



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0016

Molekulové nanomagnety zložené z komplexov prechodných kovov

Zodpovedný riešiteľ **prof. RNDr. Juraj Černák, DrSc.**

Príjemca **Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach - Prírodovedecká fakulta**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Prírodovedecká fakulta
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemických a potravinárskych technológií
Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Univerzita v Zaragoze, Španielsko
FU AV ČR v Prahe, Česká republika
Univerzita Palackého, Olomouc, Česká republika
Technická univerzita vo Viedni, Rakúsko
Univerzita vo Wroclawi, Poľsko
University of Kragujevac, Srbsko
Karlsruhe Institute of Technology, Nemecko
Univerzita Pardubice, Česká republika
University of Florida, Gainesville, FL., USA
Karlova Univerzita v Prahe, Česká republika
Université de Poitiers, Francúzsko
University of Aveiro, Aveiro, Portugalsko

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Neboli podané žiadne patenty, patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré by boli výsledkami projektu.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

2019

1. J. Titiš, V. Chrenková, C. Rajnák, J. Moncol', D. Valigura, R. Boča: Exceptionally slow magnetic relaxation in a mononuclear hexacoordinate Ni(II) complex. Dalton Trans., 48 (2019) 11647-11650. <https://doi.org/10.1039/C9DT02159K>
2. M. Rok, M. Moskwa, M. Dzialowa, A. Bienko, C. Rajnák, R. Boča, G. Bator: Multifunctional materials based on double-perovskite organic-inorganic hybrid (CH₃NH₃)₂[KCr(CN)₆] showing switchable dielectric, magnetic and semiconducting behavior. Dalton Trans., 48 (2019) 16650-16660. <https://doi.org/10.1039/C9DT03553B>
3. A. Vráblová, M. Tomás, L. R. Falvello, L. Dlháň, J. Černák, J. Titiš, R. Boča: Slow

- magnetic relaxation in Ni-Ce, Ni-Gd and Ni-Dy dinuclear complexes. *Dalton Trans.*, 48 (2019) 13943–13952. <https://doi.org/10.1039/c9dt02122a>
4. C. Rajnák, M. Dolai, M. Ali, J. Titiš, R. Boča: Slow magnetic relaxation in Cu(II)-Eu(III) and Cu(II)-La(III) complexes. *New. J. Chem.*, 43 (2019) 12698-12701. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02039J>
- 2020
1. J. Pavlik, P. Masárová, I. Nemec, O. Fuhr, M. Ruben, I. Šalitroš: Heteronuclear Iron(III)-Schiff Base Complexes with the Hexacyanidocobaltate(III) Anion: On the Quest to Understand the Governing Factors of Spin Crossover. *Inorg. Chem.*, 59(5) (2020) 2747-2757. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03097>
2. A. Gee, A. H. Jaafar, B. Brachňáková, J. Massey, C. H. Marrows, I. Šalitroš, N. T. Kemp: Multilevel Resistance Switching and Enhanced Spin Transition Temperature in Single- And Double-Molecule Spin Crossover Nanogap Devices. *J. Phys. Chem. C* 124(24) (2020) 13393-13399. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03824>
3. K. S. Kumar, I. Šalitroš, B. Heinrich, S. Moldovan, M. Mauro, M. Ruben: Spin-crossover in iron(II)-phenylene ethynylene-2,6-di(pyrazol-1-yl) pyridine hybrids: toward switchable molecular wire-like architectures. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 32 (2020) 204002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6cc2>
4. S. Šterbinská, M. Holub, J. Kuchár, E. Čižmár, J. Černák: Markedly different magnetic properties of two analogous Ni(II) complexes with 2-aminoethylpyridine: [Ni(2aepy)2Cl(H2O)]Cl·H2O and [Ni(2aepy)2(NO3)]NO3. *Polyhedron*, 187 (2020) 114654 (1-10). <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114654>
5. A. Świtlicka, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, D. C. Bieńko, J. Titiš, C. Rajnák, R. Boča, A. Ozarowski: Slow magnetic relaxation in hexacoordinated cobalt(II) field-induced single-ions magnets with large spin-reversal barrier. *Inorg. Chem. Front.*, 7 (2020) 2637-2650. <https://doi.org/10.1039/D0QI00257G>
- 2021
1. C. Rajnák, R. Boča: *Coord. Chem. Rev.* 436 (2021) 213808 (12 pp). Reciprocating thermal behaviour of single ion magnets. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213808>
2. R. Boča, C. Rajnák: *Coord. Chem. Rev.* 430 (2021) 213657 (14 pp). Unexpected behavior of single ion magnets. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213657>
3. B. Drahoš, I. Šalitroš, I. Císařová, R. Herchel: A multifunctional magnetic material based on a solid solution of Fe(II)/Co(II) complexes with a macrocyclic cyclam-based ligand. *Dalton Trans.*, 50 (2021) 11147-11157. <https://doi.org/10.1039/d1dt01534f>
4. N. Suryadevara, A. Pausch, E. Moreno-Pineda, A. Mizuno, J. Bürck, A. Baksi, T. Hochdörffer, I. Šalitroš, A. S. Ulrich, M. M. Kappes, V. Schünemann, W. Kloppe, M. Ruben: Chiral Resolution of Spin-Crossover Active Iron(II) [2x2] Grid Complexes. *Chem. Eur. J.*, 27 (2021) 15172–15180. <https://doi.org/10.1002/chem.202101432>
5. B. Brachňáková, J. Moncol, J. Pavlik, I. Šalitroš, S. Bonhommeau, F. J. Valverde-Muñoz, L. Salmon, G. Molnár, L. Routaboula, A. Bousseksou: Spin crossover metal–organic frameworks with inserted photoactive guests: on the quest to control the spin state by photoisomerization. *Dalton Trans.*, 50 (2021) 8877-8888. <https://doi.org/10.1039/d1dt01057c>
- 2022
1. R. Boča, C. Rajnák, J. Titiš: *Inorg. Chem.*, 61 (2022) 17848–17854, Quantified Quasi-symmetry in Metal Complexes. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03176>
2. D. Valigura, C. Rajnák, J. Titiš, J. Moncol, A. Bieńko, R. Boča: *Dalton Trans.*, 54 (2022) 5612-5616. Unusual slow magnetic relaxation in a mononuclear copper(II) complex. <https://doi.org/10.1039/d2dt00023g>
3. J. Juráková, I. Šalitroš: *Monatsh. Chem.*, 153 (2022) 1001–1036. Co(II) single- ion magnets: synthesis, structure, and magnetic properties. <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02920-0>
4. M. Gebrezgiabher, S. Schlittenhardt, C. Rajnák, J. Kuchár, A. Sergawie, J. Černák, M. Ruben, M. Thomas, R. Boča: A dinuclear dysprosium Schiff base complex showing slow magnetic relaxation in the absence of an external magnetic field. *New J. Chem.*, 46 (2022) 16702-16707. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02591D>
5. J. Titiš, C. Rajnák, R. Boča: Energy levels in Pentacoordinate d5 to d9 Complexes. *Inorganics*, 10 (2022) 116 (1-18). <https://doi.org/10.3390/inorganics10080116>
- 2023
1. V. Tkáč, R. Tarasenko, A. Doroshenko, V. Kavečanský, E. Čižmár, A. Orendáčová, R.

