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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Зорина-Тихонова Е.Н.

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Теоретические основы молекулярного магнетизма ионов 3d-металлов 11
1.2 Координационные соединения кобальта(II) с анионами карбоновых кислот 18
1.2.1 Координационные соединения с анионами монокарбоновых кислот 18
1.2.2 Координационные соединения с анионами алифатических дикарбоновых кислот 26
1.2.3 Координационные соединения с анионами дикарбоновых кислот, содержащих ароматический фрагмент 33
1.3 Координационные соединения кобальта(II) с дикетонатными лигандами 44
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 55
2.1 Реактивы и методы исследования соединений 55
2.2 Квантово-химические расчеты 57
2.3 Синтез новых соединений 57
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 66
3.1 Синтез и строение 66
3.1.1 Координационные соединения кобальта(II) с анионами этилмалоновой и аллилмалоновой кислот 66
3.1.2 Координационные соединения кобальта(II) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты 71
3.1.3 Координационные соединения кобальта(II) с анионами диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот 81
3.2 Магнитные свойства 94
3.2.1 Магнитные свойства соединения с двумя типами полиэдров ионов Co^{2+} 95
3.2.2 Магнитные свойства соединений с тетрагонально-бипирамидальной формой полиэдров ионов Co^{2+} 103
3.2.3 Магнитные свойства соединений с тригонально-антипризматической формой полиэдров ионов Co^{2+} 121
3.2.4 Магнитные свойства соединений с псевдотетраэдрической формой полиэдров ионов Co^{2+} 128
ВЫВОДЫ 145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 146
ПРИЛОЖЕНИЯ 159

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ПАРАМЕТРОВ

daphb – 2,6-диацетилпиридин-бис(2’-пиридилгидразон)

dmphen – 2,9-диметил-1,10-фенантролин

dmp – димезитилфенил

H_2adip – адипиновая кислота

H_2Amal – аллилмалоновая кислота

9-Hanc – 9-антраценкарбоновая кислота

H_2bddc – 4,4’-(бута-1,3-диин-1,4-диил)дибензойная кислота

H_2cpdc – циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота

H_2esp – *α,α,α’,α’*-тетраметил-1,3-бензилдипропионовая кислота

H_2Etmal – этилмалоновая кислота

H_2Et_2mal – диэтилмалоновая кислота

H_2fum – фумаровая кислота

Hhfac – гексафторацетилацетон

H_2ipa – изофталевая кислота

H_2Me_2mal – диметилмалоновая кислота

1-Hna – 1-нафтойная кислота

2-Hna – 2-нафтойная кислота

Hntfa – 4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил)-1,3-бутандион

HPiv – пивалиновая кислота

3-Hppt – 3-фенил-5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазол

4-Hqnc – 4-хинолинкарбоновая кислота

H_2suc – янтарная кислота

H_2tpa – терефталевая кислота

MBIm – 5,6-диметилбензимидазол

naph – нафтил

nia – никотинамид

py – пиридин

SMM – single-molecule magnet, мономолекулярный магнит

SOC – spin-orbit coupling, спин-орбитальное взаимодействие

ZFS – zero-field splitting, расщепление в нулевом поле

КП – кристаллическое поле

КТН – квантовое туннелирование намагниченности

$\vec{B}$ – вектор магнитного поля

D – аксиальный параметр расщепления в нулевом поле

E – ромбический параметр расщепления в нулевом поле

g – множитель Ланде, g-фактор

J – параметр магнитного обмена

k_B – константа Больцмана

$\hat{L}$ — оператор полного орбитального момента

M_L — проекция орбитального углового момента

M_S — проекция спинового углового момента

$\hat{S}$ – оператор полного спинового момента

S_Q – параметр отклонения формы полиэдра от траекторий минимального искажения

U_{eff} – эффективный барьер перемагничивания

zJ' – параметр коррекции молекулярного поля

Δ_{ax} – аксиальный параметр анизотропии углового момента

Δ_{rh} – ромбический параметр анизотропии углового момента

κ – фактор орбитального сжатия

λ – параметр спин-орбитального взаимодействия

μ_B – магнетон Бора

$\mu_{эфф}$ – эффективный магнитный момент

τ – время релаксации

χ' – синфазная компонента магнитной восприимчивости

χ'' – противофазная компонента магнитной восприимчивости

χ – магнитная восприимчивость

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–2]. Благодаря данному свойству SMM являются перспективными кандидатами для создания систем высокоплотного хранения данных и квантовых вычислений [3–7], в том числе для использования в качестве логических кубитов [8–9]. На основе мономолекулярных магнитов путем химической сборки возможно получение супрамолекулярных кластеров, обладающих квантовыми свойствами [10–13]. Использование квантовых состояний с длительным временем когерентности способствует созданию принципиально новых алгоритмов, не реализуемых на классических компьютерах с использованием традиционных вычислительных методов [8, 14].

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 [15–16]. В координационных соединениях ионы Co^{2+} демонстрируют невероятно широкий спектр типов координационного окружения в зависимости от лиганда и проявляют различные типы магнитной анизотропии [17–19]. 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). Они проявляют медленную магнитную релаксацию в отсутствие постоянного магнитного поля по механизмам Рамана и Орбаха с гигантскими барьерами перемагничивания от 288 $см^{-1}$ до 413 $см^{-1}$ [20]. 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 и ангармонического процесса (U_{eff} = 450 $см^{-1}$) [16]. 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^+, $[K(18\text{-crown-6})]^+$) с псевдотетраэдрическим координационным окружением, для которых зарегистрированы адресные переходы между энергетическими уровнями, что объединило свойства SMM и квантовой запутанности [21].

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 [22]. 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 [23], карбоксилатные лиганды склонны к жесткой полидентатной координации, в том числе с образованием хелатных циклов [24–26]. 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 новых 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;
- 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 их 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. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 19 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

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). Исследование магнитной восприимчивости соединений проводилось в статическом и динамическом режимах в полях напряженностью 0–5000 Э и 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 П. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», П. 5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», П. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях

потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении» 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).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Теоретические основы молекулярного магнетизма ионов 3*d*-металлов

Физическая причина свойств мономолекулярных магнитов (магнитная бистабильность) заключается в наличии магнитной анизотропии, которая выражается в преимущественном выравнивании магнитного момента внутри молекулы вдоль определенного направления и приводит к возникновению энергетического барьера, блокирующего переориентацию намагниченности после снятия внешнего магнитного поля [27]. Анизотропия ионов 3*d*-металлов обусловлена комбинированным эффектом спин-орбитального взаимодействия (англ. spin-orbit coupling, SOC) иона металла с его кристаллическим полем (КП) и проявляется в двух основных явлениях: зеемановском расщеплении и расщеплении в нулевом поле (англ. zero-field splitting, ZFS). Первое отвечает за расщепление вырожденных энергетических уровней (мультиплетов M_S) в приложенном магнитном поле, второе – за расщепление состояний M_S в отсутствие поля [28–31]. ZFS возникает из-за орбитального вклада в общий магнитный момент в результате либо взаимодействия квазивырожденного основного состояния с нескомпенсированным КП орбитальным моментом первого порядка ($M_L = \pm1$), либо спин-орбитальной связи второго порядка [32–33].

