

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

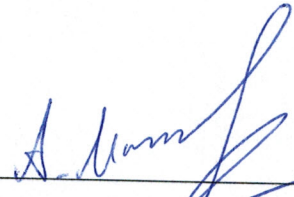
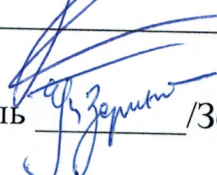
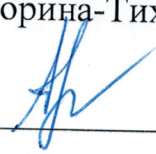
**об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)**

Тема: Химическое конструирование, исследование строения и магнитных свойств гомо- и гетерометаллических комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Профиль (направленность): 1.4.1. (02.00.01) Неорганическая химия

Форма обучения: очная

Аспирант  /Матюхина Анна Константиновна/
Научный руководитель  /Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, к.х.н./
Зав. НОЦ-зав. аспирантурой  /Терехова Анна Николаевна/

Москва
2025 г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Молекулярные магнетики на основе координационных соединений являются центральными компонентами многочисленных областей исследований – от квантовой обработки информации и сверхплотной записи данных до магнитно-резонансной томографии и спин-контролируемых реакций.

Одной из их важнейших характеристик магнетиков является медленная релаксация намагниченности, возникающая при снятии внешнего магнитного поля. Изменение намагниченности, которое можно выразить уравнением $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{k_B T}\right) + CT^n + AH^4T + \tau_{QTM}^{-1}$, происходит посредством спин-решеточной релаксации (механизмов Орбаха, Рамана, прямого и его разновидностей) или из-за квантового туннелирования (КТН). Среди всех процессов релаксации КТН является наиболее нежелательным, поскольку в этом случае переключение намагниченности происходит через основные состояния и, следовательно, понижает эффективный барьер.

Источником барьера перемангничивания U_{eff} является магнитная анизотропия, возникающая в результате расщепления энергетических уровней в нулевом поле (РНП) при понижении симметрии от сферической. На этом этапе структурный дизайн комплексов имеет решающее значение, так как координация лигандов не только способствует возникновению магнитной анизотропии, но и изолирует спиновые носители во избежание явлений дальнего магнитного упорядочения.

Среди переходных металлов большое внимание уделяется ионам Co^{2+} из-за их крамеровской природы и значительной магнитной анизотропии, обусловленной непогашенным угловым орбитальным моментом. Однако прямая зависимость между строением комплексов, анизотропией и ее влиянием на механизмы релаксации на данный момент все еще не установлена. Именно поэтому целесообразно сосредоточиться на накоплении

экспериментальных данных в рамках определенной серии соединений для создания возможности тонкой настройки магнитной анизотропии посредством изменения структурного искажения в пределах первой координационной сферы металлоцентров.

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных данных показал, что на данный момент известно не так много комплексов Co(II) , обладающих свойствами молекулярных магнетиков, для которых бы была проведена интерпретация процесса релаксации при помощи комбинации механизмов и исследована природа магнитной анизотропии квантово-химическими методами. Также, лишь незначительное количество работ включает изучение серии соединений Co(II) с лигандами одной химической природы.

Цель и задачи

Целью работы является изучение влияния заместителя в малоновой кислоте и диамагнитного гетерометалла на строение координационного окружения атомов Co(II) , тип магнитной анизотропии иона металла и механизмы медленной магнитной релаксации.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Получение гомо- и гетерометаллических соединений Co(II) с дианионами замещенных малоновых кислот.
- Установление строения и фазовой чистоты полученных соединений методами монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции.
- Проведение квантово-химических расчетов *ab initio* для определения энергетических уровней ионов Co^{2+} и параметров магнитной анизотропии, и BS-DFT для установления типа обменных взаимодействий.
- Изучение процессов медленной магнитной релаксации соединений методом измерения динамической магнитной восприимчивости.

Научная новизна и практическая значимость работы

- Разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических замещенных малонатов Co(II), проявляющих свойства молекулярных магнетиков.
- Показана возможность регулирования вклада КТН в общий канал релаксации в замещенных малонатах Co(II) синтетическими методами.
- Установлена зависимость строения координационной сферы и электронной структуры ионов Co^{2+} , определенной квантово-химическими методами.
- Определен вклад расчетных данных в интерпретацию процесса медленной магнитной релаксации замещенных малонатов Co(II), в особенности для комплексов, содержащих в составе атомы Co(II) в различном координационном окружении.

Методология и методы исследования

Синтез новых координационных соединений Co(II) с серией замещенных малоновых кислот проводился на воздухе методом “one pot” реакций. Структура соединений и их фазовая частота были установлены методами монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции. Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Квантово-химические расчеты *ab initio* параметров расщепления в нулевом поле были выполнены на основе экспериментальной геометрии (уровень теории CASSCF/NEVPT2, DKH-def2-TZVP+def2/JK). Расчеты обменных магнитных взаимодействий были выполнены методом нарушенной симметрии BS-DFT (def2-TZVP/D3BJ).

Исследование магнитной восприимчивости соединений проводилось в статическом и динамическом режимах в полях напряженностью 0-5000 Э и в частотном диапазоне 10-10000 Гц.

Положения, выносимые на публичное представление

1. Методики синтеза гомо- и гетерометаллических координационных соединений Co(II) с анионами замещенных малоновых кислот.
2. Определение кристаллической структуры полученных соединений методом монокристаллической рентгеновской дифракции.
3. Квантово-химические расчеты электронной структуры ионов Co^{2+} , параметров расщепления в нулевом поле и магнитных обменных взаимодействий.
4. Результаты магнетохимических исследований полученных соединений.
5. Анализ влияния гетерометалла на строение и упаковку комплексов, электронную структуру ионов Co^{2+} и медленную магнитную релаксацию.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы представлены на конференциях международного уровня: The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry “InorgChem 2018” (Astrakhan, Russia, 2018), International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures) (Nizhny Novgorod, Russia, 2019), XVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ольгинка, Россия, 2021), X International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets” (Novosibirsk, Russia, 2023), The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (Nanjing, China, 2023); всероссийского уровня: VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022), Всероссийской конференции «VIII Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2024), VIII-XV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018–2025).

Работа выполнена в рамках реализации проекта Российского научного фонда №19-73-10181, а также в соответствии с госзаданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования

Результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 16 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Объем и структура научного доклада

Научный доклад изложен на 22 страницах и содержит 34 рисунка и 10 таблиц. Доклад состоит из общей характеристики и основного содержания научно-квалификационной работы. Основное содержание объединяет в себе три главы, посвященные обсуждению полученных в работе результатов.

Основное содержание

Глава 1. Гомо- и гетерометаллические комплексы кобальта(II) с дианионами этилмалоновой и аллилмалоновой кислот

Среди замещенных малоновых кислот, где один протон замещен на углеводородный заместитель были выбраны этилмалоновая (H_2Etmal) и аллилмалоновая (H_2Amal). В синтезированном гомометаллическом 1D-полимере $[\text{Co}_2(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (**1**) присутствуют два неэквивалентных атома Co(II) в различном окружении. Атомы Co1 координируют два дианиона Etmal^{2-} и молекулу H_2O с образованием тригонально-бипирамидальной геометрии полиэдра (CShM 0.170; *Continuous Shape Measure* – параметр, определяющий отклонение геометрии полиэдра от идеальной формы). Атомы Co2 имеют псевдо-октаэдрическое окружение (CShM 0.631), сформированное двумя координированными дианионами Etmal^{2-} в аксиальных позициях и четырьмя молекулами H_2O в экваториальных (рис. 1).

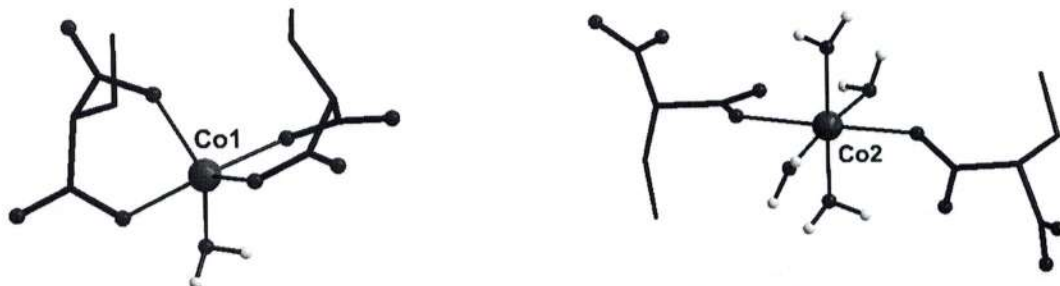


Рис. 1. Окружение атомов Co1 и Co2 в **1** (атомы H при атомах C не показаны).

Из-за удлиненных аксиальных связей полиэдр принимает форму тетрагональной бипирамиды. За счет мостиковой функции анионов кислоты атомы Co1 и Co2 связываются в цепь с кратчайшим расстоянием $\text{Co}\cdots\text{Co}$ 5.20 Å (рис. 2).

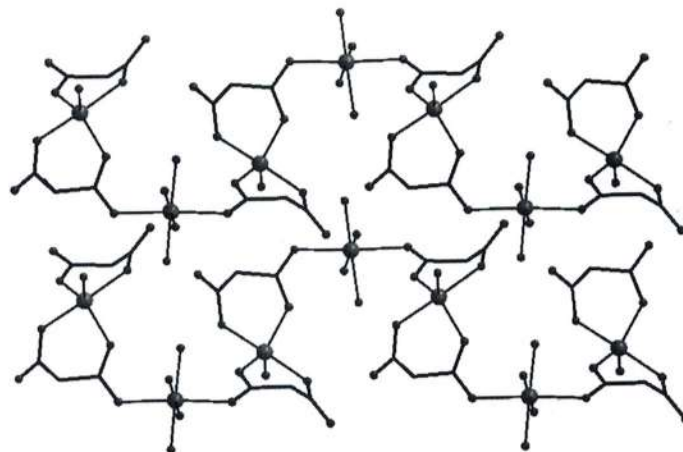


Рис. 2. Фрагменты цепей **1**. Атомы Н при атомах С и заместители в кислоте не показаны.