- Smolko, J. Černák, M. Orendáč: Reciprocating thermal behavior in a magnetic field induced slow spin relaxation of $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Sci.*, 136 (2023) 107105. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.107105>
2. S. Šterbinská, M. Holub, E. Čížmár, J. Černák, L. R. Falvello, M. Tomás: An old crystallization technique as a fast, facile and adaptable method for obtaining single crystals of unstable "Li₂TCNQF₄" and new compounds of TCNQ or TCNQF₄: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Crystal Growth&Design*, 23 (2023) 4357–4369. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00160>
3. R. Mičová, C. Rajnák, J. Titiš, E. Samoľová, M. Zalibera, A. Bienko, R. Boča: Slow magnetic relaxation in two mononuclear Mn(II) complexes not governed by the over-barrier Orbach process. *Chem. Commun.*, 59 (2023) 2612-2615. <https://doi.org/10.1039/d2cc06510j>
4. N. Malinová, J. Juráková, B. Brachňaková, J. Dubnická Midlíková, E. Čížmár, V. T. Santana, R. Herchel, M. Orlita, I. Mohelský, J. Moncol, P. Neugebauer, I. Šalitroš: Magnetization Slow Dynamics in Mononuclear Co(II) Field-Induced Single-Molecule Magnet. *Cryst. Growth Des.*, 23 (2023) 2430–2441. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01388>

Uplatnenie výsledkov projektu

Dosiahnuté výsledky predstavujú významný príspevok k rozvoju vednej disciplíny v oblasti molekulového magnetizmu, či už v teoretickej oblasti ako aj v oblasti experimentu. Ako príklad objavu je možné uviesť, že v rámci projektu bol pripravený komplex Cu(II), v prípade ktorého sa prvýkrát pozorovala pomalá magnetická relaxácia spomedzi komplexov Cu(II). V rámci projektu sa vytvorili multifunkčné systémy, ktoré okrem magnetizmu vykazovali aj ďalšie zaujímavé vlastnosti a naznačili možnosť aplikácie dosiahnutých výsledkov v oblasti prepínačov a elektronických súčiastok na nanoúrovni. Napríklad v rámci projektu sa testovali spínacie vlastnosti molekuly $[\text{Fe}(\text{EtOSalPet})(\text{NCS})]$, ktorá vykazovala prudký SCO, a táto sa využila prípravu mikroelektronického zariadenia, v ktorom elektrický odpor bol kontrolovaný vysokospinovým alebo nízospinovým stavom použitého jednojadrového komplexu Fe(III).