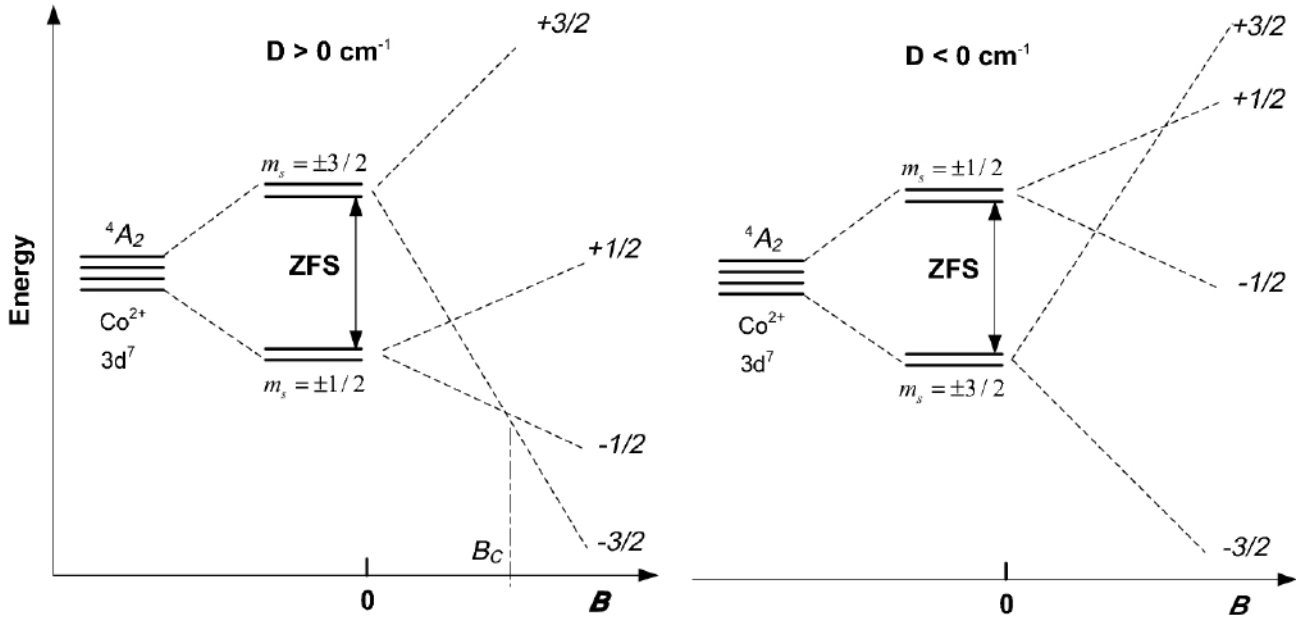


Рисунок 1.1 – Пример ZFS и зеемановского расщепления для систем с полным спином S = 3/2. Рисунок из статьи [31]

Для металлов *d*-ряда магнитная структура в большинстве случаев выражается через спиновый гамильтониан (ур. 1.1), где первый член описывает аксиальную анизотропию, второй – ромбическую, а третий – зеемановское расщепление:

$$\hat{H} = D\left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + E\left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right) + \mu_B \vec{B} \cdot \mathrm{g} \cdot \hat{S}, \qquad (1.1)$$

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.

В случаях, когда SOC является значительным, например, в аксиально или тригонально искаженном октаэдрическом кристаллическом поле ионов Co^{2+}, оно порождает нескомпенсированный орбитальный угловой момент [34–38]. Для таких систем, наряду со спиновым квантовым числом, необходимо учитывать орбитальное (ур. 2.1), вследствие чего общая энергия выражается через гамильтониан Гриффита-Фиггиса [37, 39] (ур. 3.1).

$$\hat{H} = \lambda(\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z), \qquad (2.1)$$

где λ – параметр спин-орбитального взаимодействия (для изолированного иона λ_0 = –180 см$^{-1}$), $\hat{L}$ – оператор полного орбитального момента.

$$\hat{H} = -\frac{3}{2}\kappa\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta_{\mathrm{ax}}\left[\hat{L}_Z^2 - \frac{\vec{L}^2}{3}\right] + \Delta_{\mathrm{rh}}\left(\hat{L}_X^2 - \hat{L}_Y^2\right) + \mu_B\vec{B}\left(g_e \cdot \hat{S} - \frac{3}{2}\kappa\hat{L}\right), \qquad (3.1)$$

где Δ_{ax} и Δ_{rh} — аксиальный и ромбический параметры кристаллического поля, κ – фактор орбитального сжатия, g_e = 2.0023.

Данная модель учитывает T≡P изоморфизм, согласно которому реальный орбитальный угловой момент основного состояния $^4T_{1g}$ в идеальном октаэдрическом КП равен орбитальному угловому моменту свободного иона ^4P, умноженному на коэффициент −3/2. Таким образом, состояние $^4T_{1g}$ имеет фиктивный орбитальный момент L = 1. Если модель спинового гамильтониана описывает анизотропию фиктивного спинового углового момента через параметры D и E, то модель Гриффита-Фиггиса характеризует анизотропию орбитального углового момента, при этом отрицательный параметр Δ_{ax} соответствует легкой оси намагничивания, а Δ_{rh} – легкой плоскости. Фактор орбитального сжатия κ описывает уменьшение орбитального углового момента, вызванное делокализацией неспаренных электронов с орбиталей иона металла на

лиганды и смешиванием возбужденного терма $^4T_{1g}(^4P)$ с основным $^4T_{1g}(^4F)$ под действием кубической составляющей кристаллического поля.

Понижение симметрии КП иона металла за счет координирования им лигандов приводит к тому, что SOC устанавливает предпочтительное направление для магнитного момента иона и при намагничивании спины неспаренных электронов ориентируются в «энергетически выгодном» для каждой системы направлении. После снятия поля при низких температурах намагниченность сохраняется из-за наличия энергетического барьера (U_{eff}), предотвращающего переориентацию спинов. Величина теоретического барьера релаксации напрямую зависит от параметра D и выражается для полуцелых (крамерсовых) спиновых систем как $U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - \frac{1}{4})$ [40]. Наличие реального барьера перемагничивания характеризует анизотропию типа «легкая ось» (параметр $D < 0$), где состояния $M_S = \pm S$ имеют самую низкую энергию, то есть для поворота спина вдоль оси z требуется энергия для переориентации через перпендикулярное состояние (рис. 2.1). Параметр E приводит к смешиванию различных значений M_S, способствуя квантовому туннелированию намагниченности, тем самым снижая барьер и уменьшая преимущество больших значений D [32, 41].