С анионами аллилмалоновой кислоты был выделен гетерометаллический 3D-полимер $[\text{CoBa}(\text{Amal})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**2**). В его структуре присутствуют два неэквивалентных атома $\text{Co}(\text{II})$ с аналогичным окружением. К атомам $\text{Co}(\text{II})$ хелатно координированы два дианиона Amal^{2-} в экваториальных позициях и две молекулы H_2O в аксиальных (рис. 3).

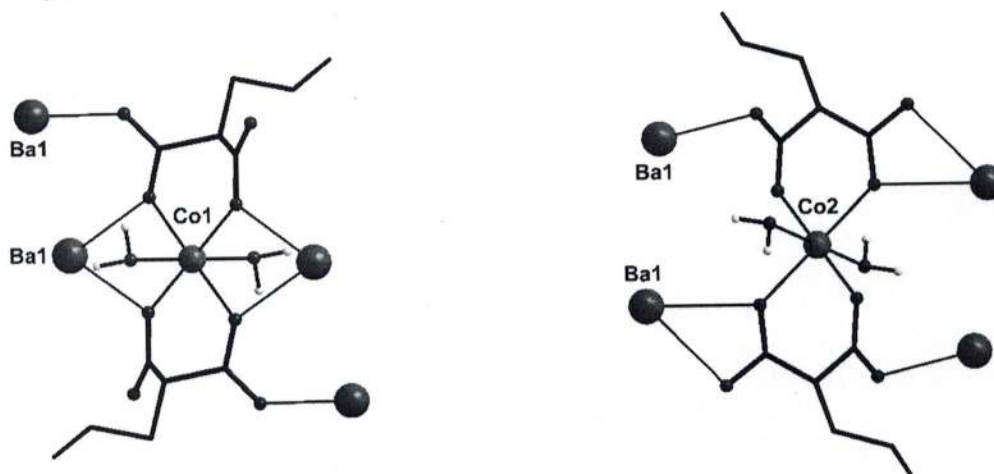


Рис. 3. Окружение атомов Co1 и Co2 в **2**. Атомы Н при атомах С не показаны.

Аксиальные связи здесь также длиннее экваториальных, из-за чего координационный октаэдрический полиэдр искажается до тетрагональной бипирамиды (CShM 0.079 (Co1), 0.139 (Co2)). Бисхелатные блоки $\{\text{Co}(\text{Amal})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ связаны с атомами Ва через атомы О карбоксилатных групп с формированием каркасной структуры (рис. 4).

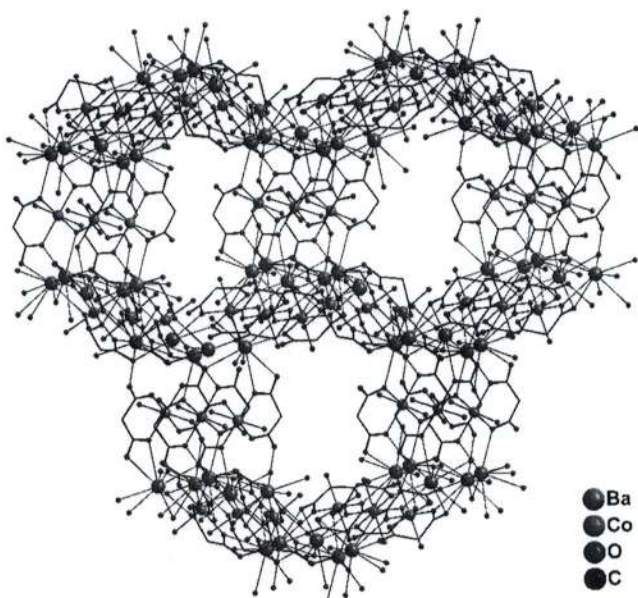


Рис. 4. Фрагмент каркаса 2. Атомы Н при атомах С и заместители в кислоте не показаны.

Между атомами Co(II) нет прямого взаимодействия через лиганды, они находятся на значительном расстоянии 7.162 Å.

Квантово-химические расчеты

Для интерпретации электронной структуры ионов Co^{2+} и определения типа магнитной анизотропии были проведены теоретические расчеты *ab initio*. В комплексе 1 симметрия полиэдра иона Co1^{2+} соответствует D_{3h} , что не предполагает значительного углового орбитального вклада, поэтому использование эффективного спинового гамильтониана целесообразно для получения оценки параметра D . Напротив, в случае иона Co2^{2+} симметрия полиэдра D_{4h} подразумевает наличие непогашенного орбитального углового момента, что подтверждается рассчитанными энергиями термов (табл. 1). Первое возбужденное состояние спинового квартета находится близко к основному ($< 1000 \text{ см}^{-1}$), а энергии четырех низколежащих спин-орбитальных состояний (дублетов Крамерса) расположены в пределах 1100 см^{-1} , то есть основным состоянием является орбитальный дублет. В связи с чем для определения типа анизотропии необходимо оперировать формализмом Гриффита-Фиггиса, учитывающим орбитальный вклад.

Таблица 1. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co1^{2+} и Co2^{2+} в 1

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (D_{3h})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния
4A_2	0	0	4E_g	0	0
		87.3			222.9
${}^4A_1' + {}^4A_2'$	1739.3	1217.0	${}^4A_{2g}$	238.3	569.4
		1711.7			841.5
		2233.8			2349.0
	1934.8	2692.6		1996.5	2405.1

Таким образом, общий гамильтониан системы (ур. 1) объединяет две модели, учитывая анизотропию фиктивного спинового углового момента для $\text{Co}1^{2+}$ и анизотропию орбитального углового момента для $\text{Co}2^{2+}$.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & D_{\text{Co}1} \left[\hat{S}_{z\text{Co}1}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E_{\text{Co}1} (\hat{S}_{x\text{Co}1}^2 - \hat{S}_{y\text{Co}1}^2) - \\ & - \frac{3}{2} \kappa \lambda \hat{L}_{\text{Co}2} \hat{S}_{\text{Co}2} + \Delta_{ax\text{Co}2} \left[\hat{L}_{z\text{Co}2}^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] + \Delta_{rh\text{Co}1} (\hat{L}_{x\text{Co}2}^2 - \hat{L}_{y\text{Co}2}^2) + \\ & + \mu_B \vec{B} (g_e \hat{S}_{\text{Co}1} + g_e \hat{S}_{\text{Co}2} - \frac{3}{2} \kappa \hat{L}_{\text{Co}2}) \quad (1), \end{aligned}$$

где D и E – аксиальный и ромбический параметры РНП, Δ_{ax} и Δ_{rh} аксиальный и ромбический параметры кристаллического поля, λ – параметр спин-орбитального взаимодействия, κ – фактор орбитальной редукции, $\hat{L}$ и $\hat{S}$ – операторы орбитального и спинового момента, g_e – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, $\vec{B}$ – приложенное магнитное поле, $L = 1$ для ионов Co^{2+} .

Параметры расщепления в нулевом поле составляют $D = 43.581 \text{ см}^{-1}$, $E = 1.569 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.278$ для $\text{Co}1^{2+}$, $\Delta_{ax} = -1877.35 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 119.15 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.328$, $\lambda = -174.28 \text{ см}^{-1}$, то есть ионы $\text{Co}1^{2+}$ обладают легкой плоскостью намагничивания, а ионы $\text{Co}2^{2+}$ – легкой осью. Расчет обменного интеграла J по модели Гейзенберга-Дирака-ван Флека $\hat{H}_{HDvV} = -2J(\hat{S}_{\text{Co}1} \cdot \hat{S}_{\text{Co}2})$ показал наличие слабых ферромагнитных взаимодействий между ионами Co^{2+} в цепи ($J = 0.09 \text{ см}^{-1}$).

Симметрия кристаллического поля для обоих ионов Co^{2+} в **2** соответствует D_{4h} . Расчетные значения энергии основных и спин-орбитальных состояний указывают на наличие непогашенного орбитального момента, как и в случае $\text{Co}2^{2+}$ в **1** (табл. 2).

Таблица 2. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов $\text{Co}1^{2+}$ и $\text{Co}2^{2+}$ в **2**

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния
4E_g	0	0	4E_g	0	0
		215.1			199.0
	372.8	647.5		546.3	772.9
${}^4A_{2g}$		948.2	${}^4A_{2g}$		1046.8
	1118.5	1501.9		1233.3	1580.9
		1599.7			1664.6

Анизотропию обоих ионов можно описать моделью Гриффита-Фиггиса (ур. 2) с параметрами $\Delta_{ax} = -932.1 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 186.4 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.408$, $\lambda = -173.94 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_{ax} = -960.15 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 273.15 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.423$, $\lambda = -173.98 \text{ см}^{-1}$ для Co^{2+} и Co_2^{2+} соответственно.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^m \left[-\frac{3}{2} \kappa \lambda \hat{L}_{Co\ m} \hat{S}_{Co\ m} + \Delta_{ax\ Co\ m} \left[\hat{L}_{Co\ m}^2 - \frac{1}{3} L(L+1) \right] + \Delta_{rh\ Co\ m} (\hat{L}_{Co\ m}^2 - \hat{L}_{Co\ m}^2) + \mu_B \vec{B} \left(g_e \hat{S}_{Co\ m} - \frac{3}{2} \kappa \hat{L}_{Co\ n} \right) \right] \quad (2)$$

Динамические магнитные свойства

Измерения в переменном магнитном поле для **1** не обнаружили сигналы χ'' , вероятно, из-за неэквивалентности анизотропных осей ионов Co^{2+} в сочетании с квантовым туннелированием намагниченности (КТН) через основные энергетические уровни. Для подавления туннелирования было получено три диамагнитно разбавленных образца $[\text{Co}_x\text{Zn}_y(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ ($x = 0.86$, $y = 1.14$ (**1.1**); $x = 0.6$, $y = 1.3$ (**1.2**); $x = 0.44$, $y = 1.56$ (**1.3**)). Было выявлено наличие медленной магнитной релаксации для всех Zn-разбавленных соединений (рис. 5-7). В **1.1** она реализуется по комбинации механизмов Рамана и прямого ($C_{Ram} = 1.59 \cdot 10^{-3} \pm 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 9.0$ (fix), $A_{dir} = 1.99 \cdot 10^{-11} \pm 2.45 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$), однако включает КТН в низкотемпературной области ($\tau_{QTM}^{-1} = 1257.49 \pm 255.27 \text{ с}^{-1}$). При увеличении количества Zn в образце **1.2** наблюдается исчезновение КТН в канале релаксации, которая описывается суммой механизмов Рамана и прямого с параметрами $C_{Ram} = 2.47 \cdot 10^{-4} \pm 2.96 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 9.9$ (fix), $A_{dir} = 2.84 \cdot 10^{-11} \pm 4.07 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$.

