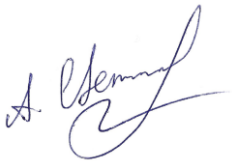
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)



На правах рукописи

Светогорова Анна Константиновна

Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот

Специальность: 1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель: **Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Абрамов Павел Александрович**, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета (ИШХБМТ ТПУ)

Павлов Александр Александрович, доктор химических наук, заведующий центром «Цифровое материаловедение» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН)

Защита диссертации состоится «20» октября 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.004.93 в конференц-зале ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН, http://www.igic.ras.ru/

Автореферат разослан «18» сентября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук — Рюмин М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Мономолекулярные магниты (англ. single-molecule magnets, SMM) – это соединения, в которых каждая молекула функционирует как отдельный магнитный домен, а присущая им медленная магнитная релаксация обеспечивает сохранение остаточной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля. Благодаря данному свойству SMM являются перспективными кандидатами для создания систем высокоплотного хранения данных и квантовых вычислений, в том числе для использования в качестве логических кубитов. На основе мономолекулярных магнитов путем химической сборки возможно получение супрамолекулярных кластеров, обладающих квантовыми свойствами. Использование квантовых состояний с длительным временем когерентности способствует созданию принципиально новых алгоритмов, не реализуемых на классических компьютерах с использованием традиционных вычислительных методов.

В настоящее время научный интерес в области молекулярного магнетизма вызывают комплексы кобальта(II) из-за крамерсовой природы иона металла, относительно высокого собственного магнитного момента и значительной магнитной анизотропии. В координационных соединениях ионы Co^{2+} демонстрируют широкий спектр типов координационного окружения в зависимости от лиганда и проявляют различные типы магнитной анизотропии. Яркими примерами мономолекулярных магнитов на основе кобальта(II) являются соединения с координационным числом 2. Например, комплексы [Co(L^X)(Ndmp)] (L^1 – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1*H*-имидазол-3-иум-2-ид, L^2 – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-бензо[d]имидазол-3-иум-2-ид, L^3 – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-иум-2-ид, dmp – димезитилфенил) проявляют медленную магнитную релаксацию в отсутствие постоянного магнитного поля по механизмам Рамана и Орбаха с гигантскими барьерами перемагничивания от 288 $см^{-1}$ до 413 $см^{-1}$ [1]. Для моноядерного соединения [Co($C(SiMe_2Onaph)_3)_2$] (naph – нафтил) с линейной координацией лигандов была обнаружена релаксация, описываемая комбинацией механизмов Орбаха, квантового туннелирования намагниченности (КТН) и ангармонического процесса (U_{eff} = 450 $см^{-1}$) [2]. Однако данные соединения неустойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха. В 2016 году была исследована серия стабильных комплексов [Co($C_3S_5)_2$](X) (X = NBu_4^+, PPh_4^+, [K(18-crown-6)]$^+$) с псевдотетраэдрическим координационным окружением, для которых зарегистрированы адресные переходы между энергетическими уровнями, что объединило свойства SMM и квантовой запутанности [3].

Так как параметры анизотропии ионов Co^{2+} определяются их электронной структурой, контроль типа и величины анизотропии может осуществляться посредством модификации кристаллического поля, например, путем изменения его симметрии. В связи с этим важным аспектом направленного дизайна мономолекулярных магнитов является моделирование координационного окружения за счет выбора лигандов, а также комплексный анализ структурных особенностей соединений (форма координационного

окружения, длины связей металл-лиганд, величины валентных углов, расстояние между парамагнитными центрами) и их влияния на магнитные свойства.

В данном контексте координационные соединения на основе полидентатных O-донорных лигандов представляют особый интерес. В отличие от монодентатных лигандов, образующих гибкую координационную оболочку и тем самым увеличивающих спин-фононное взаимодействие, что приводит к ускорению магнитной релаксации, карбоксилатные лиганды склонны к жесткой полидентатной координации, в том числе с образованием хелатных циклов. Помимо этого, их отрицательный заряд обеспечивает прочное связывание с атомами металлов, а координационная вариативность позволяет формировать стабильные высокоспиновые соединения с различными типами упаковки.

Цель работы заключается в установлении влияния заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты и диамагнитного катиона на релаксационные характеристики координационных соединений кобальта(II).

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи работы**:

- разработка методик синтеза гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот;
- определение строения и фазовой чистоты полученных соединений методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции;
- проведение квантово-химических расчетов *ab initio* и DFT для установления электронной структуры ионов Co^{2+}, параметров расщепления в нулевом поле и магнитных обменных взаимодействий;
- определение статической и динамической магнитной восприимчивости соединений;
- установление взаимосвязи между строением лиганда, строением комплекса и его магнитными характеристиками.

Научная новизна работы:

- разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических замещенных малонатов кобальта(II), проявляющих свойства мономолекулярных магнитов, устойчивых к кислороду и влаге воздуха;
- на примере замещенных малонатов кобальта(II) предложена и экспериментально подтверждена стратегия управления динамикой медленной магнитной релаксации путем изменения заместителей в анионах кислот и катионов диамагнитных металлов;
- показана возможность регулирования вклада квантового туннелирования намагниченности (КТН) в канал медленной магнитной релаксации за счет изменения расстояния Co···Co в кристаллической решетке;
- установлена связь между плотностью кристаллической решетки и магнитными свойствами. Показано, что уплотнение решетки за счет введения катионов диамагнитных *s*-металлов позволяет экранировать спиновую систему от оптико-акустических фононов и тем самым увеличивать время релаксации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, углубляют понимание физических аспектов, определяющих медленную магнитную релаксацию в сложных координационных системах. На основе детального теоретического рассмотрения электронной структуры ионов Co^{2+} в соединениях и динамики релаксации были систематизированы выявленные закономерности.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность используемых в работе лигандов для направленного синтеза моноядерных, а также гомо- и гетерометаллических полиядерных соединений со свойствами SMM.

Разработанные методики синтеза новых соединений не требуют особых условий, таких как проведение реакций в инертной атмосфере, при длительном нагревании или при повышенном давлении. Сочетание прогнозируемых магнитных характеристик, простоты синтеза, стабильности и наличия медленной магнитной релаксации делает полученные координационные соединения перспективными кандидатами для создания новых элементов для записи информации, логических кубитов.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот;
- определение кристаллической структуры полученных соединений методом монокристальной рентгеновской дифракции;
- квантово-химические расчеты электронной структуры ионов Co^{2+}, параметров расщепления в нулевом поле и магнитных обменных взаимодействий (*ab initio*, DFT);
- результаты магнетохимических исследований полученных соединений;
- анализ влияния заместителя в замещенной малоновой кислоте и диамагнитного гетерометалла на строение и упаковку комплексов, электронную структуру ионов Co^{2+} и медленную магнитную релаксацию.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы представлены на конференциях международного и всероссийского уровней: 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, 2021), 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), X International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets” (Novosibirsk, Russia, 2023), The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (Nanjing, China, 2023), Всероссийской конференции «VIII Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2024), XIX Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2025), Всероссийской

конференции «VIII Разуваевские чтения» (Нижний Новгород, 2025), VIII–XVI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018–2026).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 19 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора заключался в выполнении всего объема синтетической работы, выделении и очистке образцов, исследовании их методами ИК-спектроскопии и монокристальной рентгеновской дифракции, проведении квантово-химических расчетов (*ab initio*, DFT), интерпретации данных статической и динамической магнитной восприимчивости. Автор принимал участие в постановке задач исследования и формулировании выводов.

Методы исследования и степень достоверности результатов.

Структура комплексов кобальта(II), синтезированных в рамках диссертационной работы, и их фазовая чистота были установлены методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции. Соотношение ионов металлов в диамагнитно разбавленных образцах было определено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Квантово-химические расчеты *ab initio* электронной структуры ионов Co^{2+} и параметров расщепления в нулевом поле (CASSCF/NEVPT2, DKH-def2-TZVP + def2/JK) и расчеты обменных магнитных взаимодействий (BS-DFT, B3LYP, def2-TZVP/D3BJ) были выполнены на основе экспериментальной геометрии по данным РСА в программе ORCA (5.0.4) [4]. Исследование магнитной восприимчивости соединений проводилось в статическом и динамическом режимах в полях напряженностью 0–5000 Э в частотном диапазоне 10–10000 Гц.

Достоверность полученных результатов и выводов и непротиворечивая интерпретация полученных данных обеспечиваются применением высокоточных физико-химических методов (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимические измерения), подтверждением экспериментальных данных квантово-химическими расчетами, а также независимой экспертной оценкой редакционных коллегий журналов, в которых опубликованы материалы работы.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа соответствует ПП. 1, 5, 11 паспорта специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов), выводов, списка используемой литературы (119 наименований) и приложений. Работа изложена на 180 страницах и включает 91 рисунок, 45 таблиц и 10 схем.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 19-73-10181) и Государственного задания ИОНХ РАН (№ 1021071712871-4-1.4.2).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, приведены данные об апробации работы, а также обоснована научная новизна исследования и его практическая значимость.

Глава 1 (Литературный обзор). Систематизированы современные представления о физической природе мономолекулярного магнетизма – магнитной анизотропии и медленной магнитной релаксации. Рассмотрены методики синтеза, строение и магнитные свойства координационных соединений кобальта(II) с анионами карбоновых кислот и дикетонатами, депонированных в Кембриджской базе структурных данных.

Глава 2 (Экспериментальная часть). Приведены методики синтеза новых гомо- и гетерометаллических координационных соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, описаны результаты физико-химических методов анализа, использованных для идентификации и характеризации соединений (элементный анализ, ИК-спектроскопия, АЭС-ИСП, монокристальная и порошковая рентгеновская дифракция, измерения магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режимах), приведен уровень теории для квантово-химических расчетов.

Глава 3 (Обсуждение результатов).

3.1. Синтез и строение

С целью исследования взаимосвязи между строением соединений и магнитными свойствами была синтезирована серия комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, различающихся количеством и природой органических заместителей (рис. 1).

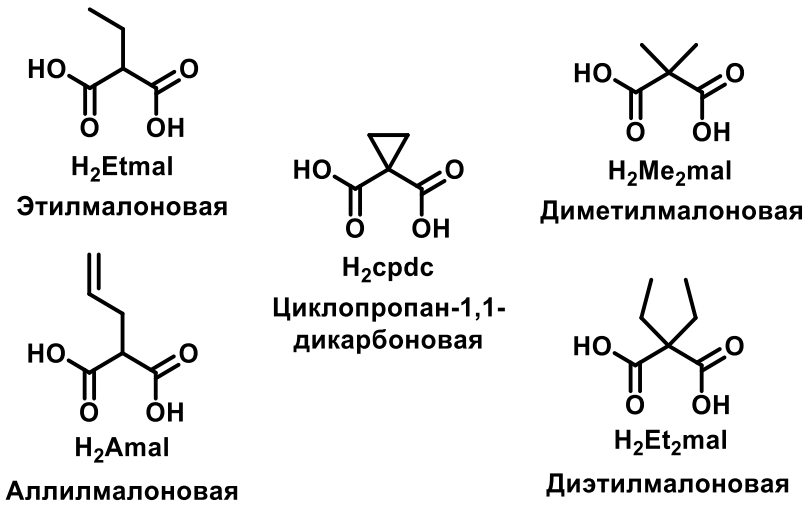


Рис. 1. Строение кислот, используемых в работе

Синтез всех соединений проводился схожим образом: *in situ* получали соль замещенной малоновой кислоты с катионом щелочного или щелочноземельного металла или органическим катионом, затем к раствору добавляли соль кобальта(II), а в случае соединения **7** – соли кобальта(II) и лютеция(III) (табл. 1). В качестве растворителей были использованы вода, этанол, диметилформамид или ацетонитрил.