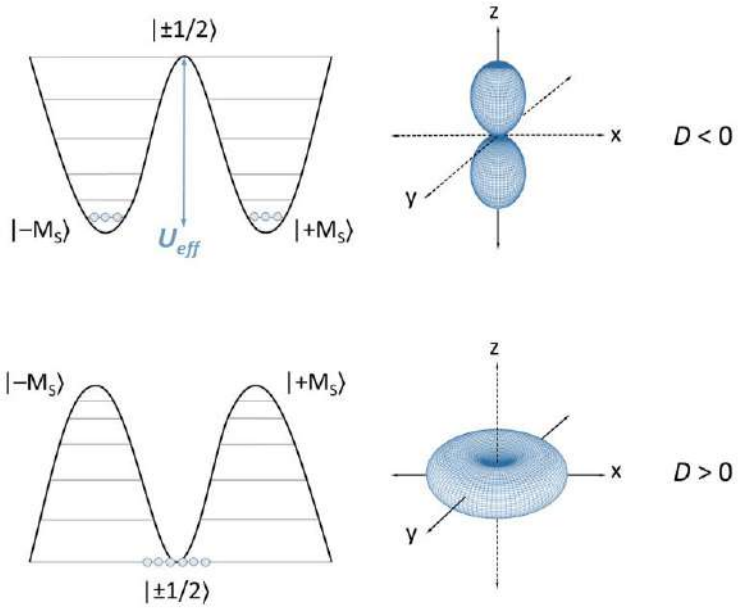


Рисунок 2.1 – Изображение потенциальных ям для легкоосевого и легкоплоскостного типов анизотропии.

Преодоление энергетического барьера по сути является классическим активационным процессом, скорость которого в основном определяется взаимодействием тепловых колебаний решетки (фононов) со спиновой системой. В

идеальных мономолекулярных магнитах переориентация намагниченности происходит через наивысшее возбужденное состояние, однако ввиду квантовой природы мономолекулярных магнитов механизмы релаксации сложны, разнообразны и чувствительны к множеству факторов. Измерения динамической магнитной восприимчивости служат важнейшим инструментом для анализа медленной релаксации намагниченности, позволяя определять ее параметры при различных температурах. Состоящая из двух компонент – синфазной (действительной, χ') и противофазной (мнимой, χ'') – магнитная восприимчивость зависит от угловой частоты поля [42]. Противофазный сигнал регистрируется, когда скорость изменения переменного поля близка к скорости переориентации магнитного момента молекулы. Неспособность намагниченности системы следовать за увеличением частоты поля приводит к уменьшению синфазной составляющей и увеличению противофазной, которая достигает максимума, когда угловая частота ω становится обратно пропорциональна времени релаксации (ур. 4.1):

$$\omega\tau = 2\pi\nu\tau = 1, \qquad (4.1)$$

где τ – время релаксации, ν – частота приложенного поля.

Магнитная бистабильность в SMM является неравновесным свойством. Изменение намагниченности может происходить посредством спин-фононной (спин-решеточной) релаксации или вследствие квантовой природы магнита через квантовое туннелирование намагниченности (КТН) [43–44] (рис. 3.1). В зависимости от количества участвующих фононов и типов возбужденных состояний выделяют несколько механизмов спин-фононной релаксации, каждый из которых имеет характерную зависимость времени релаксации (τ) от обратной температуры.

Двухфононный механизм релаксации Орбаха включает поглощение фонона, переводящего спин в реальное возбужденное состояние с энергией U_{eff}, и дальнейшее испускание фонона, приводящее к релаксации (рис. 3.1*а*). При этом поглощенный фонон должен быть резонансным с первым доступным спиновым переходом [45–47]. Поскольку данный переход носит термически активированный характер, зависимость τ(1/T) подчиняется закону Аррениуса (ур. 5.1), и в координатах ln(τ) от T^{-1} является линейной.

Альтернативным механизмом является двухфононный процесс Рамана (ур. 6.1), в котором возбуждение спиновой системы происходит через виртуальный энергетический уровень (рис. 3.1*б*) в результате одновременного поглощения и испускания фононов с

различной энергией [44]. Данный механизм релаксации реализуется в случае отсутствия доступных фононов с достаточной энергией для перехода на реальный энергетический уровень. Так как процесс Рамана не требует резонансного фонона, соответствующего энергетическому расщеплению спиновых состояний, он может быть эффективным даже при низких температурах и для систем с большими энергетическими зазорами между спин-орбитальными состояниями.

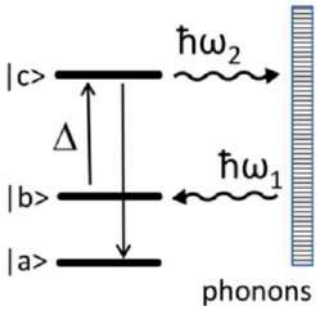
Разновидностью механизма Рамана является локальный колебательный процесс (ур. 7.1), отличием которого является природа фононов. Доминирующую роль в этом процессе играют оптические фононы с дискретными частотами, связанные с внутренними колебаниями молекул [46, 48–49]. Хотя локальный колебательный процесс демонстрирует экспоненциальную зависимость $\tau(1/T)$, подобную механизму Орбаха, он не требует резонанса с реальным энергетическим уровнем [50]. Совокупность нескольких низкоэнергетических колебательных мод при описании релаксационной динамики может проявляться в виде степенных зависимостей (ур. 6.1), которые фактически являются суммой экспоненциальных функций (ур. 7.1). Таким образом, колебательные барьеры объясняют аномально низкие показатели степени $n < 4.5–5$ при представлении зависимости $\tau(1/T)$ по механизму Рамана в рамках модели Дебая [51–53].

Прямой процесс релаксации (ур. 8.1) является однофононным, вследствие чего он обладает зависимостью от магнитного поля и температуры и включает переворот спина через невырожденные основные состояния только путем испускания фонона решетки (рис. 3.1*в*) [44].

КТН относится к безбарьерной релаксации – спин изменяет свою ориентацию путем перехода между основными состояниями (ур. 9.1). Туннелирование доминирует только при низких температурах, когда доступные фононы не имеют достаточной энергии для реализации любого из других процессов, и именно из-за значительного вклада КТН сигналы противофазной восприимчивости отсутствуют даже в приложенном магнитном поле [54].