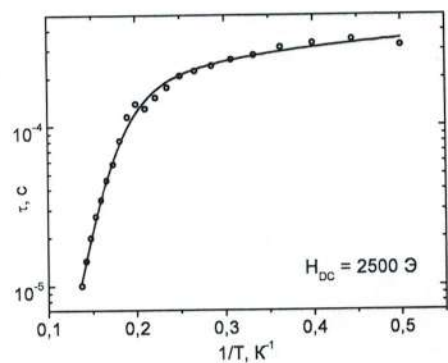


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **1.1**

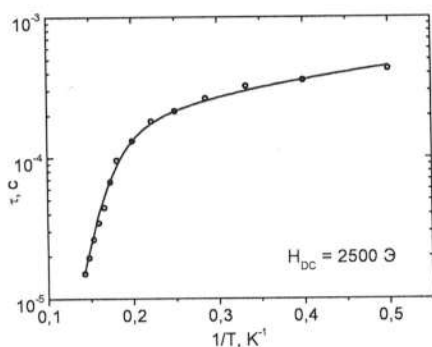


Рис. 6. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для 1.2

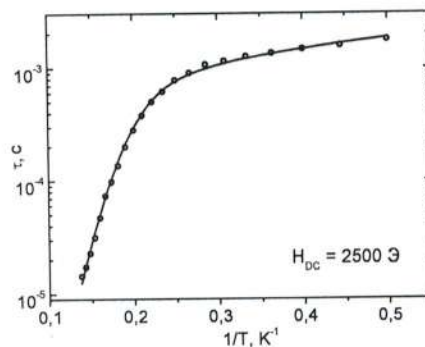


Рис. 7. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для 1.3

В случае 1.3 максимумы χ'' во всем диапазоне температур смещаются в область низких частот, что приводит к уменьшению вклада прямого механизма. Релаксацию можно описать комбинацией механизмов Рамана и прямого с параметрами $C_{Ram} = 2.90 \cdot 10^{-4} \pm 2.30 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-n}$, $n = 9.8$ (fix), $A_{dir} = 6.97 \cdot 10^{-12} \pm 6.74 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ Э}^{-4}$. Таким образом, именно туннелирование препятствует надбарьерной релаксации в случае соединения 1. Температура блокировки (T_B) для серии 1.1-1.3 составляет 7-7.25 К, диамагнитное разбавление влияния на T_B не оказывает. Сигналы χ'' для соединения 2 обнаруживаются в диапазоне частот 10-10000 Гц, из-за чего T_B достигает 10 К. Релаксация реализуется по комбинации механизмов Рамана и прямого с параметрами $C_{Ram} = 0.67 \pm 0.06 \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-n}$, $n = 4.81 \pm 0.06$, $A_{dir} = 1.20 \cdot 10^{-11} \pm 1.03 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ Э}^{-4}$ (рис. 8).

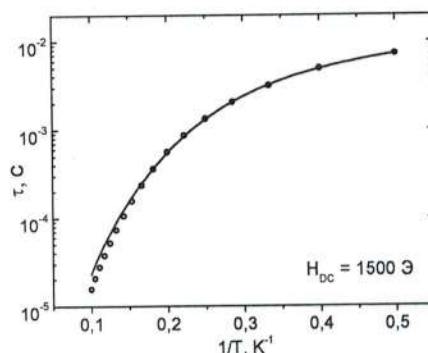


Рис. 8. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для 2

Глава 2. Гомо- и гетерометаллические комплексы кобальта(II) с дианионами диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот

Использование замещенных малоновых кислот с двумя заместителями — диметилмалоновой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) и диэтилмалоновой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) приводит к совершенно иной по сравнению с вышеописанными соединениями геометрии координационного окружения атомов Co(II) .

Был выделен гетерометаллический 1D-полимер $[\text{CoNa}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{DMF})_2]_n$ (3). Атомы Co(II) в нем имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение (CShM 4.150), образованное четырьмя дианионами $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$, два из которых координированы хелатно. Атомы 3d-металла находятся на расстоянии 5.552 Å, но при этом остаются связанными через дианионы $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ в цепь. Присутствие атомов Na не влияет на размерность полимера (рис. 9).

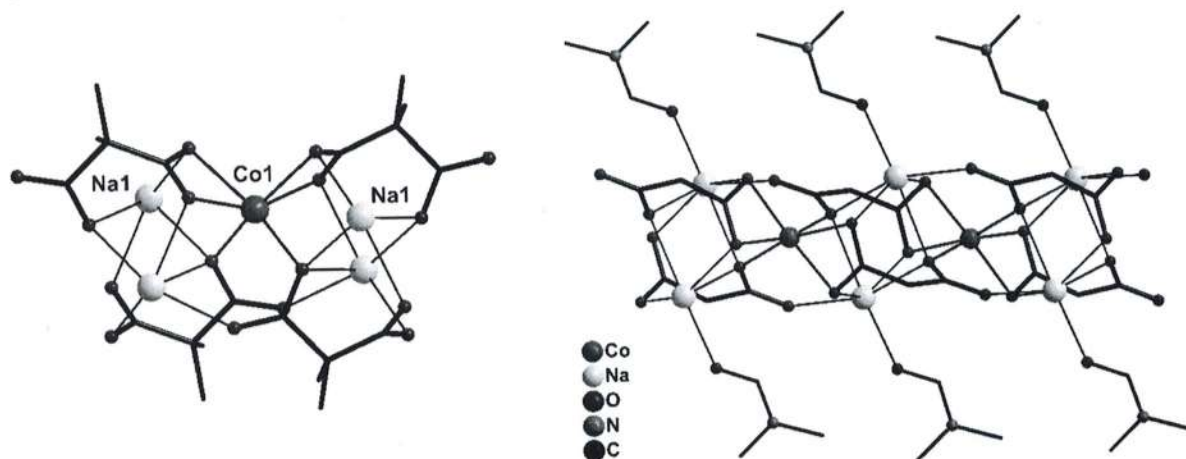


Рис. 9. Окружение атома Co и фрагмент цепи комплекса 3. Атомы Н не показаны, заместители в кислоте показаны частично.

Замена Na на Rb в структуре комплекса приводит к образованию 3D-полимера $\{[\text{Co}_4\text{Rb}_8(\text{Me}_2\text{mal})_8(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4). Атомы Co(II) в комплексе структурно неэквивалентны. Co1 находится в псевдо-тетраэдрическом окружении (CShM 1.330), образованном четырьмя дианионами $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$, Co2 имеет геометрию полиэдра типа «качели» (CShM 2.863), координируя три дианиона $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ и молекулу H_2O (рис. 10).

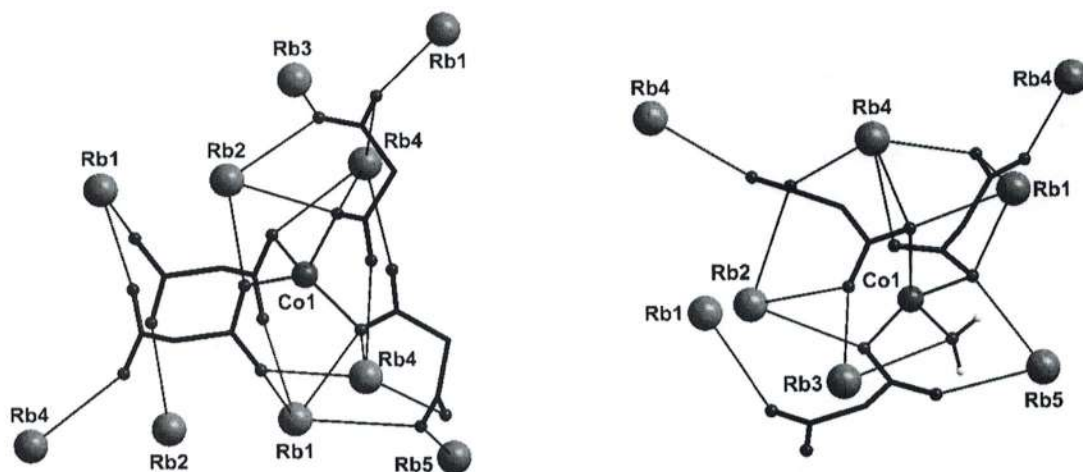


Рис. 10. Окружение атомов Co1 и Co2 в 4. Атомы Н и заместители в кислоте не показаны.

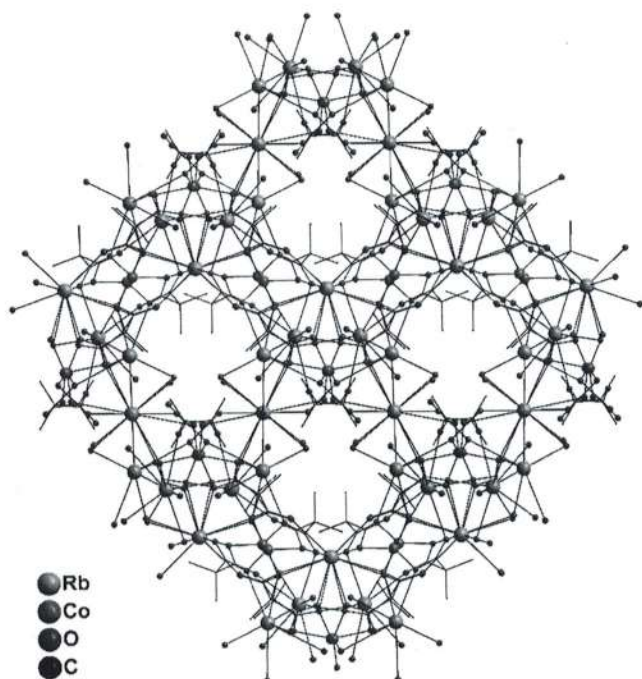


Рис. 11. Фрагмент каркаса 4. Атомы H и сольватные молекулы не показаны.