Таблица 1. Компоненты синтеза и состав полученных координационных соединений (*указаны выбор реагентов, формула соединения*)

№	Соль Co(II)	Кислота	Дополнительный катион	Формула соединения
1	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2Etmal	NH_4^+	$[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$
2	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	H_2Amal	Ba^{2+}	$[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$
3	$Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$	H_2cpdc	Na^+ или K^+	$[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$
4			Rb^+	$\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O\}_n$
5			Cs^+	$[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$
6			Ca^{2+}	$\{[Ca_2Co(cpdc)_3] \cdot 3H_2O\}_n$
7			NBu_4^+, Lu^{3+}	$(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2$ $[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}] \cdot 4H_2O$
8	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2Me_2mal	Na^+	$[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$
9			Rb^+	$\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8] \cdot 5H_2O\}_n$
10			Cs^+	$\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$
11	$Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$	H_2Et_2mal	Ba^{2+}	$[Co(HEt_2mal)_2(H_2O)_4]$
12	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		Cs^+	$[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$

3.1.1 Координационные соединения кобальта(II) с анионами этилмалоновой и аллилмалоновой кислот

В синтезированном гомометаллическом соединении 1D-полимерного строения $[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (**1**) присутствуют два неэквивалентных атома Co(II) в различном окружении. Атомы Co1 имеют искаженное октаэдрическое окружение, сформированное двумя координированными дианионами $Etmal^{2-}$ в аксиальных позициях и четырьмя молекулами H_2O в экваториальных. Из-за удлиненных аксиальных связей полиэдр принимает форму тетрагональной бипирамиды (симметрия D_{4h}). Атомы Co2 координируют два дианиона $Etmal^{2-}$ и молекулу H_2O с образованием тригонально-бипирамидальной формы полиэдра (симметрия D_{3h}) (рис. 2). Дианионы $Etmal^{2-}$ выступают в роли хелатно-мостиковых лигандов, формируя шестичленные хелатные циклы на атомах Co2 и последовательно связывая Co1 и Co2 в бесконечные цепи с кратчайшим расстоянием Co···Co 5.20 Å. В кристаллической решетке цепи образуют H-связанный супрамолекулярный каркас с расстоянием Co1···Co2 между цепями 5.39 Å.

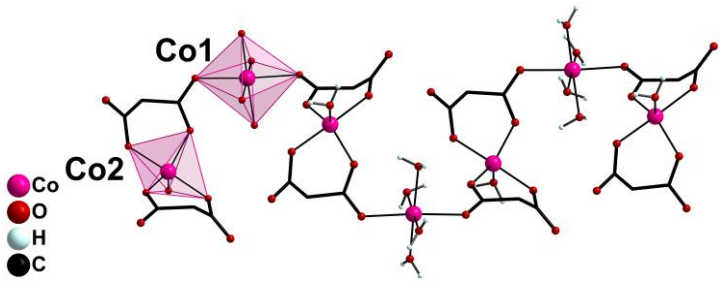
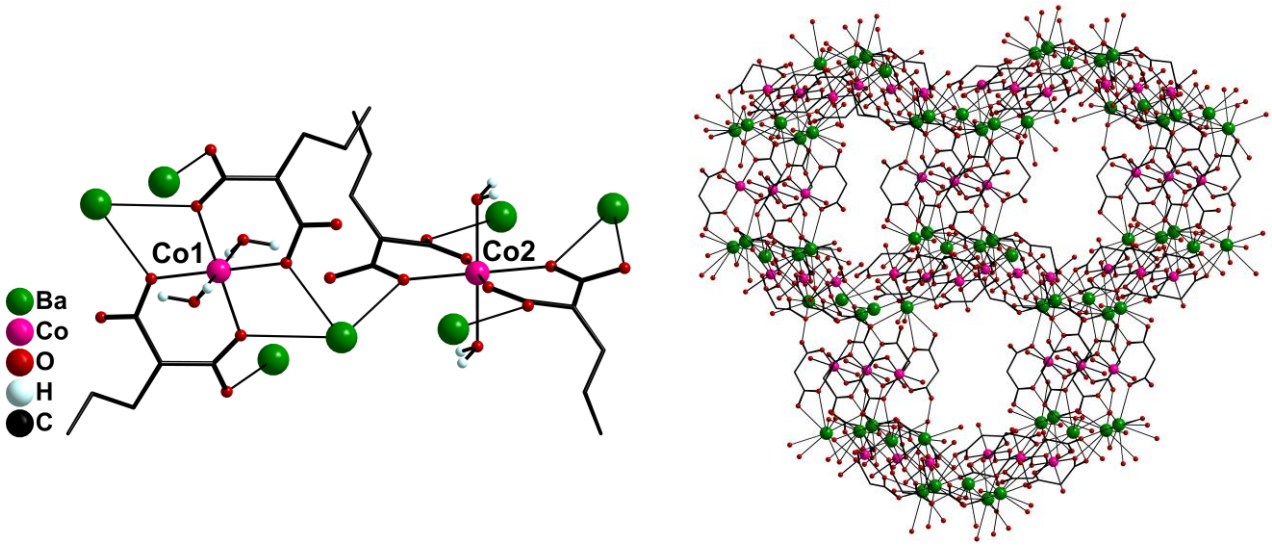


Рис. 2. Фрагмент цепи **1**. Заместители в дианионах $Etmal^{2-}$ не показаны, атомы H показаны частично

В гетерометаллическом соединении 3D-полимерного строения $[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$ (**2**) присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома Co(II) с аналогичным окружением. К ним хелатно координированы два дианиона $Amal^{2-}$ в экваториальных позициях и две молекулы H_2O в аксиальных с образованием тетрагонально-бипирамидальной формы полиэдра (рис. 3). Бисхелатные блоки

$\{Co(Amal)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ координируют по четыре атома Ba, формируя каркасную структуру. Парамагнитные металлоцентры эффективно разделены атомами Ba, кратчайшее расстояние Co1···Co2 составляет 7.16 Å.



а *б*

Рис. 3. Фрагмент **2** (*а*), фрагмент каркаса **2** (*б*). Заместители в дианионах $Amal^{2-}$ на рисунке *б* не показаны, атомы H показаны частично

3.1.2 Координационные соединения кобальта(II) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

Гомометаллическое бикомплексное соединение $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (**3**) содержит две неэквивалентные несвязанные комплексные единицы. Дианион $[Co1(cpdc)_2(H_2O)_2]^{2-}$ по строению аналогичен бисхелатному блоку в **2**. Катион $[Co2(H_2O)_6]^{2+}$ представлен атомом Co(II), координирующим шесть молекул H_2O с образованием полиэдра с формой тетрагональной бипирамиды (рис. 4). За счет H-связей формируется слоистая супрамолекулярная структура, кратчайшие интерметаллические расстояния составляют 5.12 Å (Co1···Co2) и 5.18 Å (Co1···Co1 и Co2···Co2). Структура соединения 3D-полимерного строения $\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4**) образована двумя неэквивалентными блоками $\{Co(cpdc)_2(H_2O)_2\}^{2-}$, строение которых аналогично комплексному аниону в **3**. Блоки связываются в слои через атомы Rb, а каркасная структура формируется за счет их связывания через мостиковые молекулы H_2O. Парамагнитные центры разделены на минимальное расстояние Co1···Co2 6.49 Å (рис. 5*а*). Соединение 2D-полимерного строения $[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5**) также содержит бисхелатные блоки, не связанные друг с другом напрямую. Блоки $\{Co(cpdc)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ координируют по шесть атомов Cs, за счет чего формируется слоистая структура. Несмотря на отсутствие прямого связывания между атомами Co(II) через лиганды, в кристаллической упаковке наблюдается достаточно близкое расстояние Co···Co, составляющее 5.27 Å (рис. 5*б*).

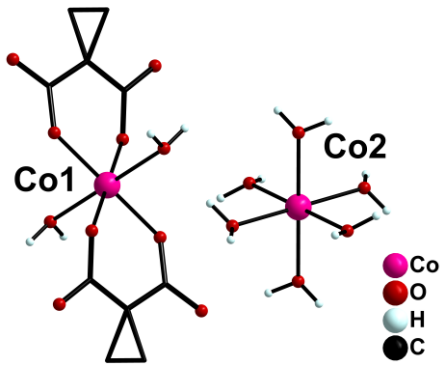
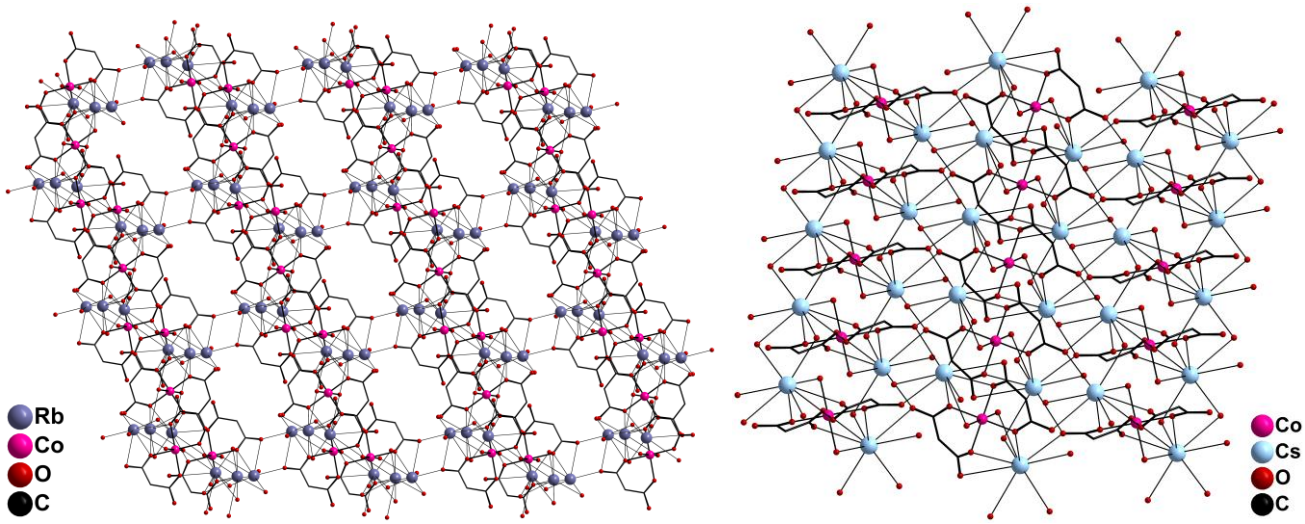