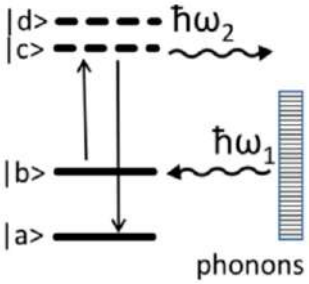
В некоторых случаях может наблюдаться эффект «бутылочного горла» (ур. 10.1). Он возникает в процессе однофононной прямой релаксации, когда скорость испускания фононов превышает скорость их рассеяния решеткой, в результате чего испускаемый фонон может повторно поглощаться спиновой системой, таким образом замедляя релаксацию [55–57]. Не так давно сообщалось о разновидности эффекта «бутылочного

горла» – обратном тепловом процессе, характеризующемся ускорением релаксации при понижении температуры (ур. 11.1) [43, 55].



$$\tau^{-1}_{Orbach} = \tau_0 e^{\frac{-U_{\text{eff}}}{k_B T}} \quad (5.1)$$

а

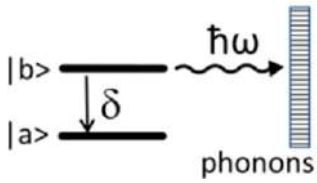


$$\tau^{-1}_{Raman} = C_R T^n \quad (6.1)$$

б

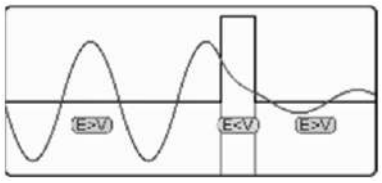
$$\tau^{-1}_{loc} = \Lambda_{loc} \frac{e^{\frac{\omega_{loc}}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\omega_{loc}}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad (7.1)$$

в



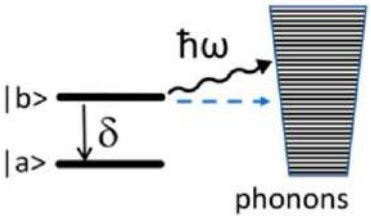
$$\tau^{-1}_{direct} = A_{dir} H^4 T \quad (8.1)$$

г



$$\tau^{-1}_{QTM} = \frac{1+B_2 H^2}{B_1} \quad (9.1)$$

д



$$\tau^{-1}_{Pb} = G_{Pb} T^l \ (l = \sim 2) \quad (10.1)$$

$$\tau^{-1}_{RTB} = F_{RTB} T^{-k} \quad (11.1)$$

е

Рисунок 3.1 Схематическое изображение релаксационных процессов и описывающих их уравнений. Обозначения: U_{eff} – эффективный барьер перемагничивания, k_B – константа Больцмана, C_R и n – параметры механизма Рамана, Λ_{loc} и ω_{loc} – параметры локального колебательного процесса, A_{dir} – параметр прямого процесса, H – напряженность приложенного поля, B_i – параметры КТН, G_{Pb} и l – параметры механизма «бутылочного горла», F_{RTB} и k – параметры обратного теплового процесса. Рисунки из статьи [43]

Как правило, в мономолекулярных магнитах релаксация проходит путем комбинации двух и более механизмов, каждый из которых доминирует в различных температурных диапазонах (ур. 12.1). Общее время релаксации определяется суммированием вкладов от отдельных процессов.

$$\tau^{-1} = \tau^{-1}_{Orb} + \tau^{-1}_{direct} + \tau^{-1}_{Raman} + \tau^{-1}_{QTM} + \ldots \quad (12.1)$$

Долгое время считалось, что медленная магнитная релаксация может быть обусловлена только наличием легкой оси намагничивания. Природа энергетического барьера для комплексов с анизотропией типа «легкая плоскость» ($D > 0$) до сих пор остается предметом споров в научном сообществе [47], хотя на сегодняшний день

получено множество комплексов, имеющих положительное значение параметра *D* и способных проявлять медленную магнитную релаксацию в приложенном магнитном поле. Теоретические расчеты, подтвержденные экспериментально, показывают, что релаксация в подобных системах может происходить по механизму Рамана [30], как, например, для комплекса $[Co(daphb)(NO_3)(H_2O)](NO_3)$ (daphb – 2,6-диацетилпиридинбис(2'-пиридилгидразон)) [58]. В других случаях, как для комплекса $[Co(L)_2(H_2O)_2]$ (L – *N*-4-гидроксифенилоксамат), механизм релаксации объясняется эффектом «бутылочного горла», индуцированного полем, который приводит к барьерной релаксации через уровни $|\pm 3/2\rangle$ [59]. Сообщается и о комплексе $[Co(dmphen)_2(NCS)_2]\cdot 0.25EtOH$ (dmphen – 2,9-диметил-1,10-фенантролин), где U_{eff} определяется ромбическим параметром *E* [60].

Так как параметры ZFS напрямую зависят от электронной структуры ионов металлов, для управления знаком и величиной аксиальной и ромбической анизотропии возможно направленно изменять многие молекулярные характеристики и, в первую очередь, форму координационного полиэдра. Другим важным условием конструирования эффективных мономолекулярных магнитов является контроль внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Поскольку антиферромагнитное взаимодействие встречается чаще ферромагнитного, необходимым становится пространственная изоляция ионов металлов в решетке для предотвращения нежелательного объемного магнитного поведения. Современные исследования показывают, что время релаксации, как правило, возрастает при уменьшении локального содержания ионов с открытой оболочкой. Напротив, наличие магнитного взаимодействия с соседними парамагнитными центрами приводит к образованию дискретных спиновых уровней, расположенных близко к основным. Это, в свою очередь, снижает энергию активации и ускоряет релаксацию [61–62]. Другой негативный эффект близкого расположения парамагнитных центров в решетке проявляется в виде КТН через туннельные каналы, возникающие из-за магнитных обменных взаимодействий [44, 63]. Для подавления этих процессов и реализации моноионного магнетизма применяются различные синтетические подходы, такие как диамагнитное разбавление в матрице с сохранением изоструктурности [64–65] или использование объемных органических лигандов [66].

Рационализация электронной структуры парамагнитных ионов в моно- и полиядерных комплексах является ключом к лучшему пониманию свойств молекулярных

магнитов. Для формирования наиболее полного представления об электронной структуре используется совокупность методов, таких как ЭПР и измерение магнитной восприимчивости [67]. Однако не менее важную роль играют квантово-химические расчеты *ab initio*. Их высокая предсказательная способность позволяет количественно оценивать параметры магнитной анизотропии и вероятность медленной магнитной релаксации [68–69]. Они также представляют высокую ценность при интерпретации экспериментальных данных, так как нередко недостаточная точность определения параметров E и $|E/D|$ из магнитных измерений не позволяет однозначно оценить параметры ZFS, в частности, знак D [70]. Таким образом, сочетание экспериментального и теоретического подходов создает надежную основу для рационального проектирования мономолекулярных магнитов и позволяет оценить потенциал материала для последующего прикладного использования.

Сложность интерпретации процессов медленной магнитной релаксации, определения параметров магнитной анизотропии и установления корреляций также обусловлена невероятным структурным разнообразием и необходимостью учета многочисленных переменных, таких как одновременный контроль аксиального и ромбического параметров анизотропии и обменных взаимодействий. В связи с этим целесообразно сосредоточить усилия на накоплении экспериментальных данных и систематическом анализе именно в рамках определенного ряда соединений.