Атомы Co(II) объединены одним или двумя дианионами $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ в слои, ближайшее расстояние $\text{Co1}\cdots\text{Co1}$ составляет $5.897 \text{ \AA}$. Каркасная структура формируется за счет связывания слоев через атомы Rb (рис. 11).

При использовании цезия в качестве гетерометалла образуется 3D-полимер $\{[\text{CoCs}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

(5), в котором присутствует только один тип атомов Co(II) . Их псевдотетраэдрическое окружение ($\text{CShM } 1.727$) образовано четырьмя дианионами $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$. Как и в 4, атомы Co объединены в слои с ближайшим расстоянием $5.252 \text{ \AA}$. Каркасная структура образуется путем связывания слоев атомами Cs (рис. 12).

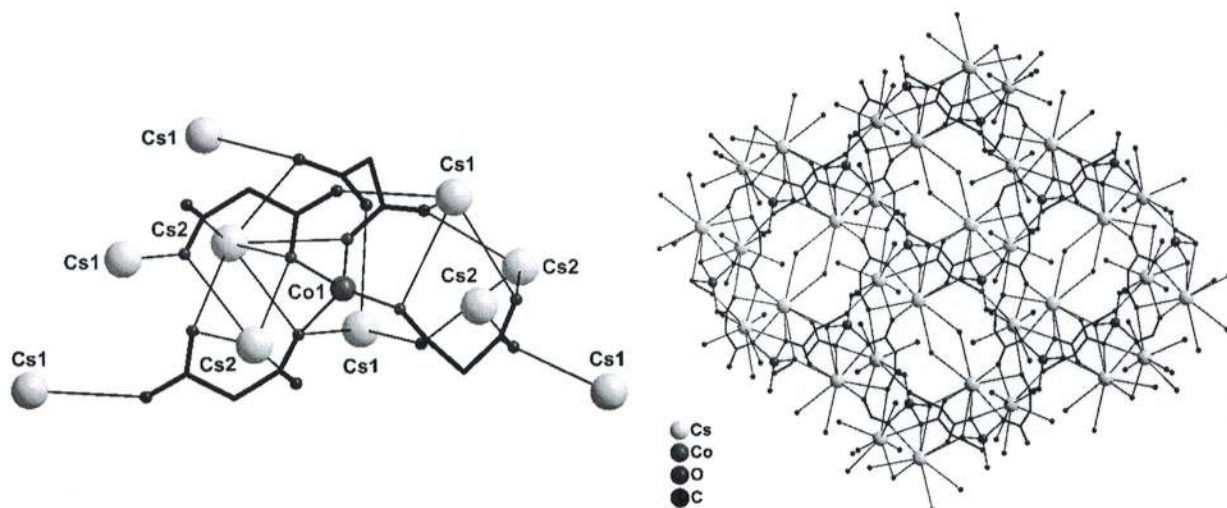


Рис. 12. Окружение атома Co и фрагмент каркаса 5. Атомы H, заместители в кислоте и сольватные молекулы не показаны.

С анионами диэтилмалоновой кислоты был получен гомометаллический комплекс $[\text{Co}(\text{HEt}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (6), в котором атомы Co(II) координируют два аниона HEt_2mal^- в аксиальных позициях и четыре молекулы H_2O в

экваториальных с образованием псевдо-октаэдрического окружения (CShM 0.114). Несмотря на наличие сильных Н-связей между комплексами в решетке, атомы Co(II) разделены на 6.424 Å (рис. 13).

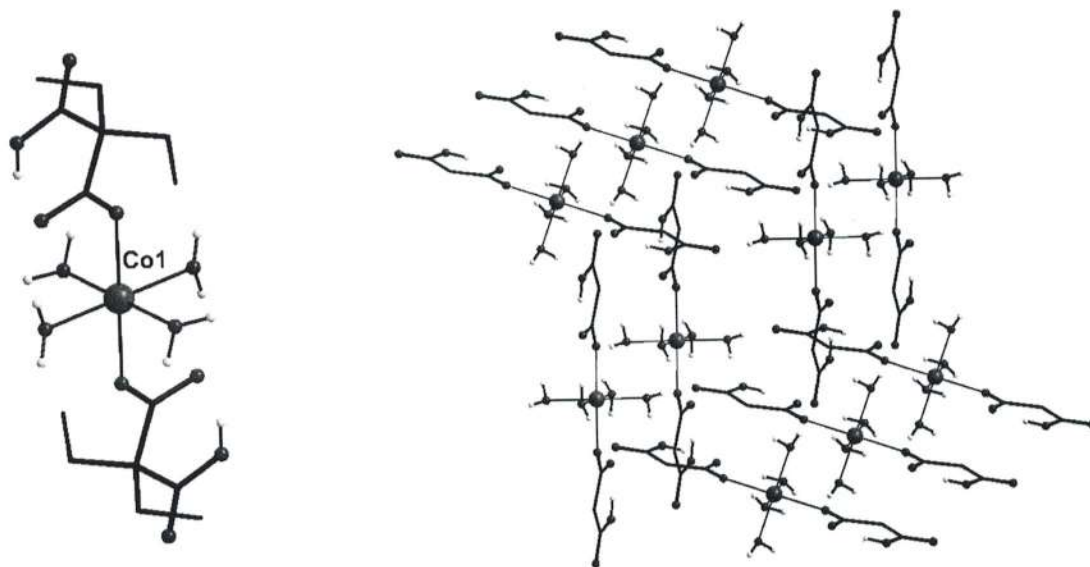


Рис. 13. Комплекс 6 и его упаковка. Атомы Н и заместители в кислоте показаны частично.

Введение в структуру цезия приводит к формированию 2D-полимера $[\text{Co}_3\text{Cs}_6(\text{Et}_2\text{mal})_6(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]_n$ (7), в котором присутствует два неэквивалентных атома Co(II) в сильно искаженном тетраэдрическом окружении (CShM 2.414 (Co1), 4.476 (Co2)). В случае Co1 оно образовано четырьмя дианионами $\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$, в случае Co2 – тремя дианионами $\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$ и молекулой H_2O (рис. 14).

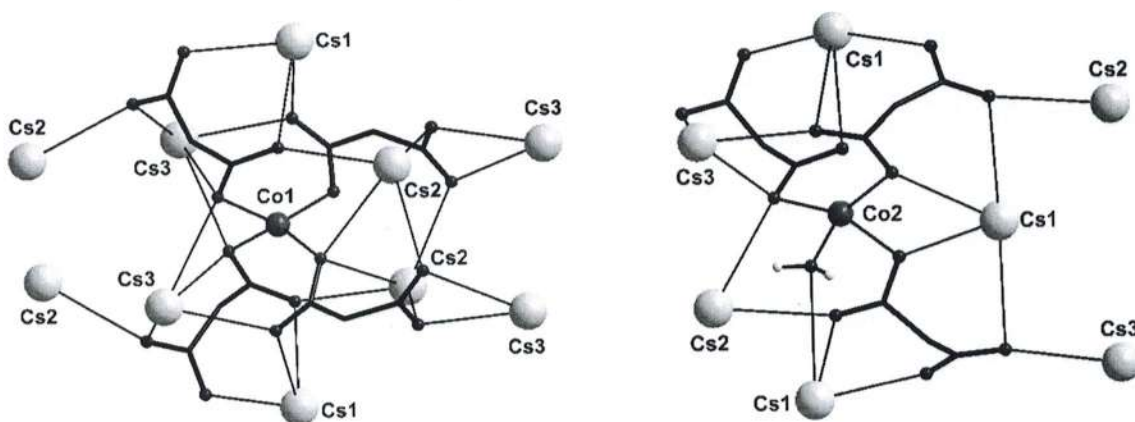


Рис. 14. Окружение атомов Co1 и Co2 в 6. Атомы Н и заместители в кислоте не показаны.

По аналогии с комплексом 5 атомы 3d-металла связываются в слои, ближайшее расстояние $\text{Co1} \cdots \text{Co1}$ составляет 6.038 Å, но в данном случае присутствие в решетке атомов Cs не повышает размерность полимера (рис. 15).

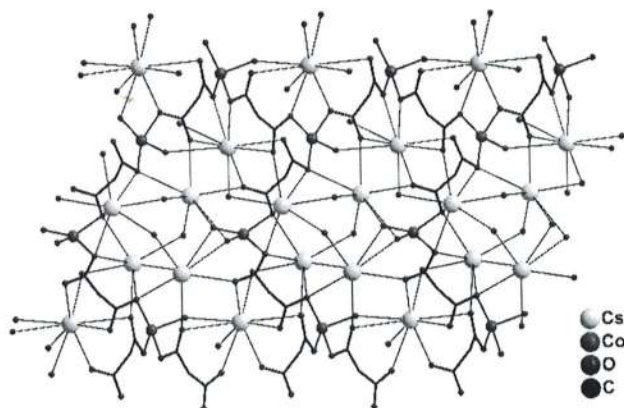


Рис. 15. Фрагмент каркаса 7. Атомы Н и заместители в кислоте не показаны.

Использование $Zn(II)$ в качестве гетерометалла позволяет выделить 3D-полимер $\{[Co_4Zn_4(Et_2mal)_8(H_2O)_8] \cdot 7.5H_2O\}_n$ (8), в структуре которого четыре кристаллографически неэквивалентных атома $Co(II)$ имеют идентичное псевдо-октаэдрическое

окружение (CShM 0.134-0.172). Оно образовано за счет координации трех дианионов Et_2mal^{2-} , один из которых координирован хелатно, и двух молекул H_2O (рис. 16). В полиэдре отсутствуют явно выраженные аксиальные и экваториальные позиции.