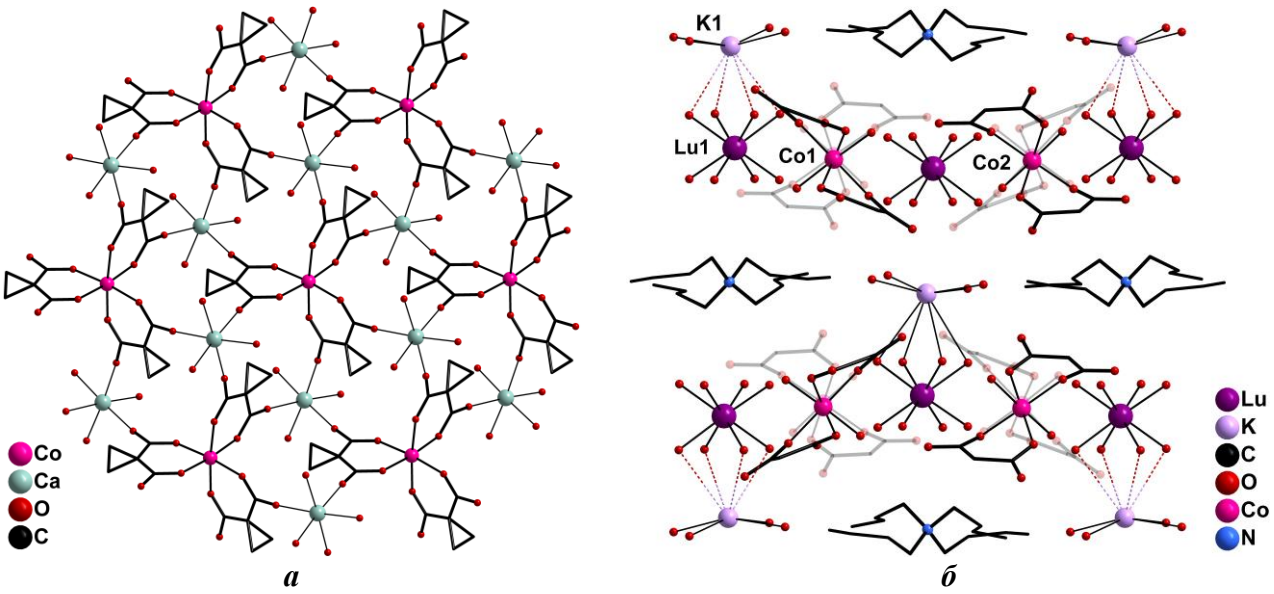
Рис. 4. Структура комплекса **3**. Атомы H показаны частично



а *б*

Рис. 5. Фрагмент каркаса **4** (*а*), фрагмент слоя **5** (*б*). Заместители в дианионах $cpdc^{2-}$, сольватные молекулы H_2O и атомы H не показаны

Соединение 2D-полимерного строения $\{[Ca_2Co(cpdc)_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (**6**) образовано трисхелатными блоками $\{Co(cpdc)_3\}^{4-}$, связанными через атомы Ca в слои (рис. 6*а*). Окружение атомов Co(II) отлично от идеального октаэдра, однако все длины связей Co–O и хелатные углы одинаковы. Форму координационного полиэдра можно рассматривать как тригональную антипризму (симметрия D_{3d}), вытянутую вдоль псевдооси S_6. Объемное лигандное окружение изолирует атомы Co(II) друг от друга на расстояние 9.61 Å. Гетерометаллическое бикомплексное соединение $(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}]\cdot 4H_2O$ (**7**) содержит два кристаллографически неэквивалентных дианиона $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]^{2-}$, строение которых аналогично дианиону в соединении **3**. Атомы Lu(III), окруженные восемью молекулами воды, образуют гомометаллический $[Lu(H_2O)_8]^{3+}$ или гетерометаллический $[KLu(H_2O)_{12}]^{4+}$ катионы с заселенностями 0.5 (рис. 6*б*). Полный заряд комплекса компенсирован катионом NBu_4^+ с заселенностью 0.5. Упаковка соединения стабилизирована системой водородных связей между не участвующими в координации атомами кислорода анионов $cpdc^{2-}$, координированными и сольватными молекулами воды. Образующиеся супрамолекулярные слои изолированы друг от друга в решетке катионами K^+ и NBu^{4+}. Кратчайшее расстояние Co···Co составляет 7.77 Å.



а *б*

Рис. 6. Фрагмент слоя **6** (*а*), упаковка комплекса **7** (*б*). Заместители в дианионах $cpdc^{2-}$ на рисунке *б*, сольватные молекулы H_2O и атомы H не показаны

3.1.3 Координационные соединения кобальта(II) с анионами диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот

В 1D-полимерном соединении $[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$ (**8**) форма полиэдров атомов Co(II) соответствует искаженной тригональной антипризме. Полиэдры образованы четырьмя дианионами Me_2mal^{2-}, два из которых координированы хелатно. Ближайшие атомы Co(II) находятся на расстоянии 5.55 Å и связываются друг с другом через два дианиона Me_2mal^{2-} в бесконечные цепи (рис. 7). В кристаллической решетке цепи экранированы координированными молекулами DMF.

Замена Na^+ на Rb^+ приводит к образованию соединения 3D-полимерного строения $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (**9**). Атомы Co(II) в комплексе структурно неэквивалентны. Co1 находится в искаженном тетраэдрическом окружении (симметрия C_{3v}), образованном четырьмя дианионами Me_2mal^{2-}, Co2 имеет геометрию полиэдра типа «качели» (симметрия C_{2v}), координируя три дианиона Me_2mal^{2-} и молекулу H_2O (рис. 8*а*). Атомы Co(II) объединены одним или двумя дианионами Me_2mal^{2-} в слои, ближайшее расстояние Co1···Co1 составляет 5.90 Å. Каркасная структура формируется за счет связывания слоев через атомы Rb (рис. 8*б*).

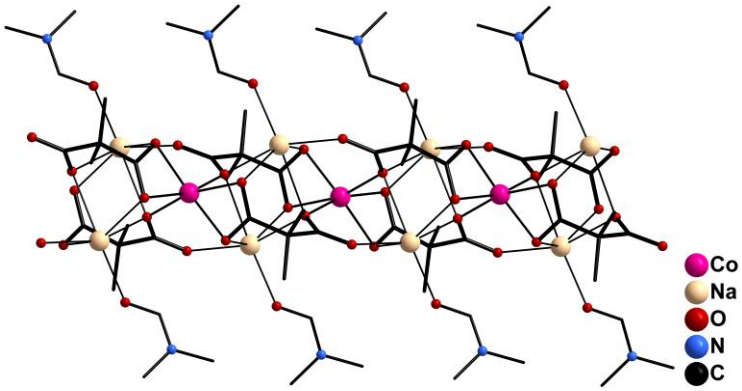


Рис. 7. Фрагмент цепи **8**. Атомы H не показаны

С использованием цезия в качестве гетерометалла выделен 3D-полимер $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10**), в котором присутствует только один тип атомов Co(II). Координационная сфера атома Co(II) образована четырьмя дианионами Me_2mal^{2-}, то есть аналогична сфере атома Co1 в **9**. Атомы Co(II) объединены в слои с ближайшим

расстоянием Co···Co равным 5.25 Å. Каркасная структура образуется путем связывания слоев атомами Cs (рис. 8*в*).

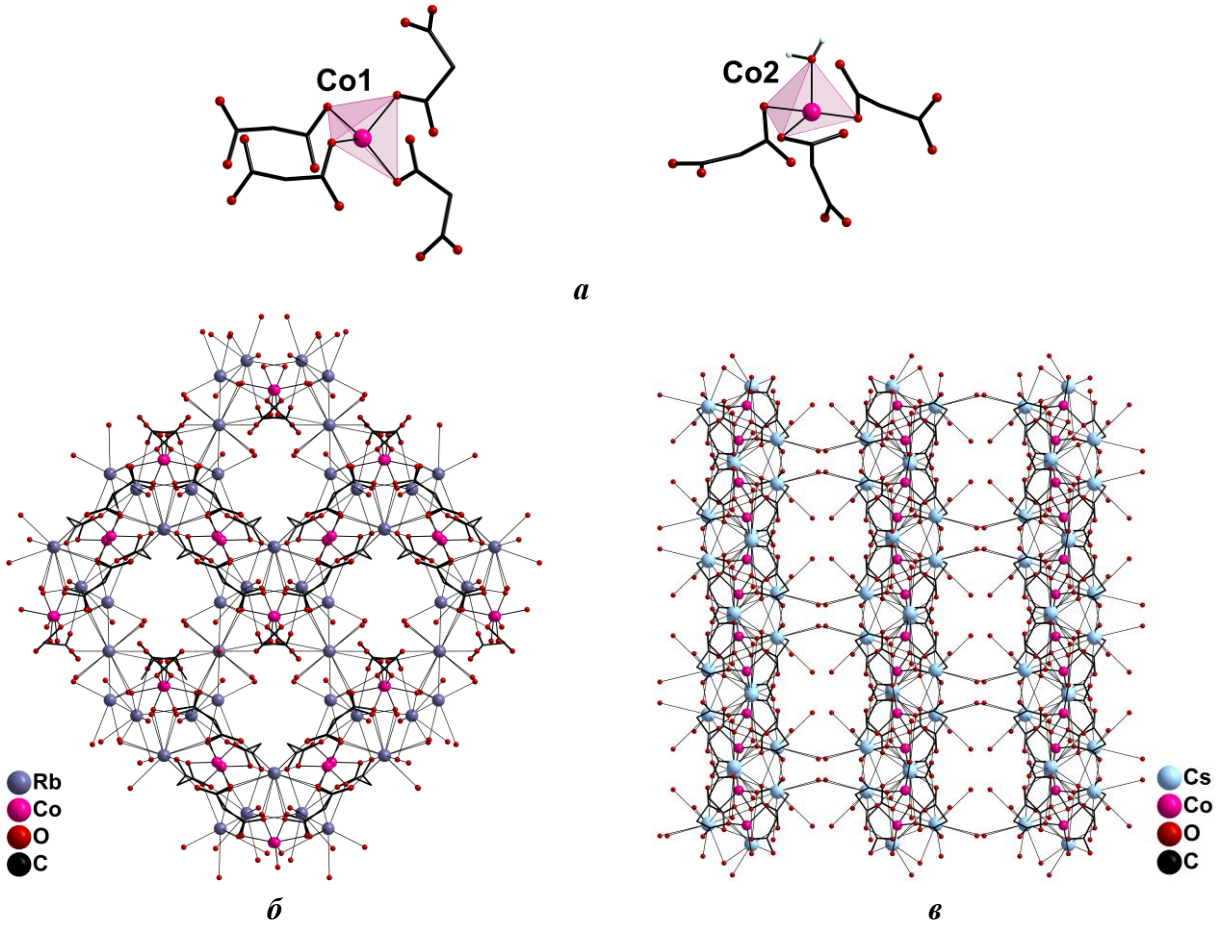
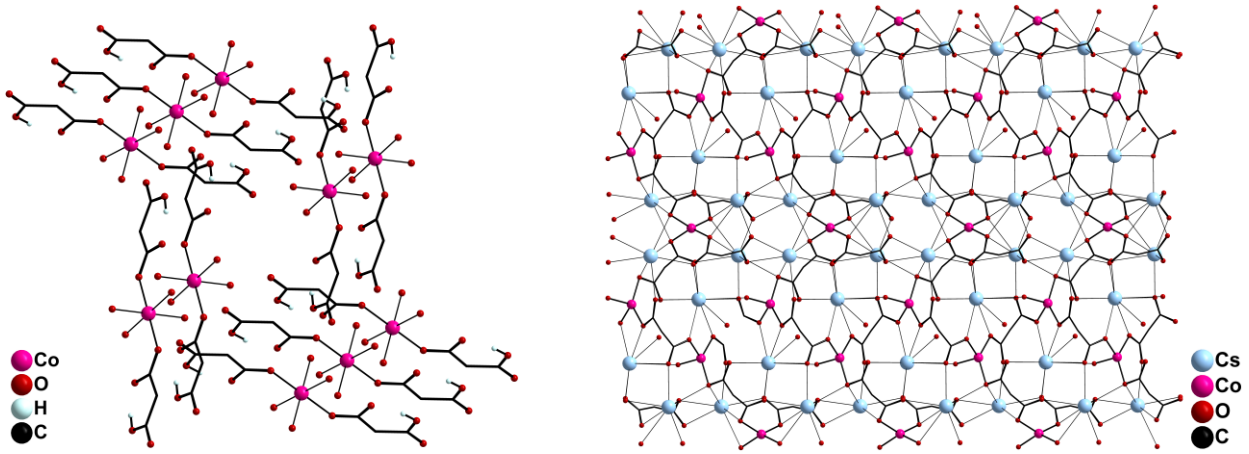