1.2 Координационные соединения кобальта(II) с анионами карбоновых кислот

1.2.1 Координационные соединения с анионами монокарбоновых кислот

Моноядерный комплекс $(NBu_4)[Co(piv)_3]$ (piv^- – анионы пивалиновой кислоты) (**1.1**) был синтезирован в результате реакции $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с KPiv в смеси растворителей гексан/этилацетат в присутствии водного раствора NBu_4OH [71]. В его структуре пивалатные анионы выступают как бидентатные лиганды и образуют на атомах Co(II) четырехчленные хелатные циклы (Co–O 2.105(2)−2.147(2) Å, O–Co–O 61.86(8)−62.18(8)°). Форма координационного окружения по данным программы SHAPE [72] соответствует искаженной октаэдрической (S_Q 7.064) (рис. 4.1). При этом детальный анализ геометрических параметров выявил, что реальная форма полиэдра близка к тригональной призме из-за малого угла пространственного поворота $\varphi = 28.71°$.

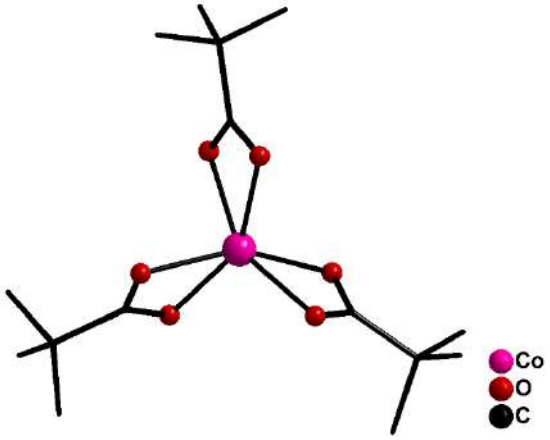


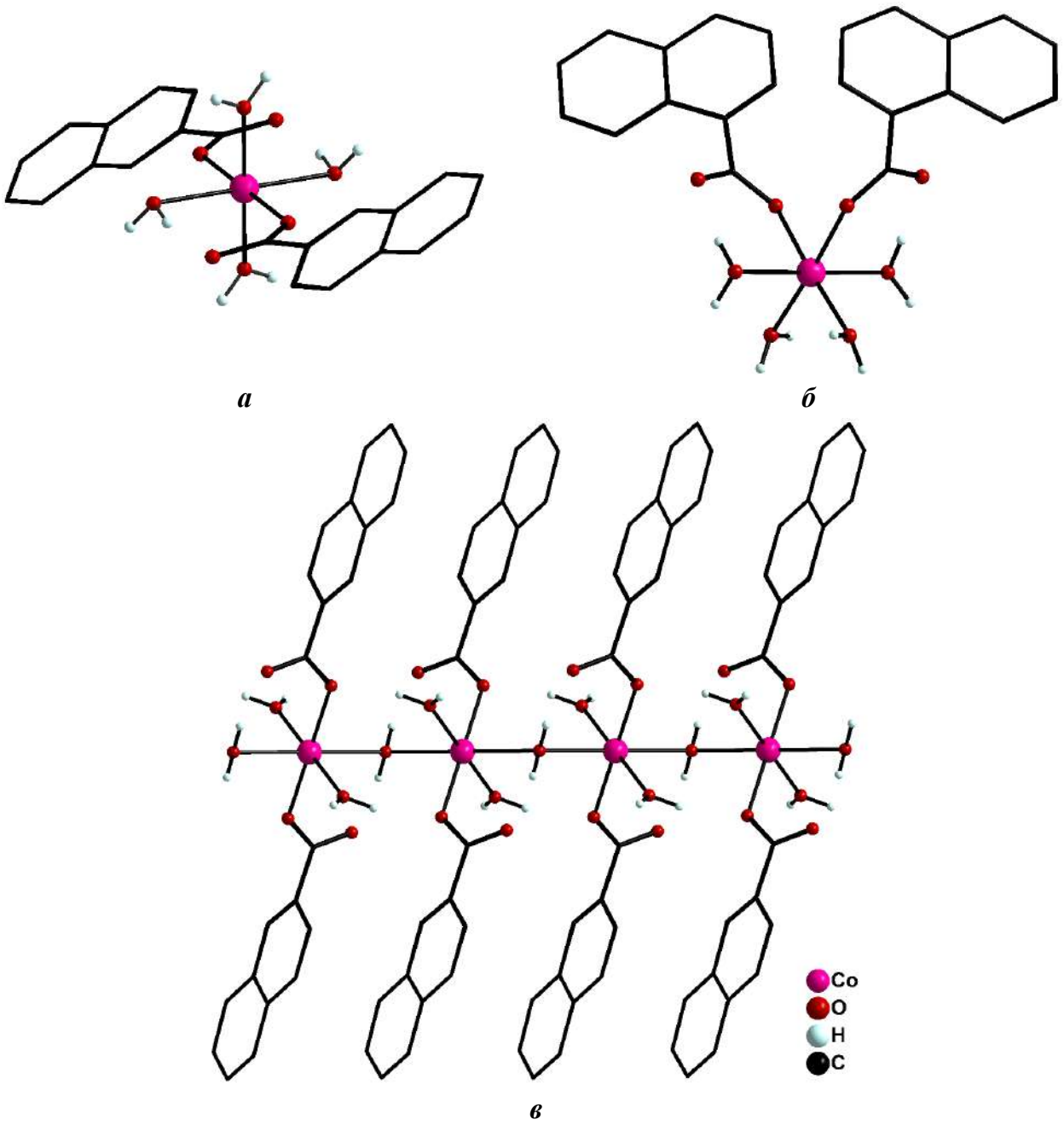
Рисунок 4.1 – Структура аниона $[Co(piv)_3]^-$ в **1.1**. Атомы H не показаны

Исследование статических магнитных свойств комплекса **1.1** (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) [73] показало типичное для моноядерных систем Co^{2+} поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости (χT) при понижении температуры. Значение χT составляет 3.00 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 300 К, что превышает чисто спиновое значение для магнитно-изолированного иона Co^{2+} (1.875 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, S = 3/2, g = 2.003). При охлаждении χT постепенно уменьшалось до минимального значения 1.77 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 К. В кристаллической решетке ближайшие ионы Co^{2+} находятся на расстоянии 7.46 Å, что исключает значимые межмолекулярные магнитные взаимодействия. Из-за наличия нескомпенсированного орбитального момента для наиболее надежной трактовки экспериментальных данных и оценки параметров анизотропии был использован формализм Гриффита-Фиггиса (ур. 3.1). Аппроксимация зависимости χT(T) проводилась с фиксированием значений, полученных из квантово-химических расчетов (CASSCF/NEVPT2). Аксиальный (Δ_{ax}) и ромбический (Δ_{rh}) параметры КП составили 831.75 и –223.55 $см^{-1}$ соответственно.