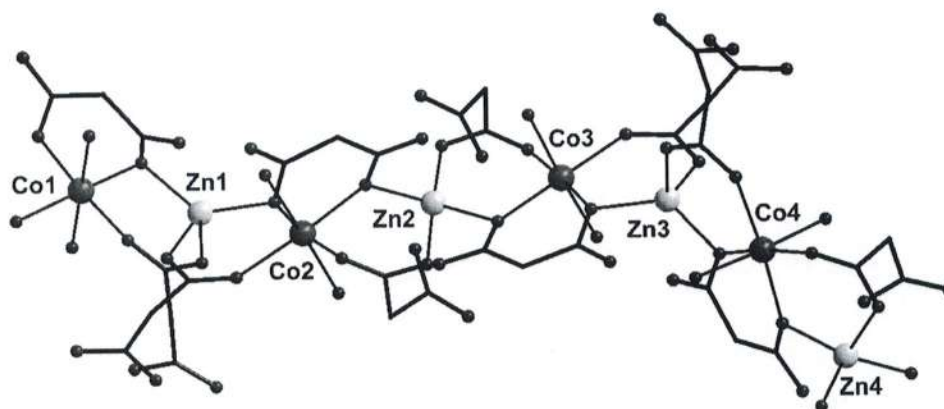


Рис. 16. Фрагмент цепи 8. Атомы Н и заместители в кислоте не показаны.

Атомы $Co(II)$ связаны через дианионы Et_2mal^{2-} в индивидуальные цепи. Каркасная структура образуется за счет связывания цепей через атомы $Zn(II)$ (рис. 17). Кратчайшее расстояние ($6.502 \text{ \AA}$) реализуется между атомами Co1 и Co4.

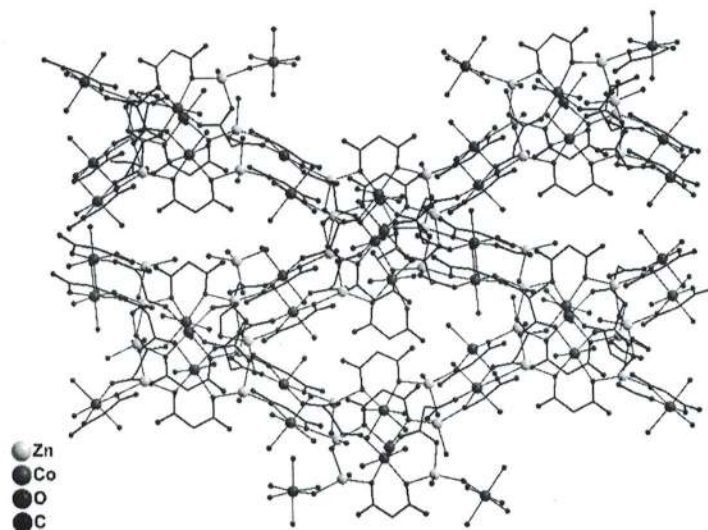


Рис. 17. Фрагмент каркаса 8. Атомы H, заместители в кислоте и сольватные молекулы не показаны.

Квантово-химические расчеты

В комплексе 3 из-за неравномерного удлинения связей, симметрия полиэдра иона Co^{2+} соответствует D_{3d} , что, как и для D_{4h} , может способствовать возникновению непогашенного орбитального углового момента и

делокализации неспаренных электронов в сторону донорных атомов лигандов. Рассчитанные энергии электронных уровней подтверждают, что основным состоянием является орбитальный дублет (табл. 3).

Анизотропия иона Co^{2+} описывается по уравнению 2 с параметрами расщепления $\Delta_{ax} = -1412.5 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 338.3 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.415$, $\lambda = -173.85 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, между ионами Co^{2+} в цепи

Таблица 3. Энергии термов и дублетов Крамерса для иона Co^{2+} в комплексе 3

Термы	Основные Состояния (D_{3d})	Спин-орбитальные состояния
4E_g	0	0
		142.2
		845.7
${}^4A_{2g}$	676.6	1098.0
		1985.1
		2098.6

присутствуют слабые ферромагнитные обмены ($J = 0.02 \text{ см}^{-1}$). В 4 ионы 3d-металла имеют различные типы симметрии кристаллического поля – C_{3v} для Co^{1+} и C_{2v} для Co^{2+} , что отражается на энергии уровней (табл. 4).

Таблица 4. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co^{1+} и Co^{2+} в 4

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (C_{3v})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (C_{2v})	Спин-орбитальные состояния
4A_2	0	0	4A_2	0	0
		22.0			72.9
${}^4A_2'$	3144.1	3080.2	4A_1	1789.9	1816.8
		3235.0			1992.6
${}^4E(1)$	4030.0	4015.3	4B_1	2310.7	2444.7
		4129.8			2556.6

В случае $\text{Co}^{1^{2+}}$ состояние $^4\text{A}_2'$ отдалено от основного сильнее, чем $^4\text{A}_1$ в $\text{Co}^{2^{2+}}$. Это приводит к меньшему разделению основного и первого возбужденного дублетов Крамерса, что сказывается на величине параметров РНП.

Так как в тетраэдрических ионах Co^{2+} угловой орбитальный момент в значительной степени погашен, анизотропия в **4** выражается через спиновый гамильтониан (ур. 3).

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^m \left[D_{\text{Co } m} \left[\hat{S}_{z \text{ Co } m}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E_{\text{Co } m} (\hat{S}_{x \text{ Co } m}^2 - \hat{S}_{y \text{ Co } m}^2) + g\mu_B \vec{B} \hat{S}_{\text{Co } m} \right] \quad (3)$$

Параметры составляют $D = 10.175 \text{ см}^{-1}$, $E = 2.381 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.280$ для $\text{Co}^{1^{2+}}$, $D = 36.253 \text{ см}^{-1}$, $E = 2.353 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.353$ для $\text{Co}^{2^{2+}}$, то есть оба иона обладают легкой плоскостью намагничивания. Анализ обменных взаимодействий выявил заметный антиферромагнитный обмен только между ионами $\text{Co}^{1^{2+}}$ ($J = -0.330 \text{ см}^{-1}$).

Симметрия кристаллического поля иона Co^{2+} в **5** – C_{3v} , поэтому энергии электронных уровней близки к значениям, полученным для иона $\text{Co}^{1^{2+}}$ в **4** (табл. 5). Определенные по уравнению 3 параметры $D = -12.953 \text{ см}^{-1}$, $E = 1.541 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.275$ указывают на наличие легкой оси намагничивания.

Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co^{2+} в **6** соответствуют симметрии кристаллического поля D_{4h} и легкоосевому типу анизотропии (табл. 5). Рассчитанные по модели Гриффита-Фиггиса (ур. 2) параметры составляют $\Delta_{\text{ax}} = -1018.55 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{\text{rh}}| = 311.95 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.393$, $\lambda = -174.15 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 5. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co^{2+} в **5** и **6**

5			6		
Термы	Основные Состояния (C_{3v})	Спин- орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин- орбитальные состояния
$^4\text{A}_2$	0	0			0
		26.5			165.8
$^4\text{A}_2'$	3242.5	3248.6	$^4\text{E}_g$	0	777.1
		3368.5		623.9	1042.5
$^4\text{E}(1)$	4832.4	4688.9	$^4\text{A}_{2g}$	1330.7	1638.3
		5543.7			1734.8

В комплексе **7** оба иона 3d-металла имеют псевдо-тетраэдрическую геометрию координационного полиэдра, но их симметрия различна – D_{2d} для

$\text{Co}1^{2+}$ и C_{2v} для $\text{Co}2^{2+}$, что подтверждается данными расчетов (табл. 6). Определенные по уравнению 3 параметры РНП ($D = 20.261 \text{ см}^{-1}$, $E = 2.234 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.313$ для $\text{Co}1^{2+}$; $D = -31.791 \text{ см}^{-1}$, $E = 8.647 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.305$ для $\text{Co}2^{2+}$) показывают различный тип магнитной анизотропии ионов.

Таблица 6. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов $\text{Co}1^{2+}$ и $\text{Co}2^{2+}$ в 7

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (D_{2d})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (C_{2v})	Спин-орбитальные состояния
4B_1	0	0 43.1	4A_2	0	0 70.3
4B_2	2685.9	2719.8 2862.3	4A_1	2302.6	2351.9 2493.5
$^4E(1)$	3511.7	3533.0 3673.7	4B_1	3767.9	3789.8 3905.6

Полученные энергии термов и дублетов Крамерса для всех ионов Co^{2+} в 8 соответствуют электронной структуре, характерной для симметрии кристаллического поля C_{4v} . Энергия первого возбужденного состояния спинового квартета превышает 1000 см^{-1} , и энергии только двух низколежащих дублетов Крамерса ниже 1100 см^{-1} (табл. 7).

Таблица 7. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов $\text{Co}1^{2+}$ - $\text{Co}4^{2+}$ в 8

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (C_{4v})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (C_{4v})	Спин-орбитальные состояния
4B_1	0	0 135.4	4B_1	0	0 120.2
4B_2	1152.2	1135.6 1411.1	4B_2	1533.2	1535.8 1764.5
4A_1	1473.4	1756.6 1876.8	4A_1	1970.0	2186.5 2284.9
Co3			Co4		
Термы	Основные состояния (C_{4v})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (C_{4v})	Спин-орбитальные состояния
4B_1	0	0 122.5	4B_1	0	0 120.9
4B_2	1539.5	1525.5 1766.1	4B_2	1531.4	1533.7 1763.6
4A_1	1799.3	2043.6 2150.7	4A_1	1949.1	2168.6 2267.0

Таким образом, основным состоянием является орбитальный синглет, что позволяет интерпретировать РНП через эффективный спиновый гамильтониан (ур. 3). Полученные параметры составляют $D = 67.649 \text{ см}^{-1}$, $E = 1.421 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.362$ для Co1^{2+} ; $D = 59.531 \text{ см}^{-1}$, $E = 4.703 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.340$ для Co2^{2+} ; $D = 61.246 \text{ см}^{-1}$, $E = 1.041 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.343$ для Co3^{2+} ; $D = 59.939 \text{ см}^{-1}$, $E = 4.435 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.342$ для Co4^{2+} .

Динамические магнитные свойства

Динамические измерения соединения **3** в поле 1500 Э показали наличие медленной магнитной релаксации по механизмам Рамана и КТН с параметрами $C_{Ram} = 46.70 \pm 4.86 \text{ с}^{-1}\text{K}^{-n}$, $n = 3.65 \pm 0.07$, $\tau_{QTM}^{-1} = 2384.57 \pm 42.34 \text{ с}^{-1}$ (рис. 18). Повышение напряженности поля до 4600 Э для предотвращения КТН обнаружило появление низкочастотного канала релаксации связанного с присутствием большого числа акустических фононов. Высокочастотный же канал описывается комбинацией механизма Рамана и небарьерного обратного-поступательного теплового поведения с параметрами $C_{Ram} = 412.19 \pm 30.70 \text{ с}^{-1}\text{K}^{-n}$, $n = 2.68 \pm 0.04$, $F_{rtb} = 6.56 \cdot 10^{-4} \pm 5.94 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}\text{K}^k$, $k = 2.26 \pm 0.12$ (рис. 19).