Рис. 8. Координационная сфера атомов Co1 и Co2 в **9** (*а*), фрагмент каркаса **9** (*б*), фрагмент каркаса **10** (*в*). Заместители в дианионах Me_2mal^{2-} и сольватные молекулы не показаны, атомы H показаны частично

С анионами диэтилмалоновой кислоты был получен гомометаллический комплекс $[Co(HEt_2mal)_2(H_2O)_4]$ (**11**), в котором атомы Co(II) координируют два аниона HEt_2mal^- в аксиальных позициях и четыре молекулы H_2O в экваториальных с образованием тетрагонально-бипирамидального полиэдра (рис. 9*а*). Несмотря на наличие сильных водородных связей между молекулами в решетке, атомы Co(II) разделены на 6.42 Å.

Введение в реакционную систему Co–Et_2mal^{2-} катиона Cs^+ приводит к формированию 2D-полимера $[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$ (**12**), в котором присутствуют два неэквивалентных атома Co(II) с псевдотетраэдрической формой полиэдров (симметрия D_{2d} (Co1), C_{2v} (Co2)). По аналогии с комплексом **10** координационная сфера атома Co1 представлена четырьмя дианионами Et_2mal^{2-}, атома Co2 – тремя дианионами Et_2mal^{2-} и молекулой H_2O (рис. 8*а*). Атомы 3*d*-металла связываются в слои, ближайшее расстояние Co1···Co1 составляет 6.04 Å. Присутствие в решетке атомов Cs не повышает размерность полимера (рис. 9*б*).



а *б*

Рис. 9. Упаковка комплекса **11** (*а*), фрагмент слоя **12** (*б*). Заместители в анионах HEt_2mal^- и Et_2mal^{2-} не показаны, атомы H показаны частично

Таким образом, строение заместителя в анионах замещенных малоновых кислот является основным фактором, определяющим форму и симметрию координационных полиэдров атомов кобальта(II). Анионы этилмалоновой кислоты (H_2Etmal) действуют как хелатно-мостиковые лиганды, образуя полиэдры с координационными числами 5 и 6. Анионы аллилмалоновой (H_2Amal) и циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2cpdc) кислот формируют исключительно шестичленные хелатные циклы на атомах Co(II), что приводит к образованию полиэдров с тетрагонально-бипирамидальной или тригонально-антипризматической формой. В отличие от них, анионы диметилмалоновой (H_2Me_2mal) или диэтилмалоновой (H_2Et_2mal) кислот склонны преимущественно к мостиковой координации без формирования хелатных циклов на атомах кобальта(II). Исключение составляет соединение **8**, где четырехчленный хелатный цикл образован атомами кислорода одной карбоксилатной группы.

Строение кислоты влияет также на размерность координационных соединений. Использование H_2Etmal, H_2Me_2mal и H_2Et_2mal приводит к образованию 1D- или 2D-полимерных соединений, в которых атомы Co(II) связаны друг с другом непосредственно через дианионы. Дальнейшее повышение размерности полимера в **9** и **10** обусловлено присутствием щелочного металла. В случае H_2Amal и H_2cpdc связывание бисхелатных блоков в полимерную структуру осуществляется только через атом гетерометалла.

3.2 Магнитные свойства

Так как определяющим фактором, влияющим на магнитную анизотропию и, как следствие, на медленную магнитную релаксацию, является расщепление энергетических уровней под действием понижения симметрии кристаллического поля (КП) ионов Co^{2+}, дальнейшее рассмотрение соединений проводилось исходя из формы их координационных полиэдров (табл. 2). Для всех соединений были выполнены квантово-химические расчеты CASSCF/NEVPT2, основными задачами которых были определение энергий спин-орбитальных состояний с целью интерпретации механизмов медленной магнитной релаксации и, для комплексов с ионами Co^{2+} с искаженным октаэдрическим

КП, выбор формализма спинового гамильтониана (ур. 1) или Гриффита-Фиггиса (ур. 2) для описания магнитной анизотропии.

$$\widehat{H} = D\left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E\left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right) + \mu_B \vec{B} \cdot g \cdot \hat{S}, \quad (1)$$

$$\widehat{H} = -\frac{3}{2}\kappa\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta_{ax}\left[\hat{L}_Z^2 - \frac{\vec{L}^2}{3}\right] + \Delta_{rh}\left(\hat{L}_X^2 - \hat{L}_Y^2\right) + \mu_B\vec{B}\left(g_e \cdot \hat{S} - \frac{3}{2}\kappa\hat{L}\right), \quad (2)$$

где D и E – аксиальный и ромбический параметры ZFS, S – полный спин системы, $\hat{S}$ – оператор полного спинового момента, g – множитель Ланде, μ_B – магнетон Бора, $\vec{B}$ – вектор приложенного поля, Δ_{ax} и Δ_{rh} — аксиальный и ромбический параметры кристаллического поля, κ – фактор орбитального сжатия, $g_e = 2.0023$.

Таблица 2. Типы фрагментов, образуемых анионами замещенных малоновых кислот и молекулами воды с атомами кобальта(II)

Фрагмент	Кислота	Форма полиэдра	Группа симметрии	№
{Co(Etmal-κ^2)$_2$(H$_2$O)}	H$_2$Etmal	Тригональная бипирамида	D_{3h}	**1**
{Co(Etmal)$_2$(H$_2$O)$_4$}	H$_2$Etmal	Тетрагональная бипирамида	D_{4h}	**1**
{Co(HEt$_2$mal)$_2$(H$_2$O)$_4$}	H$_2$Et$_2$mal			**11**
{Co(An-κ^2)$_2$(H$_2$O)$_2$}	H$_2$Amal			**2**
	H$_2$cpdc			**3**, **4**, **5**, **7**
{Co(cpdc-κ^2)$_3$}	H$_2$cpdc	Тригональная антипризма	D_{3d}	**6**
{Co(Me$_2$mal-κ^2)$_2$(Me$_2$mal)$_2$}	H$_2$Me$_2$mal			**8**
{Co(An)$_4$}	H$_2$Me$_2$mal	Псевдотетраэдр	C_{3v}	**9**, **10**
	H$_2$Et$_2$mal		D_{2d}	**12**
{Co(An)$_3$(H$_2$O)}	H$_2$Me$_2$mal		C_{2v}	**9**
	H$_2$Et$_2$mal			**12**

3.2.1 Магнитные свойства соединения с двумя типами полиэдров ионов Co^{2+}

Были исследованы статические магнитные свойства соединения [Co$_2$(Etmal)$_2$(H$_2$O)$_5$]$_n$ (**1**), в котором присутствуют два иона Co^{2+} с различным координационным окружением. Общий гамильтониан системы, используемый для описания зависимости χT(T), объединяет две модели, учитывающие анизотропию фиктивного спинового момента для $Co2^{2+}$ (ур. 1) и анизотропию орбитального углового момента для $Co1^{2+}$ (ур. 2). Параметры анизотропии, полученные из квантово-химических расчетов, составляют: $\Delta_{ax} = -1877.35$ см$^{-1}$, $|\Delta_{rh}/\Delta_{ax}| = 0.063$, $\lambda = -174.28$ см$^{-1}$ для $Co1^{2+}$; $D = 43.581$ см$^{-1}$, $E/D = 0.036$, $g_x = 2.404$, $g_y = 2.441$, $g_z = 1.990$ для $Co2^{2+}$. Также для независимой оценки магнитных взаимодействий был проведен расчет обменных параметров методом BS-DFT в рамках модели Гейзенберга-Дирака-ван Флека ($\widehat{H}_{HDvV} = -2J(\hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co2})$). Результаты расчетов свидетельствуют о наличии слабых взаимодействий ферромагнитного типа между ионами $Co1^{2+}$ и $Co2^{2+}$ в цепи ($J = 0.09$ см$^{-1}$) и антиферромагнитного – между ионами $Co1^{2+}$ в соседних цепях ($J = -0.03$ см$^{-1}$). При

аппроксимации зависимости χT(T) в программе PHI [5] величины λ и Δ_{ax}, определенные из расчетов CASSCF/NEVPT2, были зафиксированы для сокращения числа переменных в модели. Для наилучшего соответствия был применен учет обменного взаимодействия между ионами $Co1^{2+}$ и $Co2^{2+}$. В результате был получен оптимальный набор параметров: D_{Co2} = 27.46 см$^{-1}$, $g_{iso\ Co2}$ = 2.53, κ = 0.68, $J_{Co1\cdots Co2}$ = 0.37 см$^{-1}$.

Динамические магнитные измерения комплекса не выявили сигналов χ″, что свидетельствует об отсутствии медленной магнитной релаксации. Для выяснения роли обменных взаимодействий в подавлении релаксации были получены три диамагнитно разбавленных ионами Zn^{2+} образца $[Co_ZZn_{(2-Z)}(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (Z = 0.86 (**1′**); Z = 0.7 (**1″**); Z = 0.44 (**1‴**)) (схема 1).