Динамические магнитные измерения комплекса проводились в оптимальном постоянном поле 0.1 Тл (H = 1000 Э). Частотно-зависимый сигнал χ" наблюдался ниже 6 К. Аппроксимация зависимости времени релаксации от обратной температуры в интервале 1.8–3.4 К по уравнению Аррениуса привела к значениям U_{eff} = 29.8 К (20.7 $см^{-1}$) и $\tau_0 = 2.69 \cdot 10^{-8}$ с. Использование модели, включающей механизмы Рамана и Орбаха, привело к следующим параметрам: U_{eff} = 33.2 К (23.1 $см^{-1}$), $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-8}$ с, C_R = 1.1 $с^{-1} \cdot К^{-n}$, n = 5.7. Так как релаксация по механизму Орбаха подразумевает существование возбужденного спин-орбитального состояния (дублета Крамерса, δ_1), сравнимого по энергии с U_{eff}, теоретическая величина δ_1 = 167.7 $см^{-1}$ указывает на

невозможность реализации данного процесса для **1.1**. Исключив механизм Орбаха из модели, релаксация была описана только степенным законом Рамана с параметрами C_R = 0.19 $с^{-1}\cdot К^{-n}$, n = 8.3.

С серией монокарбоновых кислот с ароматическими заместителями были получены гомометаллические 1D-полимеры. В результате реакции между натриевой солью 2-нафтойной кислоты (2-Hna) и $Co(OAc)_2\cdot 4H_2O$ в смеси $MeOH/H_2O$ был выделен комплекс $[Co(H_2O)_3(2\text{-na})_2]_n$ (**2.1**). Использование натриевой соли 1-нафтойной кислоты (1-Hna) и проведение реакции в H_2O приводило к образованию комплекса $\{[Co(H_2O)_3(1\text{-na})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**3.1**) [74]. Соединения $[Co(H_2O)(4\text{-qnc})_2]_n$ (**4.1**) и $\{[Co(H_2O)_2(9\text{-anc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**5.1**) (9-Hanc – 9-антраценкарбоновая кислота, 4-Hqnc – 4-хинолинкарбоновая кислота) были получены из $Co(OAc)_2\cdot 4H_2O$, соответствующей кислоты и NaOH в результате сольвотермального синтеза в смеси $MeOH/H_2O$ (**4.1**) или в H_2O (**5.1**) [75]. Комплексы **2.1** и **3.1** имеют схожее строение. В каждом из них атомы Co(II) находятся в аксиально удлиненном октаэдрическом координационном окружении (S_Q 0.393 (**2.1**), 0.312 (**3.1**)), образованном четырьмя молекулами воды и двумя атомами кислорода двух монодентатно координированных анионов нафтойной кислоты. При этом в комплексе **2.1** анионы 2-na^- находятся в *транс*-положениях (рис. 5.1*а*), в то время как в **3.1** анионы 1-na^- – в *цис*-положениях (рис. 5.1*б*). Бидентатно координированные молекулы $\mu\text{-}H_2O$ расположены в аксиальных позициях, через них реализуется связь между соседними ионами Co^{2+} (рис. 5.1*в*).

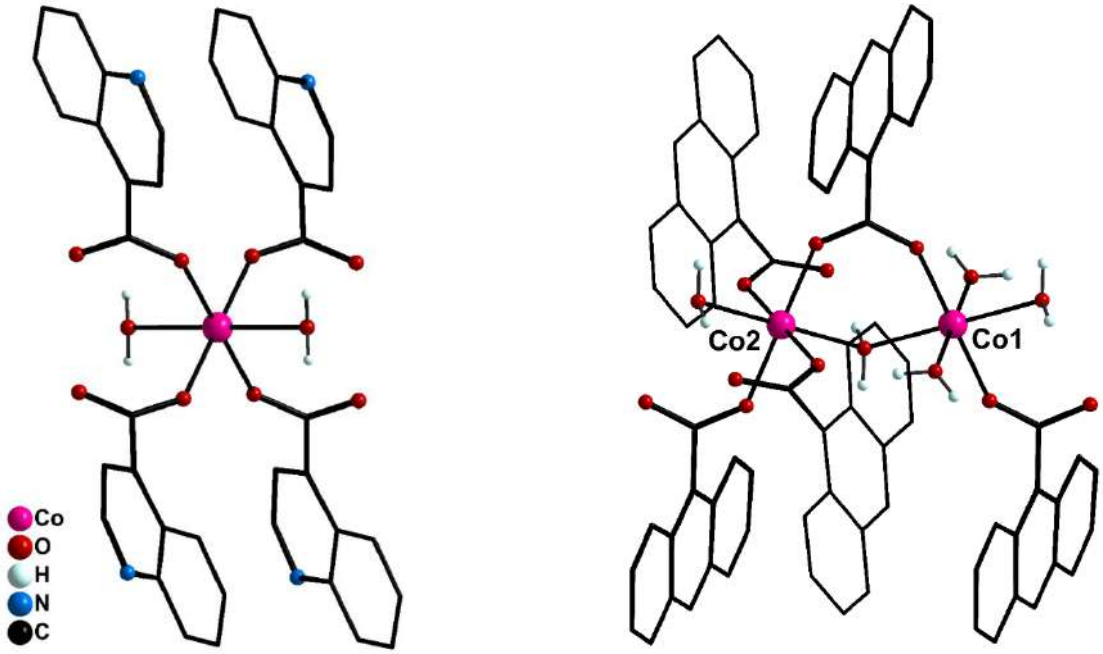


а *б* *в*

Рисунок 5.1 – Координационная сфера атомов Co(II) в $[Co(H_2O)_3(2\text{-na})_2]_n$ (**2.1**) (*а*) и $\{[Co(H_2O)_3(1\text{-na})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**3.1**) (*б*), фрагмент цепи **2.1** (*в*).
Атомы H при атомах C и сольватные молекулы не показаны

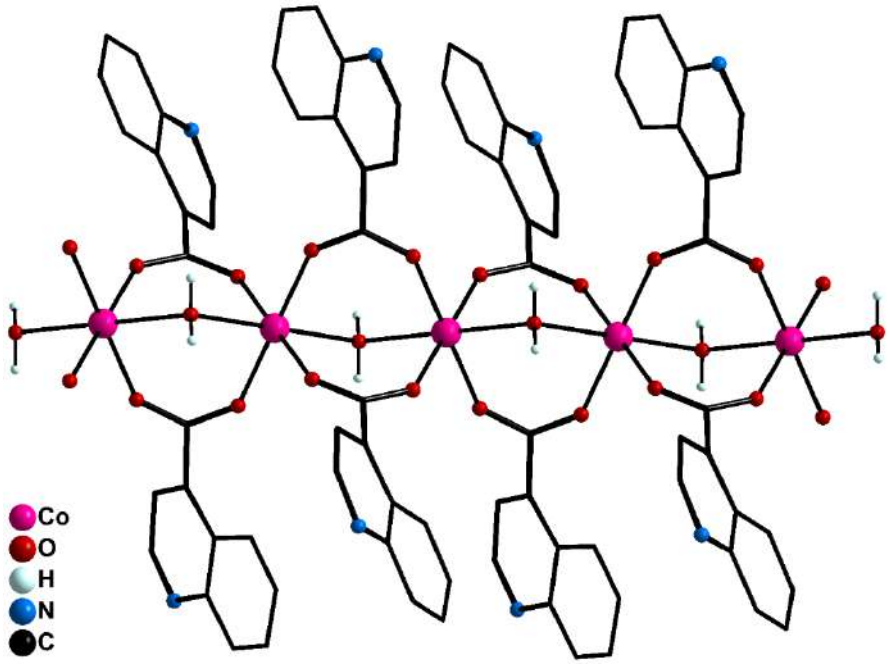
В соединении **4.1** каждый атом Co(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении (S_Q 0.204), которое образовано двумя молекулами μ-H_2O в аксиальных позициях и четырьмя атомами кислорода четырех мостиковых анионов μ-4-qnc$^-$ в экваториальных (рис. 6.1*а*). Соседние ионы Co^{2+} связаны через одну молекулу воды и два аниона μ-4-qnc$^-$ (рис. 7.1*а*), что приводит к крайне малому интерметаллическому расстоянию Co···Co 3.78 Å. В комплексе **5.1** присутствуют два кристаллографически независимых атома Co(II) в искаженном октаэдрическом окружении (S_Q 0.080 (Co1),