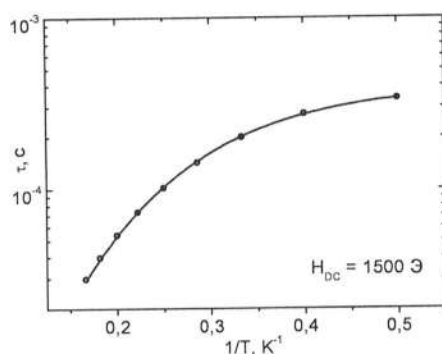


Рис. 18. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **3**

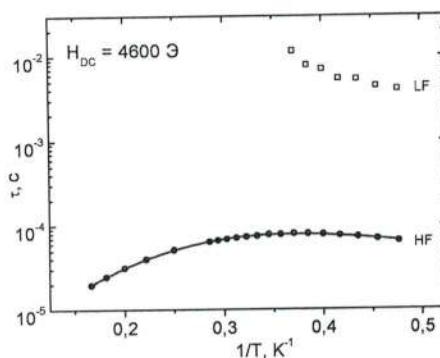


Рис. 19. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для высокочастотного и низкочастотного каналов в **3**

Изменение координационного окружения атомов Co(II) на тетраэдрическое сказывается на магнитных свойствах. В соединении **4** приложение поля 5000 Э недостаточно для полного снятия вырождения, поэтому в канале релаксации присутствует значительный вклад КТН

($\tau_{QTM}^{-1} = 4109.289 \pm 62.63 \text{ с}^{-1}$) и процесс Рамана ($C_{Ram} = 0.14 \pm 0.07 \text{ с}^{-1}\text{K}^{-n}$, $n = 10.24 \pm 0.48$) (рис. 20). При этом температура блокировки составляет 3.5 К, что значительно меньше, чем для октаэдрических комплексов с аналогичной комбинацией механизмов. В случае комплекса **5** легкоосевая анизотропия в совокупности с небольшим энергетическим зазором между основным и первым дублетами Крамерса (26.5 см^{-1}) приводит к релаксации по комбинации механизмов Орбаха и прямого с параметрами $U_{eff} = 31.81 \pm 0.28 \text{ К}$ ($21.61 \pm 0.19 \text{ см}^{-1}$), $\tau_0 = 4.70 \cdot 10^{-10} \pm 5.80 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, $A_{dir} = 1.14 \cdot 10^{-10} \pm 2.29 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}\text{K}^{-1}\text{Э}^{-4}$ (рис. 21). Кроме того, энергия барьера крайне близка к величине зазора.

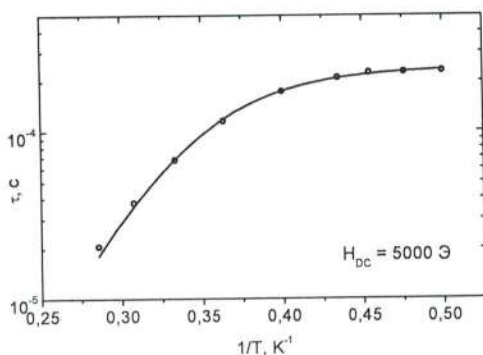


Рис. 20. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **4**

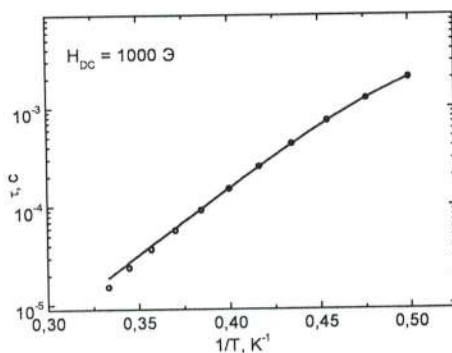


Рис. 21. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **5**

Для комплекса **6** с псевдо-октаэдрическим окружением и легкоосевой анизотропией релаксация описывается комбинацией механизмов Рамана и прямого с параметрами $C_{Ram} = 0.48 \pm 0.09 \text{ с}^{-1}\text{K}^{-n}$, $n = 6.5$ (fix), $A_{dir} = 2.10 \cdot 10^{-10} \pm 7.72 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}\text{K}^{-1}\text{Э}^{-4}$ (рис. 22). Так как в медленную релаксацию соединения **7** вносят вклад оба иона Co^{2+} , индуцированная полем прямая релаксация между основными уровнями ($A_{dir} = 6.60 \cdot 10^{-9} \pm 5.26 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}\text{K}^{-1}\text{Э}^{-4}$) порождает достаточную энергию для реализации механизма Орбаха через возбужденные дискретные спиновые уровни ($U_{eff} = 21.02 \pm 0.50 \text{ К}$ ($14.61 \pm 0.35 \text{ см}^{-1}$), $\tau_0 = 3.56 \cdot 10^{-8} \pm 6.04 \cdot 10^{-9} \text{ с}$) (рис. 23).

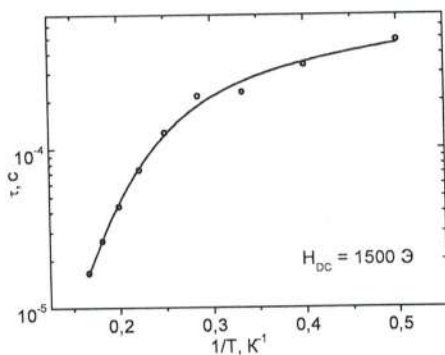


Рис. 22. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **6**

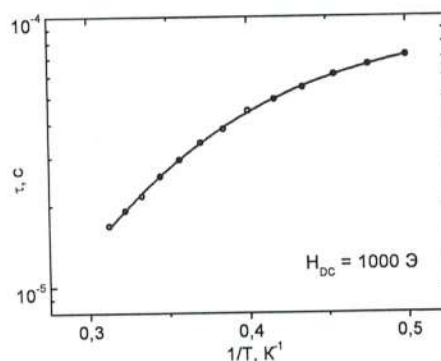


Рис. 23. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **7**

При этом эффективный барьер имеет величину, сопоставимую с энергией фонона, что подтверждает наличие данного механизма.

Полученная зависимость τ от $1/T$ для комплекса **8** (рис. 24) с легкоплоскостным типом анизотропии описывается как комбинация механизмов Рамана и прямого с параметрами $C_{Ram} = 86.17 \pm 4.49 \text{ с}^{-1}\text{K}^{-n}$, $n = 4.49 \pm 2.48$, $A_{dir} = 8.02 \cdot 10^{-10} \pm 1.34 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}\text{K}^{-1}\text{Э}^{-4}$). Наблюдаемая

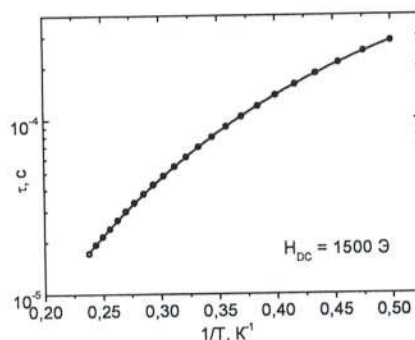


Рис. 24. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **8**

температура блокировки 4.2 К чуть ниже, чем для комплексов с легкоплоскостной анизотропией.

Глава 3. Гомо- и гетерометаллические комплексы кобальта(II) с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

В качестве кислоты с циклическим заместителем была использована циклопропан-1,1-дикарбоновая (H_2cpdc).

Гомометаллический комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) в структуре содержит две неэквивалентные несвязанные комплексные единицы. Дианион $[\text{Co}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ по строению аналогичен бисхелатному блоку в полимере **2**. Однако отклонение полиэдра атома Co1 от октаэдра выражено сильнее (CShM 0.171) за счет более коротких экваториальных связей и более

длинных аксиальных, что обусловлено отсутствием в составе комплекса гетерометалла, искажающего координационную сферу. Катион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ образован атомом Co2 , координирующим шесть молекул H_2O с образованием псевдо-октаэдрического полиэдра (CShM 0.116). За счет Н-связей формируется слоистая супрамолекулярная структура, ближайшее расстояние $\text{Co1} \cdots \text{Co2}$ 5.120 Å допускает обменные взаимодействия (рис. 25).

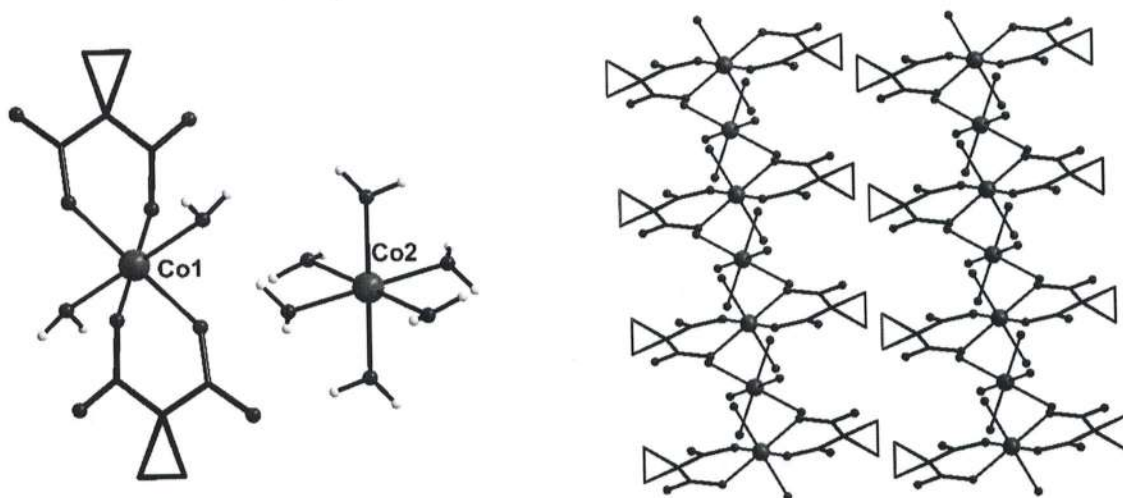


Рис. 25. Комплекс 9 и его упаковка комплекса. Сольватные молекулы не показаны, атомы Н показаны частично.