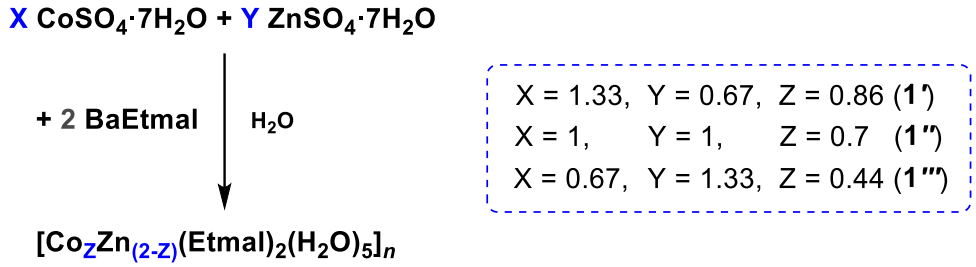


Схема 1. Получение диамагнитно разбавленных комплексов **1′**–**1‴**

Для всех разбавленных образцов наблюдается медленная релаксация намагниченности, которая замедляется от 0.32 до 1.74 мс при 2 К по мере увеличения содержания Zn^{2+} в образце. Результаты аппроксимации зависимостей τ(1/T) во всей температурной области показали, что в случае **1′** медленная магнитная релаксация реализуется комбинацией механизмов Рамана, прямого и включает КТН в низкотемпературной области (ур. 3, рис. 10).

$$\tau^{-1} = C_R T^n + A_{dir} H^4 T + \tau^{-1}_{QTM} \qquad (3)$$

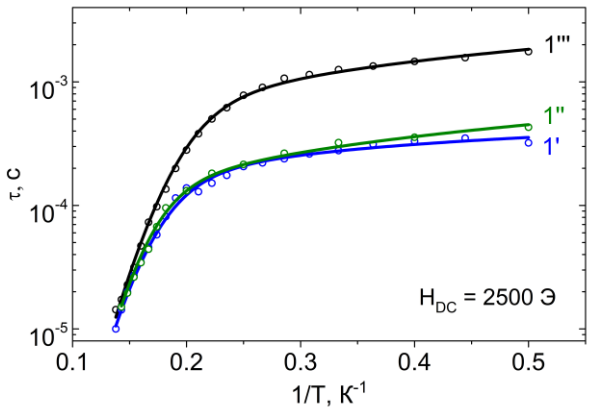


Рис. 10. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **1′**–**1‴**. Сплошные линии – оптимальная аппроксимация

При увеличении содержания Zn(II) в образцах **1″** и **1‴** туннелирование полностью подавляется, и релаксация происходит посредством механизмов Рамана и прямого (рис. 10). Присутствие КТН только в наименее разбавленном образце подтверждает, что подавление медленной релаксации в **1** обусловлено магнитными обменными взаимодействиями между ионами Co^{2+}.

Таблица 3. Параметры медленной магнитной релаксации для **1′**–**1‴**

Комплекс (Co/Zn, %)	**1′** (43/57)	**1″** (35/65)	**1‴** (22/78)
C_R, с$^{-1}$·К$^{-9}$	$1.59\cdot10^{-3}$	$1.17\cdot10^{-3}$	$1.00\cdot10^{-3}$
A_{dir}, Э$^{-4}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$	$1.99\cdot10^{-11}$	$2.83\cdot10^{-11}$	$6.93\cdot10^{-12}$
τ^{-1}_{QTM}, с$^{-1}$	1257.49		

3.2.2 Магнитные свойства соединений с тетрагонально-бипирамидальной формой полиэдров ионов Co^{2+}

Анализ статических магнитных свойств соединений **2**–**5** и **7**, содержащих структурный фрагмент $\{Co(An)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ (An^{2-} = $Amal^{2-}$, $cpdc^{2-}$), выявил различную природу анизотропии, несмотря на геометрическое сходство полиэдров. Так, для всех ионов Co^{2+} в $[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$ (**2**) и $\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4**) был обнаружен нескомпенсированный орбитальный момент, и анизотропия описывалась по формализму Гриффита-Фиггиса (ур. 2, табл. 4).

Таблица 4. Параметры магнитной анизотропии ионов Co^{2+} в соединениях **2** и **4**

Параметр	**2**		**4**	
	Co1	Co2	Co1	Co2
PHI				
Δ_{ax}, $см^{-1}$	–932.10	–960.15	–1567.5	
λ, $см^{-1}$	–137.94		–140.35	
κ	0.83		0.82	
χ_{TIP}, $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$	$2.58\cdot10^{-3}$		$3.64\cdot10^{-3}$	
CASSCF/NEVPT2				
Δ_{ax}, $см^{-1}$	–932.10	–960.15	–1643.95	–1491.05
Δ_{rh}/Δ_{ax}	0.200	0.284	0.047	
λ, $см^{-1}$	−173.94	−173.98	−173.94	−173.88

Напротив, для ионов Co^{2+} в $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (**3**), $[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5**) и $(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}]\cdot 4H_2O$ (**7**) орбитальный момент оказался в значительной степени подавлен, и анизотропия описывалась по спиновому гамильтониану (ур. 1). В комплексе $[Co(HEtmal)_2(H_2O)_4]$ (**11**) для описания анизотропии был также использован спиновый гамильтониан (табл. 5).

Таблица 5. Параметры магнитной анизотропии ионов Co^{2+} и обменных взаимодействий в соединениях **3**, **5**, **7**, **11**

Параметр	**3**		**5**	**7**		**11**
	Co1	Co2		Co1	Co2	
PHI						
D, $см^{-1}$	71.57	30.19	–89.39	45.97		68.86
E, $см^{-1}$				10.97		
g_{iso}	2.57		2.66	2.52		2.62
$J_{Co1\cdots Co2}$, $см^{-1}$	0.39					
zJ' $см^{-1}$	−0.04		–0.05			
χ_{TIP}, $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$	$7.04\cdot10^{-4}$					
CASSCF/NEVPT2						
D, $см^{-1}$	70.957	48.221	–79.806	62.825	63.797	76.701
E/D	0.158	0.252	0.320	0.199	0.201	0.236
g_x	2.501	2.368	1.889	2.423	2.424	2.412
g_y	2.752	2.627	2.377	2.699	2.708	2.832
g_z	1.929	2.064	2.949	1.954	1.950	1.935

Было показано, что ионы Co^{2+} в соединениях полимерного строения (**2**, **4**, **5**) обладают легкоосевой анизотропией, а в бикомплексных (**3**, **7**) и соединениях молекулярного строения (**11**) – легкоплоскостной. Проведенные расчеты BS-DFT выявили обменные взаимодействия только в комплексе **3**. Полученные значения соответствовали слабым антиферромагнитным обменам между эквивалентными ионами через каналы, образуемые Н-связями: J_1 = –0.04 см$^{-1}$ и J_2 = –0.05 см$^{-1}$ для Co1···Co1 и Co2···Co2 соответственно. При этом значимое взаимодействие между неэквивалентными ионами $Co1^{2+}$ и $Co2^{2+}$ обнаружено не было.

Размерность координационного соединения в значительной степени влияет и на динамические магнитные свойства. Сравнение соединений полимерного строения показало, что при 2 К релаксация намагниченности более длительная для соединений **2** (7.14 мс) и **4** (4.04 мс), чем для **5** (1.45 мс). Наилучшее соответствие экспериментальным данным было получено при описании медленной релаксации комплексов **2** и **4** комбинацией механизмов Рамана и прямого (C_R = 0.67 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 4.81, A_{dir} = 1.20·10^{-11} Э$^{-4}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$ (**2**); C_R = 0.08 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 6.35, A_{dir} =1.22·10^{-10} Э$^{-4}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$ (**4**)), а **5** – Рамана, прямого и КТН (C_R = 0.11 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 6.28, A_{dir} =1.68·10^{-11} Э$^{-4}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$, τ^{-1}_{QTM} = 510.79 с$^{-1}$) (рис. 11). Присутствие туннелирования и значительное ускорение релаксации в случае комплекса с цезием могут объясняться влиянием обменных взаимодействий из-за близкого расстояния между ионами Co^{2+} в решетке (5.27 Å).

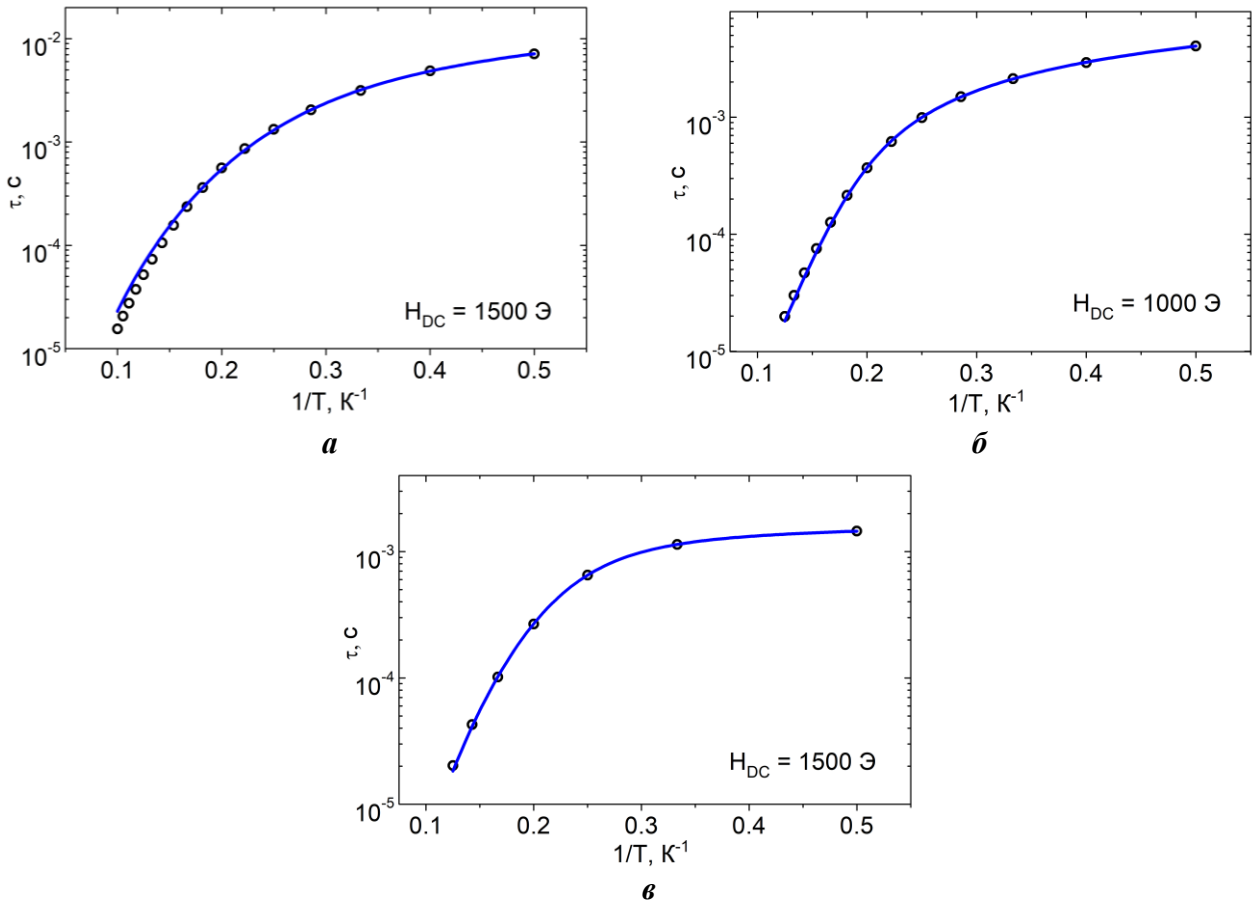


Рис. 11. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **2** (*а*), **4** (*б*), **5** (*в*). Сплошная линия – оптимальная аппроксимация

Динамические магнитные измерения комплекса **3** выявили индуцированную полем медленную магнитную релаксацию. Аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ во всем температурном диапазоне проводилась с использованием модели, включающей локальный колебательный процесс с двумя модами и КТН (ур. 4, рис. 12*а*):

$$\tau^{-1} = \Lambda_{loc1}\frac{e^{\frac{\omega_{loc1}}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\omega_{loc1}}{k_BT}}-1\right)^2} + \Lambda_{loc2}\frac{e^{\frac{\omega_{loc2}}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\omega_{loc2}}{k_BT}}-1\right)^2} + \tau^{-1}_{QTM}. \qquad (4)$$

Для установления динамики релаксации при отсутствии межмолекулярных обменных взаимодействий был получен диамагнитно разбавленный ионами Zn^{2+} образец $[Co_{Z'}Zn_{(1-Z')}(cpdc)_2(H_2O)_2][Co_{Z''}Zn_{(1-Z'')}(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (**3′**) (схема 2).