0.174 (Co2)). Окружение атома Co1 образуют два аниона μ-9-anc⁻, две монодентатно координированные и две мостиковые молекулы воды (рис. 6.1*б*). В случае Co2 оно образовано двумя монодентатно координированными и двумя мостиковыми анионами 9-anc⁻, а также двумя молекулами μ-H_2O в аксиальных позициях. Таким образом, связь между соседними ионами осуществляется через одну молекулу μ-H_2O и один анион μ-9-anc⁻ (рис. 7.1*б*).

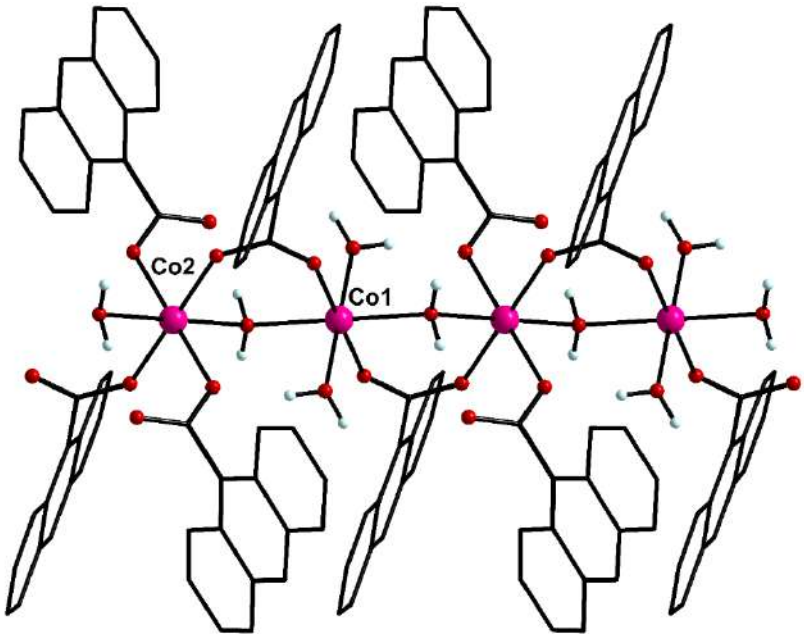


а ***б***

Рисунок 6.1 – Координационная сфера атома Co(II) в $[Co(H_2O)(4\text{-qnc})_2]_n$ (**4.1**) (*а*), биядерный фрагмент полимера $\{[Co(H_2O)_2(9\text{-anc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**5.1**) (*б*).
Атомы H при атомах C не показаны



а



б

Рисунок 7.1 – Фрагменты цепей **4.1** (*а*) и **5.1** (*б*).
Атомы H при атомах C и сольватные молекулы не показаны

Помимо этого, в **2.1** отдельные цепи взаимодействуют друг с другом посредством межцепочечных водородных связей и C–H···π взаимодействий, за счет чего формируется двумерный супрамолекулярный слой с минимальным межцепочечным расстоянием Co···Co 6.34 Å. Подобная супрамолекулярная структура образуется и в комплексе **3.1**, но из-за *цис*-расположения двух анионов 1-na$^-$ цепи сильнее отдалены друг от друга, что приводит к большему интерметаллическому расстоянию 12.74 Å. В **4.1** водородные связи между координированными молекулами воды одной цепи и хинолиновой группой

кислоты другой стабилизируют трехмерную структуру с межцепочечным расстоянием Co···Co 10.36 Å. В **5.1** цепи связаны друг с другом только за счет слабых C–H···π взаимодействий, что приводит к образованию супрамолекулярного каркаса с межцепочечным расстоянием Co···Co 11.38 Å. Таким образом, за счет невалентных взаимодействий в **2.1** и **3.1** формируется слой, в **4.1** и **5.1** – каркас. Межатомные расстояния и углы, образованные мостиковым атомом O приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные длины связи, межатомные расстояния (Å) и углы (°) в **2.1**–**5.1** [74–75]

Комплекс	Co–O			Co···Co в цепи	Co–O–Co
	R–COO$^-$	H_2O	μ-H_2O		
$[Co(H_2O)_3(2\text{-na})_2]_n$ (**2.1**)	2.0292(15)–2.0292(15)	2.0490(17)–2.0491(17)	2.2297(9)	4.0073(1)	127.950(3)
$\{[Co(H_2O)_3(1\text{-na})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**3.1**)	2.0657(15)–2.0726(15)	2.0274(15)–2.0398(15)	2.2312(15)–2.2395(15)	4.081(2)	131.783(13)
$[Co(H_2O)(4\text{-qnc})_2]_n$ (**4.1**)	2.021(2)–2.091(3)		2.235(2)	3.7718(2)	115.019(1)
$\{[Co(H_2O)_2(9\text{-anc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**5.1**) Co1	2.0739(11)–2.0740(11)	2.0458(13)–2.0459(13)	2.1721(10)	4.0863(2)	122.073(42)
Co2	2.0231(11)–2.0950(12)		2.2173(10)		

Молекулярный магнетизм 1D-систем зависит как от собственной анизотропии парамагнитных центров, так и магнитных обменов внутри цепи и возможных обменных взаимодействий между цепями. Статические магнитные измерения (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) для $[Co(H_2O)_3(2\text{-na})_2]_n$ (**2.1**) показали значения χT 3.11 см^3·К·моль$^{-1}$ при 300 К и 0.09 см^3·К·моль$^{-1}$ при 2 К и выявили сильные внутри- и межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия с параметрами J = −3.44 см$^{-1}$ и zJ' = −0.71 см$^{-1}$ соответственно. Температурное изменение χT для 1D-полимеров **3.1**–**5.1** отличается от **2.1** (табл. 2.1). При 300 К значения χT соответствуют типичным для ионов Co^{2+} с октаэдрическим окружением. При охлаждении каждого комплекса величина χT непрерывно уменьшается, затем резко увеличивается и достигает максимума при 2 К, что предполагает индуцированный полем фазовый переход из антиферромагнитного основного состояния в магнитное упорядочение при низких температурах. При использовании модели, аналогичной **2.1**, для аппроксимации зависимости χT(T) выше

70 К для **3.1** параметры обменных гамильтонианов составили J = −3.56 см$^{-1}$, zJ' = 0.05 см$^{-1}$. Аппроксимация χT(T) для **4.1** и **5.1** не проводилась.

