrie. Ionty lanthanoidu jsou můstkované přes fenolické kyslíky a dále jsou vázány přes etherické kyslíky a nitrato ligandy. Koordinací číslo těchto atomů je 10 a jejich tvar je nejbližší k dvojité zastřešenému trigonálnímu prizmu.

Pro všechny připravené komplexy byla provedena magnetická měření ve stálém magnetickém poli. Z měření teplotní závislosti magnetického momentu na teplotě jsou zřetelně vidět ferromagnetické interakce u komplexů 1 a 2, které se projevují jako nárůst magnetického momentu při nízkých teplotách. Přítomnost pomalé relaxace magnetizace byla studována pomocí měření magnetické susceptibility ve střídavém magnetickém poli. Při těchto měřeních se ukázalo, že jediná z těchto látek, která vykazuje pomalou relaxaci, je komplex 5, a to pouze v přítomnosti stálého vnějšího magnetického pole.

Kvůli vysvětlení chování těchto komplexů, hlavně z hlediska toho, proč u nich není zřetelná pomalá relaxace magnetizace, byly použity teoretické metody. K analýze magnetických vlastností bylo využito metody SA-CASSCF, s využitím softwaru Single_Aniso. Pomocí CASSCF metody bylo zjištěno rozložení energetických hladin základního termu po spin-orbitální interakci, kde bylo zjištěno největší štěpení mezi základní a první excitovanou hladinou jednoznačně u komplexu 5, což souhlasí se závěry vyhodnocení experimentálních metod a vysvětluje, proč má tento komplex největší potenciál jako jedno-molekulový magnet (Obrázek 10).



Obrázek 10: Energetické hladiny *f*-orbitalů a multipletů ligandového pole pro komplexy 1-6.

6. Závěr

Tato disertační práce byla řešena na základě pokynů pro vypracování a stanovených cílů disertační práce, které byly uvedeny v úvodu práce. Ke splnění stanovených cílů disertační práce se lze vyjádřit následovně:

Tato práce byla rozčleněna na teoretickou část, ve které jsou sepsány základní principy, na kterých je založen výzkum jedno-molekulového magnetismu a které byly vyhodnoceny jako relevantní vzhledem k tématům řešeným v dalších částech disertační práce. Následně byla provedena rešerše, která je členěná do čtyř částí, nachází se zde přehled komplexů typu dysprosocenia se zaměřením na jejich magnetické vlastnosti. Následně jsou uvedeny vybrané významné teoretické práce z oboru výpočetní chemie zabývající se jedno-molekulovým magnetismem a strukturními korelacemi v magneticky zajímavých komplexech. Další části rešerše poté byly věnovány komplexům salenu s Cu^{II} a V^{IV} se zaměřením na jejich magnetické výměnné interakce a anizotropii a také komplexům Co^{II} ve tvaru trigonálního prizmatu.

V rámci praktické části jsou shrnuty výsledky, které byly publikovány v celkem šesti publikacích. Dvě z těchto publikací jsou zaměřeny na analogy komplexů dysprosocenia, konkrétně jedna z nich na komplexy dysprosia s anorganickými cyklickými ligandy vázanými ve stejném módu jako cyklopentadienyl a druhá na komplexy dysprosia s ligandy typu cyklopentadienylu propojené alkylovými spojkami. Obě tyto práce jsou zaměřeny na studium energetické bariéry U_{eff} a spin-fononové interakce a jednoznačným přínosem je popis nového přístupu k metodám teoretických výpočtů těchto veličin. Navíc byly řešeny strukturní korelace ve studovaných sériích, které mají za úkol sloužit jako podklady pro budoucí práci syntetických chemiků.

Následně byla v rámci disertační práce připravena série dvojjaderných komplexů se Schiffovými bázemi, které obsahují trojmocné lanthanoidy (Gd, Tb, Dy, Er) a vanadylový kation. V této části práce byly studovány magnetické anizotropie a také magnetické výměnné interakce v těchto komplexech. Bylo zjištěno, že komplexy obsahující Tb a Dy vykazují pomalou relaxaci magnetizace, a jde tedy o první jedno-molekulové magnety typu $V^{\text{IV}} - \text{Ln}^{\text{III}}$, a navíc byly poměrně detailně a několika různými metodami studovány magnetické výměnné interakce.