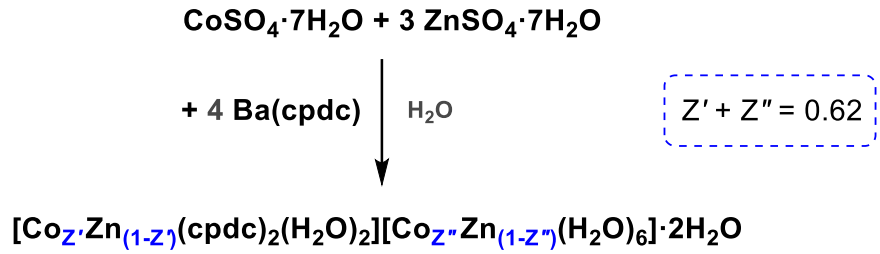
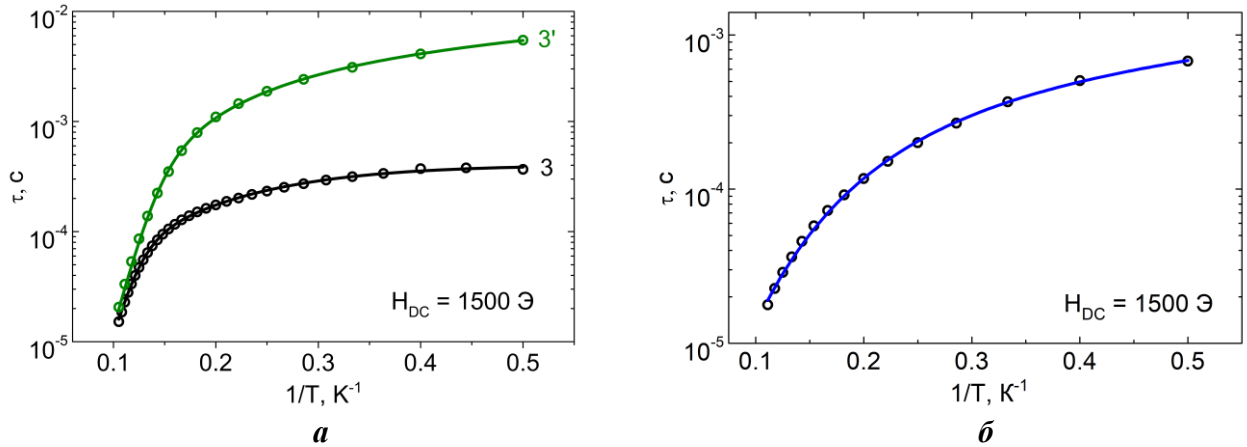


Схема 2. Получение диамагнитно разбавленного комплекса **3′**

Введение ионов Zn^{2+} в структуру ослабляет обменные взаимодействия между ионами Co^{2+}, что сопровождается увеличением времени релаксации с 1.49 до 5.28 мс при 2 К. Аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ во всем температурном диапазоне проводилась комбинацией локального колебательного процесса с двумя модами и прямого механизма (рис. 12*а*, табл. 6).

Для бикомплексного соединения **7**, содержащего бисхелатный дианион $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]^{2-}$, время релаксации при 2 К составляет 0.68 мс. Проведенная аппроксимация с учетом локального колебательного процесса и прямого механизма хорошо описывает экспериментальную зависимость во всем интервале температур (рис. 12*б*). Параметры ω_1 и ω_2 оказались близки к значениям, полученным для соединений **3** и **3′** (табл. 6).



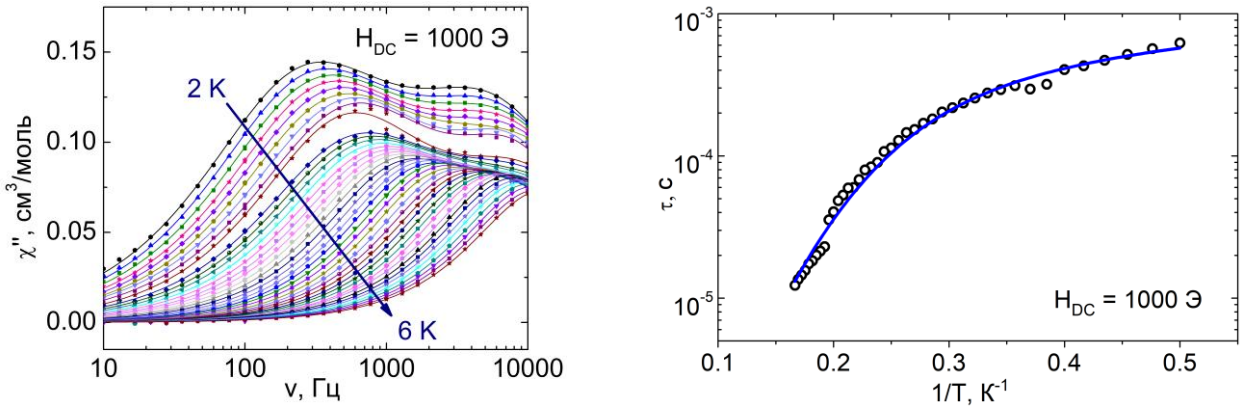
а ***б***

Рис. 12. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **3**, **3′** (*а*), **7** (*б*). Сплошные линии – оптимальная аппроксимация

Таблица 6. Параметры медленной магнитной релаксации для **3**, **3′**, **7**

Комплекс	**3**	**3′**	**7**
ω_{loc1}, К ($см^{-1}$)	84 (58)	66 (46)	67 (47)
Λ_{loc1}, $с^{-1}$	$3.13\cdot10^{8}$ $с^{-1}$	$3.87\cdot10^{7}$	$3.73\cdot10^{7}$
ω_{loc2}, К ($см^{-1}$)	11 (8)	14 (10)	16 (11)
Λ_{loc2}, $с^{-1}$	$1.80\cdot10^{4}$	5361.21	$1.12\cdot10^{5}$
A_{dir}, $Э^{-4}\cdot с^{-1}\cdot К^{-1}$		$1.75\cdot10^{-11}$	$7.19\cdot10^{-11}$
τ^{-1}_{QTM}, $с^{-1}$	2474.40		

В процессе динамических магнитных измерений соединения **11** было зарегистрировано два релаксационных канала – низкочастотный (ν ~280 Гц, τ = 0.62 мс, T = 2 К) и высокочастотный (ν ~3580 Гц, τ = 0.05 мс, T = 2 К) (рис. 13*а*). Во всем диапазоне температур НЧ релаксация описывается оптимальной комбинацией механизмов Рамана и прямого с параметрами C_R = 1.53 $с^{-1}\cdot К^{-n}$, n = 6 (fix), A_{dir} = $8.22\cdot10^{-10}$ $Э^{-4}\cdot с^{-1}\cdot К^{-1}$ (рис. 13*б*).



а ***б***

Рис. 13. Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (*а*), зависимость времени релаксации от обратной температуры (*б*) для **11**

3.2.3 Магнитные свойства соединений с тригонально-антипризматической формой полиэдров ионов Co^{2+}

Квантово-химические расчеты для $\{[Ca_2Co(cpdc)_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (**6**) показали, что малое отклонение от идеальной симметрии полиэдра приводит к трехкратному квазивырождению терма $^4T_{1g}$. Незначительное искажение КП расщепляет основной орбитальный дублет ^4E_g на два близко расположенных уровня с энергетическим зазором 0.1 $см^{-1}$. Близость энергий первого и второго возбужденных дублетов Крамерса (δ_1 = 351.2 $см^{-1}$ и δ_2 = 356.5 $см^{-1}$) и их заселенностей (13%) однозначно указывает на необходимость использования формализма Гриффита-Фиггиса (ур. 2) для описания анизотропии. Рассчитанное значение параметра Δ_{ax} = –12.45 $см^{-1}$ указывает на легкоосевой тип анизотропии. Аппроксимация зависимости χT(T) позволила получить иной набор параметров: Δ_{ax} = –278.73 $см^{-1}$, λ = –149.28 $см^{-1}$, κ = 0.91, при этом величина параметра аксиального КП более чем в 20 раз превышает расчетную. Подобное различие обусловлено динамической природой эффекта Яна-Теллера. Быстрые переходы между

эквивалентными искаженными конфигурациями приводят к тому, что расщепление энергетических уровней, определяемое из магнитного анализа χT(T) в температурном диапазоне 2–300 К, оказывается значительно больше расщепления, рассчитанного для статической усредненной структуры из РСА.

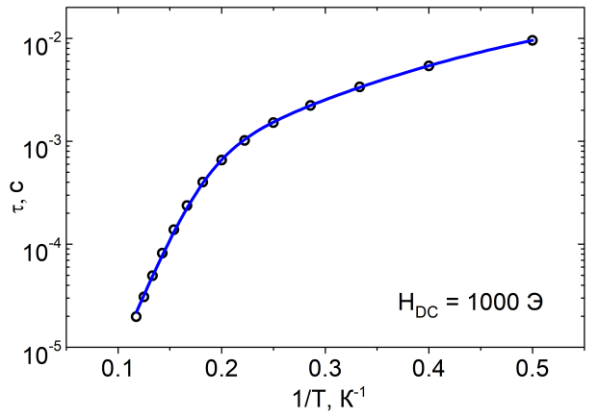


Рис. 14. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **6**. Сплошная линия – оптимальная аппроксимация

Динамические измерения магнитной восприимчивости соединения **6** выявили, что сигналы χ" наблюдаются в широком частотном диапазоне, начиная с 15 Гц при 2 К (τ = 9.57 мс). Установлено, что оптимальная модель для описания данных во всем температурном диапазоне включает процессы локальных колебаний с двумя модами и прямой с параметрами: ω_{loc1} = 55 К (38 см$^{-1}$), Λ_{loc1} = 2.72·10^{7} с$^{-1}$, ω_{loc2} = 9 К (6.5 см$^{-1}$), Λ_{loc2} = 4220.47 с$^{-1}$, A_{dir} = 3.27·10^{-11} Э$^{-4}$·с$^{-1}$·К$^{-1}$ (рис. 14).