С атомами Rb был получен гетерометаллический 3D-полимер $\{[\text{Co}_3\text{Rb}_6(\text{cpdc})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (10). В его структуре присутствуют два неэквивалентных бисхелатных блока $\{\text{Co}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ с псевдо-октаэдрической геометрией окружения атомов металла (CShM 0.060 (Co1), 0.152 (Co2)) (рис. 26).

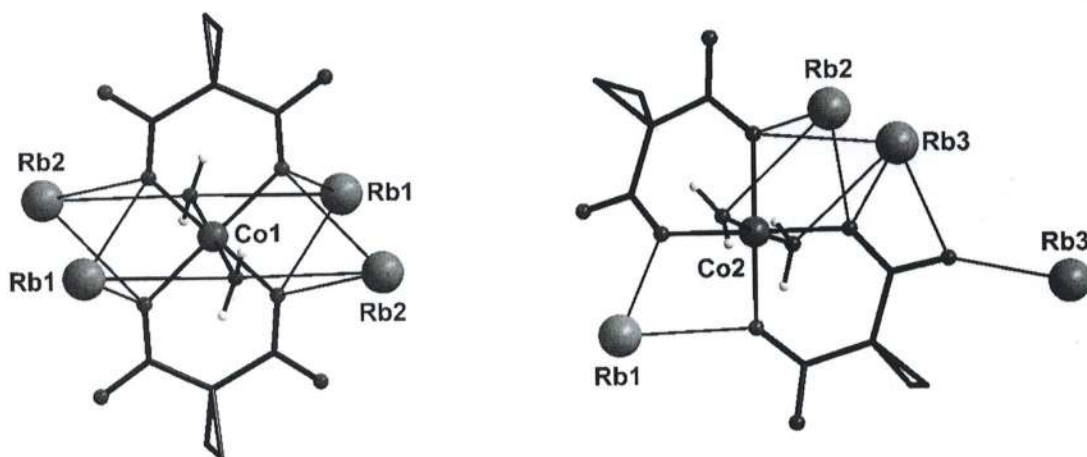


Рис. 26. Окружение атомов Co1 и Co2 в 10. Атомы Н при атомах С не показаны.

Блоки связываются в слои через атомы Rb, а каркасная структура формируется за счет их связи через мостиковые молекулы H₂O (рис. 27). Взаимодействия между атомами

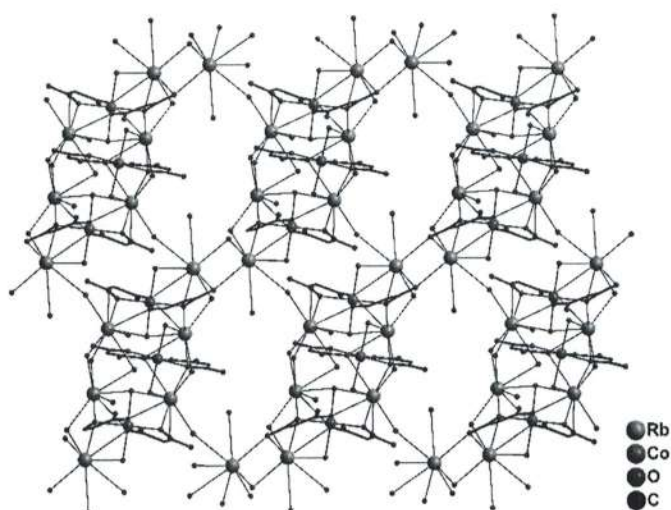


Рис. 27. Фрагмент каркаса **10**. Атомы H, заместители в кислоте и сольватные молекулы не показаны.

Co(II) нет, ближайшее расстояние составляет 6.485 Å. Замена щелочного металла на Cs приводит к образованию 2D-полимера [CoCs₂(cpdc)₂(H₂O)₆]_n (**11**). Он также сформирован из бисхелатных блоков, не связанных друг с другом (рис. 28). Атомы Co(II) в

структуре эквивалентны (CShM 0.109), и хотя они находятся на расстоянии 5.265 Å, обменные пути, как и в **10**, отсутствуют.

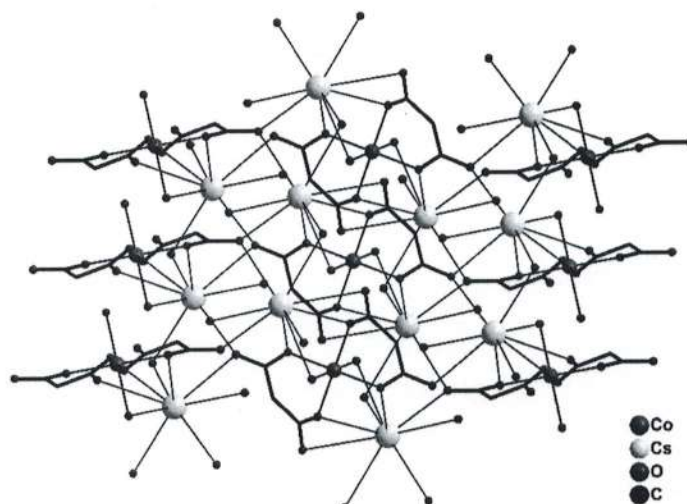
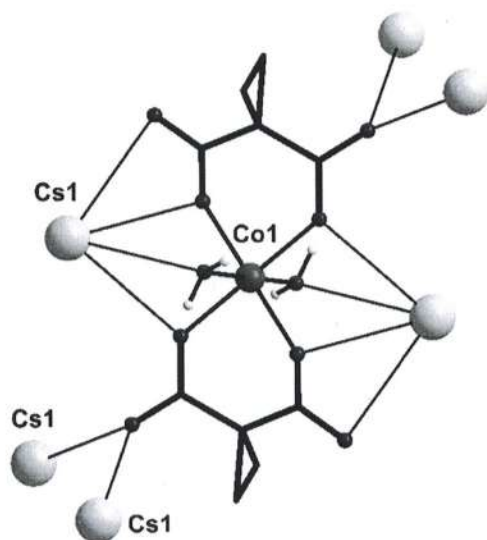


Рис. 28. Окружение атома Co и фрагмент слоя комплекса **11**. Атомы H и заместители в кислоте показаны частично.

Была предложена методика синтеза 2D-полимера {[CoCa₂(cpdc)₃]·3H₂O}_n (**12**), содержащего трисхелатные блоки {Co(cpdc)₃}⁴⁻. Искажение атомов Co(II) отлично от идеального октаэдра, однако все длины связей Co—O одинаковы. Атомы Ca связывают трисхелатные фрагменты в слой (рис. 29). За счет объемного окружения атомы Co(II) хорошо экранированы и отдалены друг от друга на 9.605 Å.

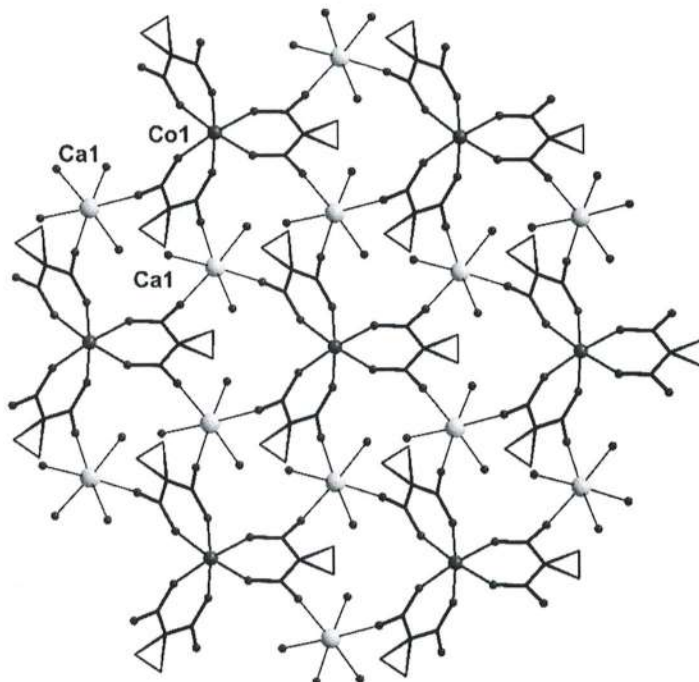


Рис. 29. Фрагмент слоя 12. Атомы Н и сольватные молекулы не показаны.

Квантово-химические расчеты

Значения энергий электронных уровней показывают, что орбитальный момент в комплексе **9** для обоих ионов Co^{2+} в значительной степени погашен, несмотря на симметрию кристаллического поля D_{4h} (табл. 8). Это связано с удлинением аксиальных связей и, как следствие, меньшим перекрыванием d-орбиталей с донорными атомами лигандов.

Таблица 8. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co^{1+} и Co^{2+} в **9**

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния
$^4A_{2g}$	0	0	$^4A_{2g}$	0	0
		147.1			105.2
4E_g	1079.4	1208.9	4E_g	1015.7	1091.3
		1412.9			1264.3
	1580.9	1839.7		1858.6	2091.3
		1923.5			2152.7

В связи с чем анизотропия обоих ионов описывается через спиновый гамильтониан (ур. 3). Параметры РНП составляют $D = 70.957 \text{ см}^{-1}$, $E = 11.211 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.394$ для Co^{1+} , $D = 48.221 \text{ см}^{-1}$, $E = 12.152 \text{ см}^{-1}$, $g_{iso} = 2.353$ для Co^{2+} . Учет межмолекулярных взаимодействий показывает слабый

антиферромагнитный обмен между $\text{Co1}\cdots\text{Co1}$ ($J_1 = -0.04 \text{ см}^{-1}$) и $\text{Co2}\cdots\text{Co2}$ ($J_2 = -0.05 \text{ см}^{-1}$).

Так как бисхелатные блоки $\{\text{Co}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ в **10** и **11** схожи по строению и симметрии кристаллического поля D_{4h} , их электронная структура довольно близка (табл. 9-10). Как было отмечено ранее, подобные значения энергий указывают на наличие непогашенного углового орбитального момента.