Další část práce byla věnována sérii komplexů Co^{II} s ligandy typu Schiffových bází, které jsou zajímavé jejich silnou tendencí k deformaci jejich geometrie do tvaru, který je blízký trigonálnímu prizmatu, což je typ koordinačního polyedru, který u kovů s obsazením d-orbitalů d^7 poskytuje potenciálně velmi zajímavé magnetické vlastnosti. Tato série byla charakterizována pomocí experimentálních a výpočetních metod se zaměřením na magnetismus a bylo zjištěno, že všechny studované komplexy jsou polem-indukované magnety, a u látky s nejvíce zajímavými vlastnostmi bylo provedeno magnetické zředění pomocí zinku, kde bylo následně zjištěno, že je poté tento komplex jedno-molekulovým magnetem i v nulovém magnetickém poli.

Nakonec jsou zde uvedeny dva články, kde má autor této disertační práce podíl jako spoluautor u charakterizace 3d-4f komplexů pomocí metod výpočetní chemie. V obou případech jde o komplexy lanthanoidů a niklu. V prvním případě jde o sedmijaderný komplex $\{\text{Ni}_4\text{Dy}_3\}$, kde byly teoreticky vyhodnocovány magnetické výměnné interakce a anizotropie na jednotlivých iontech dysprosia, avšak tento komplex bohužel nevykazoval příliš dobré vlastnosti co se jedno-molekulového magnetismu týče a je

zajímavým spíše z pohledu syntetické chemie. Ve druhé z těchto prací byly charakterizovány komplexy niklu se sedmi různými trojmocnými kovy z oblasti lanthanoidů (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) a yttriem. U těchto komplexů byly opět vyhodnocovány magnetické výměnné interakce a jejich elektronová struktura. Z této skupiny se ukázal být jako jediný komplex zajímavý z pohledu jedno-molekulového magnetismu komplex Er^{III} . Důvodem zjištěným na základě analýzy výpočetních metod je velké tunelování v základním stavu u ostatních komplexů a také malý rozdíl mezi energiemi Kramersových dubletů plynoucí pravděpodobně z vlivu geometrie koordinačního polyedru.

7. Literatura

- ¹ Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. Alternating Current Susceptibility, High Field Magnetization, and Millimeter Band EPR Evidence for a Ground $S = 10$ State in $[\text{Mn}12\text{O}12(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (15), 5873–5874. <https://doi.org/10.1021/ja00015a057>.
- ² Cavallini, M.; Facchini, M.; Albonetti, C.; Biscarini, F. Single Molecule Magnets: From Thin Films to Nano-Patterns. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (6), 784–793. <https://doi.org/10.1039/b711677b>.
- ³ GATTESCHI, Dante, Roberta SESSOLI a Jacques VILLAIN. *Molecular nanomagnets*. Oxford: Oxford University Press, 2011. Mesoscopic physics and nanotechnology. ISBN 978-0-19-960226-1.
- ⁴ Castro-Alvarez, A.; Gil, Y.; Llanos, L.; Aravena, D. High Performance Single-Molecule Magnets, Orbach or Raman Relaxation Suppression? *Inorg. Chem. Front.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/d0qi00487a>.
- ⁵ Escalera-Moreno, L.; Suaud, N.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E. Determining Key Local Vibrations in the Relaxation of Molecular Spin Qubits and Single-Molecule Magnets. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (7), 1695–1700. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00479>.
- ⁶ a) Lunghi, A.; Totti, F.; Sessoli, R.; Sanvito, S. The Role of Anharmonic Phonons in Under-Barrier Spin Relaxation of Single Molecule Magnets. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14620. <https://doi.org/10.1038/ncomms14620>. b) Reta, D.; Kragsskow, J. G. C.; Chilton, N. F. Ab Initio Prediction of High-Temperature Magnetic Relaxation Rates in Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (15), 5943–5950. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01410>.
- ⁷ a) Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. Molecular Magnetic Hysteresis at 60 Kelvin in Dysprosocenium. *Nature* **2017**, *548* (7668), 439–442. <https://doi.org/10.1038/nature23447>. b) Guo, F.; Day, B. M.; Chen, Y.; Tong, M.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A. Magnetic Hysteresis up to 80 Kelvin in a Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet. *Science* (80). **2018**, *362* (6421), 1400–1403. <https://doi.org/10.1126/science.aav0652>.