Симметрия координационного полиэдра иона Co^{2+} в $[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$ (**8**) также соответствует точечной группе D_{3d}, что, как было отмечено при рассмотрении магнитной структуры **6**, может способствовать возникновению нескомпенсированного орбитального момента. Однако квантово-химические расчеты показали, что в результате расщепления терма $^4T_{1g}$ основным состоянием является орбитальный синглет $^4A_{2g}$, приводящий к формированию только двух низколежащих спин-орбитальных состояний, что позволяет использовать спиновый гамильтониан для описания анизотропии. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости χT(T) (D = –69.90 см$^{-1}$, g_x = 2.34, g_y = 2.38, g_z = 2.85) хорошо согласуются с рассчитанными CASSCF/NEVPT2 значениями (D = –64.481 см$^{-1}$, E/D = 0.268, g_x = 2.060, g_y = 2.311, g_z = 2.877). Полученные параметры ZFS соответствуют легкой оси намагничивания. Расчет параметров магнитного обмена методом BS-DFT показал наличие слабых обменных взаимодействий ферромагнитного типа между ионами Co^{2+} в цепи (J = 0.02 см$^{-1}$), что согласуется с величиной параметра zJ' (2.79·10^{-2} см$^{-1}$). Исследование динамических свойств выявило один канал релаксации в поле 1000 Э. При 2 К время составило 0.74 мс. Наилучшее соответствие экспериментальным данным для τ(1/T) было достигнуто при использовании комбинации механизмов Рамана и КТН (C_R = 45.83 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 3.55, τ^{-1}_{QTM} = 905.83 с$^{-1}$) (рис. 15). В НЧ области при приложении поля 3000–5000 Э был зарегистрирован второй сигнал χ", максимальная амплитуда которого наблюдалась в поле 4600 Э. Выявлено два канала релаксации: медленный

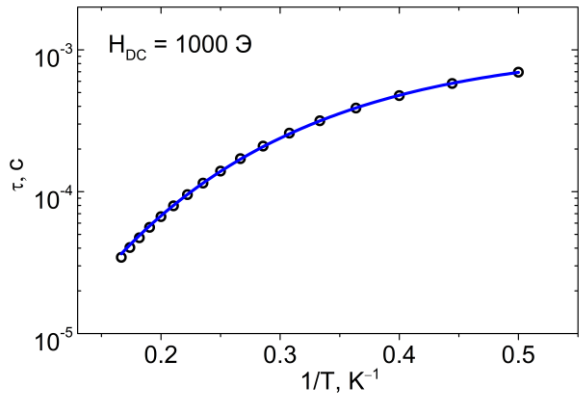
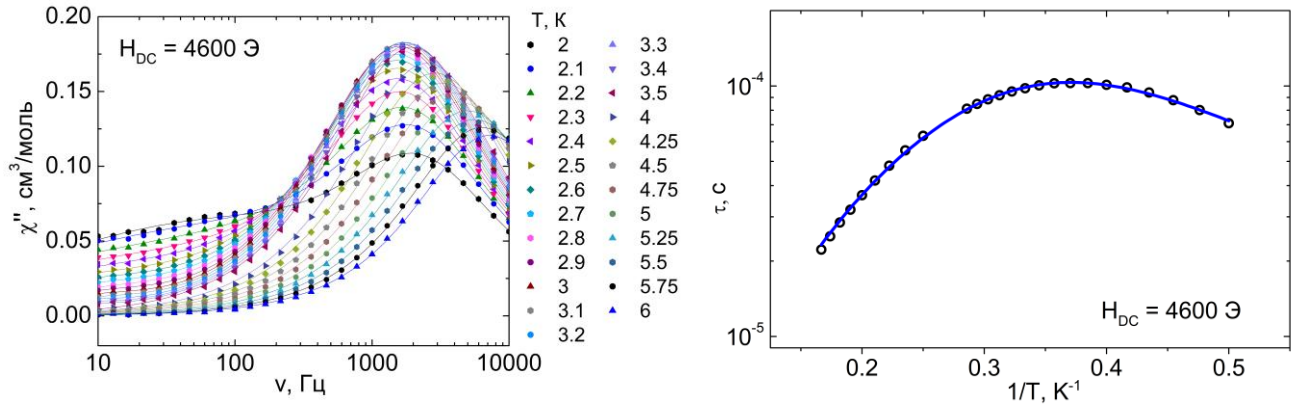


Рис. 15. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **8** в поле 1000 Э. Сплошная линия – оптимальная аппроксимация

низкочастотный при 46 Гц (τ = 3.46 мс) и быстрый высокочастотный при ~2270 Гц (τ = 0.07 мс). В НЧ области при температуре выше 2.3 К максимумы χ" становятся неразрешимыми, что исключает возможность однозначной интерпретации данного канала релаксации. Интересный эффект был обнаружен в ВЧ области – интенсивность сигнала χ" возрастала в интервале 2.1–3.4 К после чего монотонно снижалась (рис. 16*а*). Описание зависимости τ(1/T) во всем температурном диапазоне проводилось с использованием комбинации механизмов Рамана и обратного теплового процесса (замедление релаксации при нагревании) с параметрами: C_R = 409.58 $с^{-1}\cdot К^{-n}$, n = 2.59, F_{RTB} = $1.06\cdot10^5$ $с^{-1}\cdot К^{-k}$, k = 3.22 (рис. 16*б*).



а ***б***

Рис. 16. Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (*а*), зависимость времени релаксации от обратной температуры (*б*) для **8** в поле 4600 Э

3.2.4 Магнитные свойства соединений с псевдотетраэдрической формой полиэдров ионов Co^{2+}

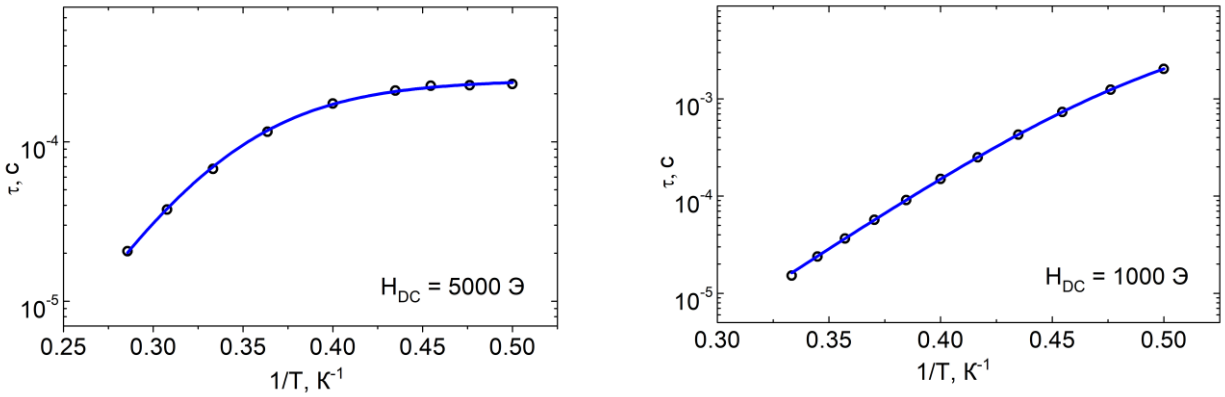
Для описания магнитной анизотропии соединений $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot5H_2O\}_n$ (**9**), $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10**) и $[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$ (**12**), где ионы Co^{2+} находятся в искаженном тетраэдрическом окружении, использовался спиновый гамильтониан (ур. 1), так как в качестве основного орбитального состояния возможен только синглет $^4A_{2g}$. Показано, что для ионов Co^{2+} наблюдаются как легкоосевой (**10**, **12** (Co2)), так и легкоплоскостной (**9**, **12** (Co1)) типы анизотропии вне зависимости от симметрии полиэдра (табл. 7). Примечательно, что в **9** магнитные обменные взаимодействия реализуются, несмотря на более длинные минимальные межатомные расстояния Co···Co по сравнению с **10** (5.90 Å (**9**), 5.52 Å (**10**)). Это может объясняться наличием в структуре **9** связанного металлоцикла, содержащего большее число парамагнитных ионов и, как следствие, больше эффективных обменных путей. Хотя теоретический расчет обменных взаимодействий выявил антиферромагнитный обмен только между ионами Co1···Co1 (J = –0.330 $см^{-1}$) в соединении **9**, данная величина согласуется с экспериментальной.

Таблица 7. Параметры магнитной анизотропии ионов Co^{2+} и обменных взаимодействий в соединениях **9**, **10**, **12**

Параметр	**9**		**10**	**12**	
	Co1	Co2		Co1	Co2
PHI					
D, см$^{-1}$	4.04	16.46	–8.21	8.01	–23.62
g_{iso}	2.44	2.37	2.40	2.030	2.607
J, см$^{-1}$	$-5.59\cdot10^{-2}$				
χ_{TIP}, см^3·К·моль$^{-1}$	$1.21\cdot10^{-3}$		$3.63\cdot10^{-4}$	$1.55\cdot10^{-3}$	
CASSCF/NEVPT2					
D, см$^{-1}$	10.175	36.253	–12.953	20.261	–31.791
E/D	0.234	0.061	0.119	0.209	0.272
g_x	2.294	2.453	2.208	2.346	2.105
g_y	2.338	2.508	2.245	2.448	2.278
g_z	2.210	2.100	2.373	2.146	2.531

Для **9**, где все ионы Co^{2+} обладают легкоплоскостной анизотропией, выраженные максимумы χ", удовлетворяющие критерию χ'/χ" ≤ 10, наблюдались только в поле 5000 Э (τ = 0.21 мс, T = 2 К), а для соединений **10** и **12**, в структуре которых присутствуют ионы Co^{2+} с легкоосевой анизотропией, оптимальное поле составляло 1000 Э (τ = 2.03 мс (**10**), 0.07 мс (**12**), T = 2 К). Для **9** наилучшее соответствие экспериментальным данным для зависимости τ(1/T) во всем температурном диапазоне было достигнуто при использовании комбинации механизмов Рамана и КТН с параметрами: C_R = 0.26 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 9.65, τ^{-1}_{QTM} = 4040.78 с$^{-1}$ (рис. 17*а*). В случае **10** 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 Рамана с параметрами: U_{eff} = 35.13 К (24.42 см$^{-1}$), τ_0 = $1.39\cdot10^{-10}$ с, C_R = 8.95 с$^{-1}$·К$^{-n}$, n = 5.17 (ур. 5, рис. 17*б*).

$$\tau^{-1} = \tau_0 e^{\frac{-U_{eff}}{k_B T}} + C_R T^n \qquad (5)$$



а ***б***

Рис. 17. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **9** (*а*), **10** (*б*). Сплошная линия – оптимальная аппроксимация

Для соединения **12** наиболее точное описание релаксационной динамики достигается при использовании комбинации механизмов Рамана и прямого. Полученные параметры составили: C_R = 10.59 $с^{-1}·К^{-n}$, n = 7.12, A_{dir} = $6.21·10^{-9}$ $Э^{-4}·с^{-1}·К^{-1}$ (рис. 18).