Таблица 9. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co1^{2+} и Co2^{2+} в **10**

Co1			Co2		
Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния
4E_g	0	0	4E_g	0	0
		265.9			234.9
	156.1	588.3		356.3	684.2
${}^4A_{2g}$		914.7	${}^4A_{2g}$		979.6
	1722.4	2120.2		1669.2	2006.7
		2215.5			2105.2

Рассчитанные по уравнению 2 параметры анизотропии для ионов кобальта: в **10** – $\Delta_{ax} = -1643.95 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 78.05 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.265$, $\lambda = -173.94 \text{ см}^{-1}$ для Co1^{2+} , $\Delta_{ax} = -1491.05 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 178.15 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.394$, $\lambda = -173.88 \text{ см}^{-1}$ для Co2^{2+} ; в **11** – $\Delta_{ax} = -1404.55 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 343.15 \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2.405$, $\lambda = -173.94 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, все ионы обладают легкой осью намагничивания, однако в случае **11** присутствует большой вклад ромбичности.

Таблица 10. Энергии термов и дублетов Крамерса для ионов Co^{2+} в **11** и **12**

11			12		
Термы	Основные состояния (D_{4h})	Спин-орбитальные состояния	Термы	Основные состояния (D_{3d})	Спин-орбитальные состояния
4E_g	0	0	4E_g	0	0
		182.5			351.2
	686.3	897.7		0.1	356.5
${}^4A_{2g}$		1139.8	${}^4A_{2g}$		924.6
	1747.7	2015.1		12.5	935.7
		2104.9			1020.4

Уникальный случай квазивырождения наблюдается в комплексе **12**. Все длины связей $\text{Co}-\text{O}$ одинаковы, из-за чего не возникает эффект Яна-Теллера. Но чуть отличная от идеальной группы D_{3d} симметрия полиэдра приводит к

возникновению орбитального вклада. Орбитальный дублет расщепляется на пару близко расположенных уровней, разница в энергиях которых всего 0.1 см^{-1} (табл. 10). Спин-орбитальные же состояния порождаются в том числе смешением с остальными термами квартета 4F . Вычисленные по модели Гриффита-Фиггиса (ур. 2) параметры $\Delta_{ax} = -12.45 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 0.05 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -174.10 \text{ см}^{-1}$ подтверждают наличие углового орбитального вклада и легкоосевой тип анизотропии.

Динамические магнитные свойства

Динамические измерения соединения **9** обнаруживают сигналы χ'' в широком диапазоне 100-10000 Гц, за счет чего температура блокировки достигает 9 К. По аналогии с комплексом **1**, в канале релаксации, кроме механизмов Рамана и прямого ($C_{Ram} = 2.46 \cdot 10^{-3} \pm 4.02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 7.5$ (fix), $A_{dir} = 1.78 \cdot 10^{-10} \pm 1.85 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$), присутствует вклад КТН ($\tau_{QTM} = 292.93 \pm 47.72 \text{ с}^{-1}$) (рис. 30). Для подавления туннелирования был получен Zn-разбавленный комплекс $[\text{Co}_{0.31}\text{Zn}_{0.69}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_{0.31}\text{Zn}_{0.69}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9.1**). В оптимальном поле сигналы противофазной восприимчивости наблюдаются почти во всем частотном диапазоне, что повышает T_B до 9.5 К. Медленная магнитная релаксация описывается комбинацией механизмов Орбаха, Рамана и прямого с параметрами $U_{eff} = 68.30 \pm 2.20 \text{ К}$ ($47.47 \pm 1.53 \text{ см}^{-1}$), $\tau_0 = 2.30 \cdot 10^{-8} \pm 7.15 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $C_{Ram} = 1.46 \pm 0.16 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 3.56 \pm 0.07$, $A_{dir} = 1.63 \cdot 10^{-11} \pm 1.12 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$ (рис. 31).

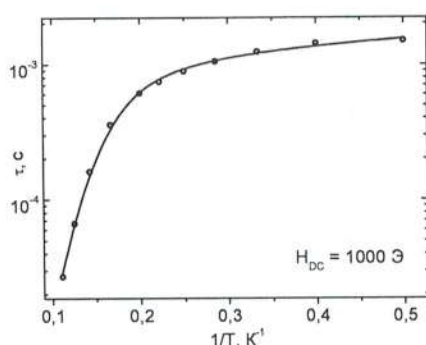


Рис. 30. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **9**

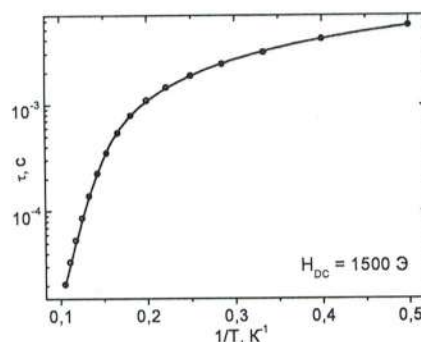


Рис. 31. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **9.1**

Неэквивалентность электронной структуры ионов Co^{2+} в комплексе **10** помимо механизмов Рамана и прямого ($C_{\text{Ram}} = 1.51 \pm 0.02 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 4.1$ (fix), $A_{\text{dir}} = 1.10 \cdot 10^{-10} \pm 3.00 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$) позволяет реализоваться механизму Орбаха ($U_{\text{eff}} = 44.88 \pm 0.92 \text{ К}$ ($31.19 \pm 0.64 \text{ см}^{-1}$), $\tau_0 = 1.15 \cdot 10^{-7} \pm 2.05 \cdot 10^{-8} \text{ с}$) (рис. 32). Напротив, в случае комплекса **11** медленная магнитная релаксация уже не включает процесс Орбаха и проходит по комбинации механизмов Рамана, прямого и КТН с параметрами $C_{\text{Ram}} = 0.11 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 6.28 \pm 0.05$, $A_{\text{dir}} = 1.68 \cdot 10^{-11} \pm 7.53 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$, $\tau_{\text{QTM}}^{-1} = 510.79 \pm 7.48 \text{ с}^{-1}$ (рис. 33). $T_{\text{В}}$ для **10** и **11** составляет 8 К.

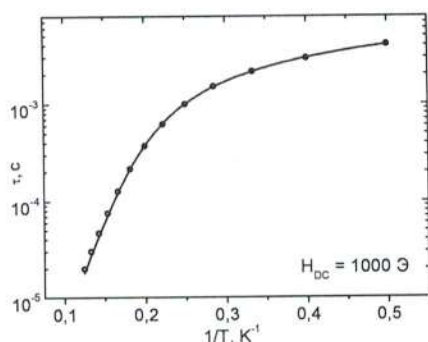


Рис. 32. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **10**

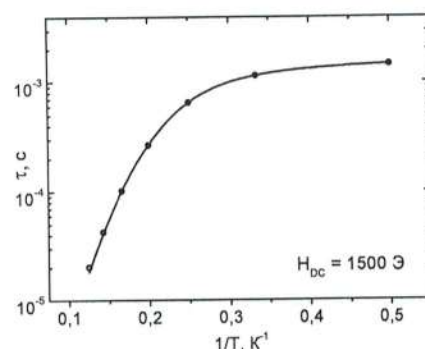


Рис. 33. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **11**

Сигналы мнимой компоненты восприимчивости для **12** наблюдаются в широкой области частот ~ 10 -10000 Гц, $T_{\text{В}}$ составляет 9 К. Релаксация описы-

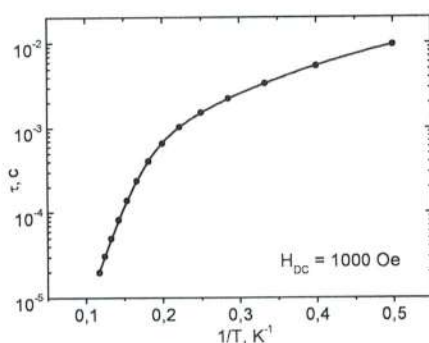


Рис. 34. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **12**

вается комбинацией механизмов Орбаха, Рамана и прямого с параметрами $U_{\text{eff}} = 60.89 \pm 2.91 \text{ К}$ ($42.32 \pm 2.02 \text{ см}^{-1}$), $\tau_0 = 1.75 \cdot 10^{-8} \pm 9.10 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $C_{\text{Ram}} = 10.83 \pm 0.07 \text{ с}^{-1}\text{К}^{-n}$, $n = 2.9$ (fix), $A_{\text{dir}} = 1.19 \cdot 10^{-11} \pm 3.11 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}\text{К}^{-1}\text{Э}^{-4}$. Экспоненциальная зависимость в высокотемпературной

области и наличие барьера обусловлены сильным смешением дублетов $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$ при приложении внешнего магнитного поля и температурно-активируемым туннелированием (рис. 34).

Выводы

- Была получена серия координационных соединений Co(II) с дианионами замещенных малоновых кислот. Для всех соединений (за исключением изоструктурных Zn -разбавленных) были выполнены квантово-химические расчеты *ab initio*; для соединений с расстоянием $\text{Co}\cdots\text{Co}$ менее $5.6 \text{ \AA}$ и имеющих обменные пути – расчеты BS-DFT. Также, для всех комплексов были проведены магнетохимические измерения.
- Показано, что с дианионами этилмалоновой, диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот образуются комплексы с координационными числами Co(II) от четырех до шести. Дианионы аллилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислот при координации приводят к образованию бисхелатных фрагментов $\{\text{Co}(\text{An}^-)_2(\text{H}_2\text{O})\}^{2-}$, где атомы Co(II) гексакоординированы.
- На примере координационных соединений с дианионами этилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислот показано, что диамагнитное разбавление в матрице Zn способно эффективно подавлять КТН.
- Установлено влияние симметрии полиэдров Co(II) на тип магнитной анизотропии. Обнаружено, что не только тип анизотропии влияет на механизмы медленной магнитной релаксации, но и присутствие в структуре комплексов неэквивалентных ионов Co^{2+} .
- Выявлено, что комплексы, в составе которых присутствуют ионы Co^{2+} с искаженным октаэдрическим кристаллическим полем, обладают температурой блокировки (T_B) от 4.2 до 9 К. Комплексы с псевдо-тетраэдрическим кристаллическим полем ионов Co^{2+} проявляют T_B от 3 до 3.5 К.