Projekt mal významný dosah aj v pedagogickej oblasti, nakoľko v súlade so zameraním projektu sa vypracovalo veľké množstvo diplomových prác a PhD. prác; celkove sa obhájilo 10 PhD. prác a ďalšie 3 obhajoby sú naplánované na august 2023.

Výsledky projektu sa využili aj pri popularizačných aktivitách.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

V súlade s plánovanými cieľmi projektu sa počas celej doby riešenia projektu skúmali koordinačné zlúčeniny a najmä ich magnetické vlastnosti. Študované koordinačné zlúčeniny obsahovali magneticky aktívne centrálné atómy na báze 3d a 4f kovov, alebo obsahovali kombináciu dvoch rôznych druhov centrálnych atómov (heterospinové zlúčeniny). Niektoré pripravené a študované heterospinové zlúčeniny obsahovali ako magneticky aktívnu zložku aj organický radikál. Z hľadiska magnetických vlastností sa opísalo viacero nových komplexov vyznačujúcich sa pomalou magnetickou relaxáciou, najmä na báze Co(II). Výnimočne sa pozoroval jav pomalej magnetickej relaxácie aj pre komplexy Cu(II), Ni(II) a Fe(III); v prípade komplexu Cu(II) to bol vôbec prvý známy prípad opísaný v literatúre. Študovali sa aj niektoré ďalšie fyzikálne javy spojené s magnetizmom. Významná pozornosť sa venovala niektorým aktuálnym aspektom molekulového magnetizmu ako sú recipročné teplotné správanie prejavujúce sa skracovaním relaxačného času pri chladení, možnosť dosiahnuť veľmi vysoké hodnoty bariéry preklopenia spinu v prípade komplexov Co(II), efekt úzkeho fonónového hrdla, pozorovanie pomalej magnetickej relaxácie v prípade nominálne izotropného systému Gd(III), identifikácia komplexu Ni(II), ktorý sa nachádza blízko kvantovo-kritického bodu definovaného pomerom jednoiónovej anizotropie a výmennej interakcie, alebo pozorovanie veľmi atraktívneho SCO efektu lokalizovaného pri izbových teplotách v prípade komplexu Fe(II). Pripravili sa aj nové multifunkčné zlúčeniny kombinujúce dve rôzne vlastnosti, ako sú napr. magnetické a dielektrické vlastnosti, magnetizmus a chiralita, kombinácia javov SMM a SCO. Pripravilo sa mikroelektronické zariadenie založené na spínacích vlastnostiach molekuly $[\text{Fe}(\text{EtOSalPet})(\text{NCS})]$, ktorá vykazovala prudký SCO. V tomto zariadení bol elektrický odpor kontrolovaný vysokospinovým alebo nízospinovým stavom použitého

jednojadrového komplexu Fe(III). Uvedené experimenty predstavujú krok smerom k aplikácii.

Ťažiskové práce venované štúdiu magnetických vlastností boli doplnené ďalšími prácami venovanými najmä štúdiu syntézy, charakterizácie a kryštálovej štruktúry nových koordinačných zlúčenín, v niektorých prípadoch doplnené o syntézu a použitie nových ligandov, resp. aj o štúdium biologickej aktivity pripravených komplexov.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

In accordance with the planned goals of the project, coordination compounds and, in particular, their magnetic properties were investigated during the entire duration of the project. The studied coordination compounds contained magnetically active central atoms based on 3d and 4f metals, or contained a combination of two different types of central atoms (heterospin compounds). Some prepared and studied heterospin compounds also contained an organic radical as a magnetically active species. From the point of view of magnetic properties, several new complexes characterized by slow magnetic relaxation have been described, mainly based on Co(II). The phenomenon of slow magnetic relaxation was also exceptionally observed for Cu(II), Ni(II) and Fe(III) complexes; in the case of Cu(II) complex it was the first known case reported in the literature.

Some other physical phenomena associated with magnetism were also studied. Significant attention was paid to some current aspects of molecular magnetism, such as the reciprocal temperature behavior manifested by the shortening of the relaxation time upon cooling, the possibility of achieving very high values of the spin flipping barrier in the case of Co(II) complexes, the phonon bottleneck effect, the observation of slow magnetic relaxation in the case of nominally isotropic Gd(III) system, identification of a Ni(II) complex located near the quantum-critical point defined by the ratio of single-ion anisotropy and exchange interaction or observation of a very attractive SCO effect localized at room temperatures in the case of the Fe(II) complex.

New multifunctional compounds were prepared, in which were combined two different properties, e. g. magnetic and dielectric properties, magnetism and chirality, combination of SMM and SCO phenomena. A microelectronic device was prepared based on the switching properties of the molecule [Fe(EtOSalPet)(NCS)], which exhibited a sharp SCO. In this device, the electrical resistance was controlled by the high-spin or low-spin state of the mononuclear Fe(III) complex used. The mentioned experiments represent a step towards application.

The main works devoted to the study of magnetic properties were supplemented by other works devoted mainly to the study of the synthesis, characterization and crystal structure of new coordination compounds, in some cases supplemented by the synthesis and use of new ligands, or also for the study of biological activity of prepared complexes.