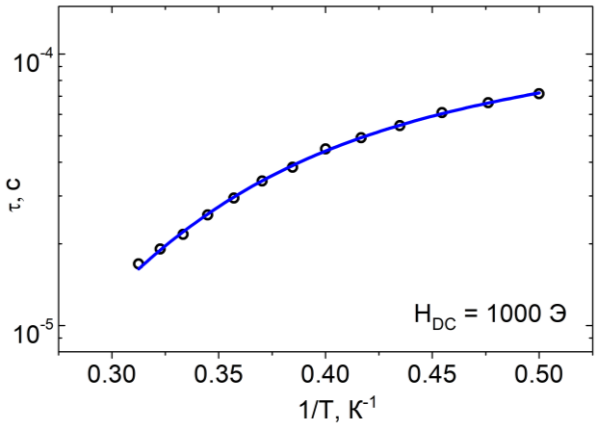


Рис. 18. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для **12**. Сплошная линия – оптимальная аппроксимация

Таким образом, исследование статических магнитных свойств, дополненное квантово-химическими расчетами *ab initio* и BS-DFT, выявило, что прямой корреляции между симметрией координационного полиэдра и величиной анизотропии не наблюдается (табл. 8). Слабые обменные взаимодействия ферромагнитного типа были выявлены для соединений **1**, **3** и **8**, а слабые антиферромагнитные – для **5**, **9** и **10**. Для данных соединений характерны относительно небольшие расстояния между ионами Co^{2+} (5.12–5.90 Å). Для комплексов с бóльшим расстоянием магнитные обменные взаимодействия обнаружены не были. Примечательно, что КТН реализуется только в соединениях, где присутствуют обменные взаимодействия.

Исследование динамических магнитных свойств показало, что медленная магнитная релаксация наблюдается для большинства синтезированных соединений. Исключением является гомометаллический 1D-полимер **1**, в котором релаксация эффективно подавляется обменными взаимодействиями между ионами Co^{2+}.

На примере соединений **1**, **3** и их разбавленных аналогов было продемонстрировано, что диамагнитное разбавление в матрице цинка является действенным методом контроля релаксационной динамики через степень разбавления. Данный подход позволяет не только подавлять туннельные эффекты, индуцируемые обменными взаимодействиями, но и увеличивать время релаксации. Было установлено, что релаксационные характеристики определяются не только формой координационных полиэдров ионов Co^{2+}, но и плотностью кристаллической решетки. Наиболее высокие значения температур, соответствующие верхней границе диапазона измерений ($T_{макс}$), наблюдаются для комплексов, в которых ионы Co^{2+} имеют тетрагонально-бипирамидальные (D_{4h}) или тригонально-антипризматические (D_{3d}) координационные полиэдры. Исключение составляют соединения **8** и **11**, обладающие наименьшей плотностью решетки – для них $T_{макс}$ = 6 К, что можно связать с влиянием колебательных эффектов. Данный вывод подтверждается наличием нескольких каналов релаксации, что свидетельствует о присутствии в кристаллической решетке ионов Co^{2+} с различной электронной структурой. То есть увеличение плотности кристаллической решетки минимизирует нежелательные колебания и способствует улучшению релаксационных характеристик.

Для бикомплексных соединений **3**, **3′** и **7**, обладающих подвижной первой координационной сферой, доминирующий процесс релаксации связан с оптическими

фононами (локальными колебательными модами). Обнаруженные двухступенчатые колебательные процессы, по сути, являются аналогом механизма Орбаха, в котором роль энергетического барьера отведена последовательным вибронным переходам. Кроме того, близость колебательных частот для этих соединений указывает на то, что источником релаксации в **3** и **3′** является ион $Co1^{2+}$. В соединении слоистого строения **6** также был выявлен локальный колебательный процесс, наиболее вероятная причина которого кроется в ян-теллеровской напряженности координационного окружения.

Таблица 8. Сводная таблица параметров медленной магнитной релаксации (*О – механизм Орбаха, Р – механизм Рамана, P^{II} – локальный колебательный процесс, п – прямой механизм*)

№	Симметрия полиэдра	$d_{мин}$, Å	ρ, г·см$^{-3}$	τ (2 K), мс	$T_{макс}$, K	Механизмы
1	Co1: D_{4h} Co2: D_{3h}	5.20	1.86	–	–	–
1′				0.32	7.25	Р, п, КТН
1″				0.43	7	Р, п
1‴				1.74	7.25	Р, п
2	D_{4h}	7.16	2.12	7.14	10	Р, п
3	D_{4h}	5.12	1.85	1.49	9	P^{II}, КТН
3′				5.28	9.5	P^{II}, п
4	D_{4h}	6.49	1.99	4.04	8	Р, п
5	D_{4h}	5.27	2.34	1.45	8	Р, п, КТН
6	D_{3d}	9.61	1.75	9.57	9	P^{II}, п
7	D_{4h}	7.77	1.80	0.68	9	P^{II}, п
8	D_{3d}	5.55	1.55	0.74 3.46 (НЧ) 0.07 (ВЧ)	6 6	Р, КТН Р, ОТП
9	Co1: C_{3v} Co2: C_{2v}	5.90	1.99	0.21	3.5	Р, КТН
10	C_{3v}	5.25	2.24	2.03	3	О, Р
11	D_{4h}	6.42	1.34	0.62 (НЧ) 0.05 (ВЧ)	6	Р, п
12	Co1: D_{2d} Co2: C_{2v}	6.04	2.12	0.07	3.2	Р, п

Подводя итоги, в работе были предложены две основные стратегии подавления магнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами при проектировании мономолекулярных магнитов: диамагнитное разбавление в матрице цинка или введение катионов гетерометаллов иной природы. Преимуществом диамагнитного разбавления является предсказуемость образующейся кристаллической структуры и возможность тонкой настройки релаксационной динамики путем контроля степени разбавления. Ограничение данного подхода заключается в невозможности влияния на плотность кристаллической решетки. Стратегия варьирования диамагнитного гетерометалла, в свою очередь, предоставляет возможность целенаправленного подбора катиона с оптимальным ионным радиусом для конструирования жестких полимерных структур, в которых минимизированы решеточные колебания. Однако отсутствие однозначной корреляции между ионным радиусом металла и размерностью упаковки

подчеркивает сложность прогнозирования результатов синтеза из-за многовариантности процессов самоорганизации в таких системах.

Наиболее перспективным решением представляется использование аллилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислот. Их анионы способны формировать жесткие хелатные циклы на атомах металлов, что приводит к ослаблению спин-фононного взаимодействия. Кроме того, использование данных лигандов позволяет получать гетерометаллические соединения полимерного строения с высокой плотностью решетки, что обеспечивает необходимое пространственное разделение парамагнитных центров и подавляет нежелательные решеточные колебания.

ВЫВОДЫ

1. Варьирование заместителей в замещенных малоновых кислотах является эффективным инструментом управления магнитными свойствами координационных соединений кобальта(II) на их основе.
2. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, проявляющих свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов. Определена последовательность факторов, определяющих структуру гетерометаллических соединений полимерного строения. В первую очередь анионы замещенных малоновых кислот формируют координационное окружение атомов кобальта(II) и задают размерность полимера, далее атомы гетерометалла дополнительно контролируют размерность и плотность кристаллической решетки.
3. Впервые охарактеризованы кристаллическая структура и магнитные свойства соединений с карбоксилатными лигандами, в которых атомы Co(II) имеют тригонально-антипризматическую форму координационных полиэдров.
4. Установлено, что пространственная изоляция ионов Co^{2+} в кристаллической решетке при помощи катионов диамагнитных металлов или объемных заместителей в анионах кислот является эффективной для подавления обменных взаимодействий и квантового туннелирования намагниченности (КТН).
5. На примере координационных соединений кобальта(II) с дианионами этилмалоновой кислоты продемонстрировано, что при разбавлении в диамагнитной изоструктурной матрице увеличение содержания ионов Zn^{2+} приводит к замедлению релаксации.
6. Установлена зависимость динамики релаксации от плотности кристаллической решетки. В соединениях с плотностью 1.55 г/см^3 и ниже релаксация включала два канала (два примера). Если плотность решетки превышала 1.85 г/см^3, медленная магнитная релаксация включала один канал через комбинацию механизмов Рамана и прямого или механизмов Орбаха и Рамана (девять примеров). В соединениях с плотностью решетки 1.75–1.85 г/см^3 релаксация включала один канал, описываемый локальным колебательным процессом (четыре примера).

Публикации по теме диссертационной работы:

1. A.K. Matiukhina (Svetogorova). The influence of pseudo-tetrahedral coordination environment of Co^{2+} ion in polymeric dimethylmalonates on the magnetic anisotropy and slow magnetic relaxation / **A.K. Matiukhina (Svetogorova)**, E.N. Zorina-Tikhonova, D.O. Blinou, R.D. Svetogorov, P.N. Vasilyev, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // J. Magn. Magn. Mater. – 2025. – V. 614. – P. 172650. DOI: 10.1016/j.jmmm.2024.172650.

2. E.N. Zorina-Tikhonova. Synthesis, structure, magnetic properties and thermal behaviour of Ba–M^{II} (M^{II} = Mn, Co, Cu, and Zn) allylmalonates / E.N. Zorina-Tikhonova, **A.K. Matyukhina (Svetogorova)**, A.S. Chistyakov, A.V. Vologzhanina, A.A. Korlyukov, N.V. Gogoleva, V.A. Novikova, E.V. Belova, E.A. Ugolkova, A.A. Starikova, D.V. Korchagin, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // New J. Chem. – 2022. – V. 46. – P. 21245–21256. DOI: 10.1039/D2NJ03751C.

3. A.K. Matyukhina (Svetogorova). Field-induced slow magnetic relaxation in Co^{II} cyclopropane-1,1-dicarboxylates / **A.K. Matyukhina (Svetogorova)**, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Goloveshkin, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // Molecules – 2022. – V. 27. – №19. – P. 6537. DOI: 10.3390/molecules27196537.

4. Е.Н. Зорина-Тихонова. Влияние исходных солей Co^{II} на состав и строение диметилмалонатов Cs-Co^{II} / Е.Н. Зорина-Тихонова, **А.К. Матюхина (Светогорова)**, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Журн. неорг. хим. – 2021. – Т. 66. – № 2. – С. 178–186. DOI: 10.31857/S0044457X21020227.

Список цитируемых источников:

1. X.-N. Yao, J.-Z. Du, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, M.-W. Yang, S.-D. Jiang, Z.-X. Wang, Z.-W. Ouyang, L. Deng, B.-W. Wang, S. Gao // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – № 1. – P. 373–380. DOI: 10.1021/jacs.6b11043.

2. P.C. Bunting, M. Atanasov, E. Damgaard-Møller, M. Perfetti, I. Crassee, M. Orlita, J. Overgaard, J. van Slageren, F. Neese, J.R. Long // Science – 2018. – V. 362. – № 6421. – P. eeat7319. DOI:10.1126/science.aat7319.

3. M.S. Fataftah, S.C. Coste, B. Vlaisavljevich, J.M. Zadrozny, D. E. Freedman // Chem. Sci. – 2016. – V. 7. – P. 6160–6166. DOI: 10.1039/c6sc02170k.

4. F. Neese // WIRES Comput. Mol. Sci. – 2022. – V. 12. – № 1. – P. e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606.

5. N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray // J. Comput. Chem. – 2013. – V. 24. – №13. – P. 1164–1175. DOI: 10.1002/jcc.23234.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, к.х.н. Е.Н. Зориной-Тихоновой за руководство, переданный опыт и помощь на всех этапах исследований. Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Н.В. Гоголевой и к.ф.-м.н. Р.Д. Светогорову за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. Н.Н. Ефимову, к.х.н. Д.О. Блинову и к.х.н. П.Н. Васильеву за измерение магнитной восприимчивости соединений. Автор искренне благодарна заведующему Лабораторией химии координационных полиядерных соединений, академику РАН И.Л. Еременко за всестороннюю поддержку, и всему коллективу Лаборатории за участие в обсуждении результатов и ценные рекомендации.