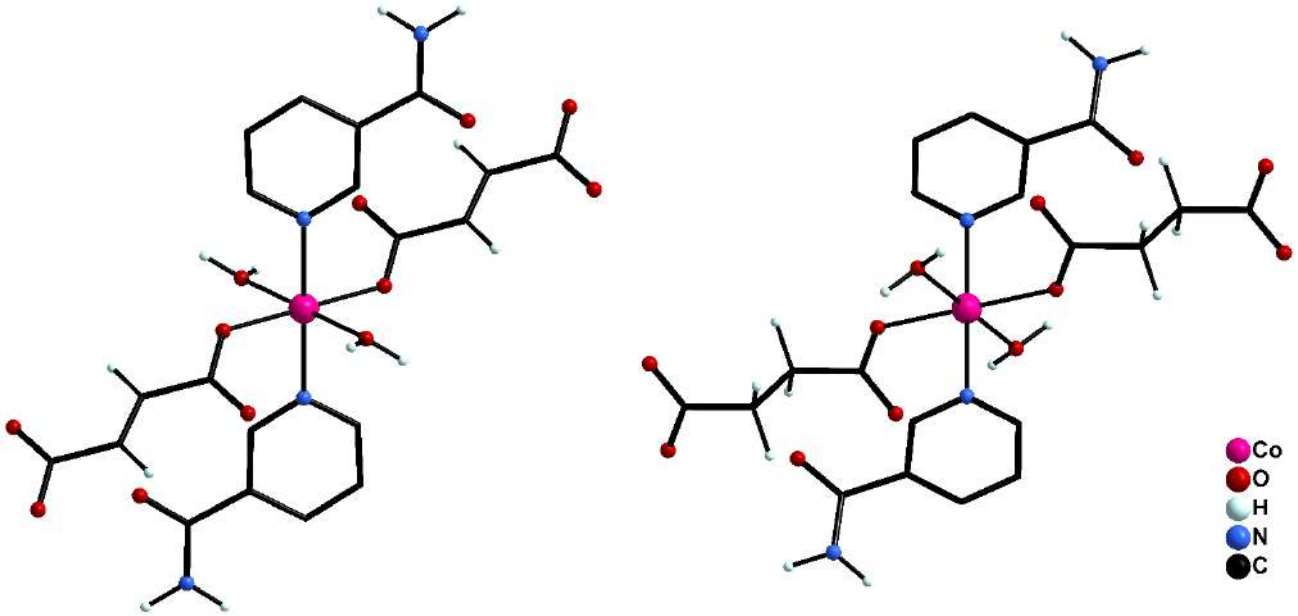
Таблица 2.1 – Значения χT (см^3·К·моль$^{-1}$) в поле 0.1 Тл для **3.1**–**5.1** при различных температурах [74–75]

Комплекс	300 К	X К	2 К
{[Co(H$_2$O)$_3$(1-na)$_2$]·2H$_2$O}$_n$ (**3.1**)	3.05	0.23 (X = 3.5)	0.28
[Co(H$_2$O)(4-qnc)$_2$]$_n$ (**4.1**)	3.15	0.95 (X = 4)	1.37
{[Co(H$_2$O)$_2$(9-anc)$_2$]·2H$_2$O}$_n$ (**5.1**)	3.11	1.45 (X = 6)	3.96

Динамические магнитные измерения соединения **2.1** не обнаружили сигналов χ" даже в приложенном поле, что обусловлено сильными межцепочечными взаимодействиями и переходом в антиферромагнитно упорядоченное состояние. В **3.1** увеличение расстояния между цепями и экранирование их объемными ароматическими группами подавляют обменные взаимодействия, что приводит к медленной релаксации намагниченности. Для **3.1** температурно-зависимый сигнал χ" был обнаружен в отсутствие поля. Интенсивность χ" увеличивалась с уменьшением частоты, что согласуется с идеальным одноцепочечным магнитным поведением [76]. Интерпретация полученных данных τ(1/T) по закону Аррениуса позволила рассчитать теоретический барьер перемагничивания U_{eff} = 15.6 К (10.8 см$^{-1}$) и время релаксации τ_0 = 5.8·10^{-8} с. Динамические измерения магнитной восприимчивости **4.1** проводились в отсутствие постоянного поля, были обнаружены характерные для медленной магнитной релаксации температурно-зависимые сигналы χ". Аппроксимация зависимости τ(1/T) в высокотемпературной области по закону Аррениуса привела к значениям: U_{eff} = 4.8 К (3.4 см$^{-1}$) и τ_0 = 3.37·10^{-6} с. Для минимизации межцепочечных антиферромагнитных взаимодействий измерения дополнительно проводились в постоянном поле 0.02 Тл (H = 200 Э). Наблюдалось смещение максимумов χ" и изменение параметров механизма Орбаха: U_{eff} = 7.1 К (4.9 см$^{-1}$) и τ_0 = 1.75·10^{-7} с. Данные динамической восприимчивости для **5.1** были получены при тех же условиях, что и для **4.1**. Аппроксимация зависимости τ(1/T) в высокотемпературной области по закону Аррениуса позволила получить параметры: U_{eff} = 8.1 К (5.6 см$^{-1}$) и τ_0 = 3.54·10^{-9} с. Сравнительный анализ **2.1**–**5.1** показывает, что стерические затруднения, создаваемые заместителями в кислоте, и межмолекулярные водородные связи могут выступать важными факторами управления межцепочечными расстояниями и, как следствие, магнитными взаимодействиями.

1.2.2 Координационные соединения с анионами алифатических дикарбоновых кислот

Синтез 1D-полимеров $[Co(fum)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ (**6.1**) и $\{[Co(suc)(nia)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**7.1**) (H_2fum – фумаровая кислота, H_2suc – янтарная кислота, nia – никотинамид) проводился путем кипячения смеси $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, Na_2carb и nia ($carb^{2-}$ – fum (**6.1**), suc (**7.1**)) в смеси растворителей H_2O/MeOH (**6.1**) или H_2O/*n*-PnOH (**7.1**) [77]. В обоих комплексах атомы Co(II) координируют два фумарат- или сукцинат-аниона и две молекулы воды. До искаженного октаэдра (S_Q 0.198 (**6.1**), 0.306 (**7.1**)) координационное окружение дополнено двумя атомами азота пиридильных фрагментов nia, занимающих аксиальные позиции (рис. 8.1, табл. 3.1).



а ***б***

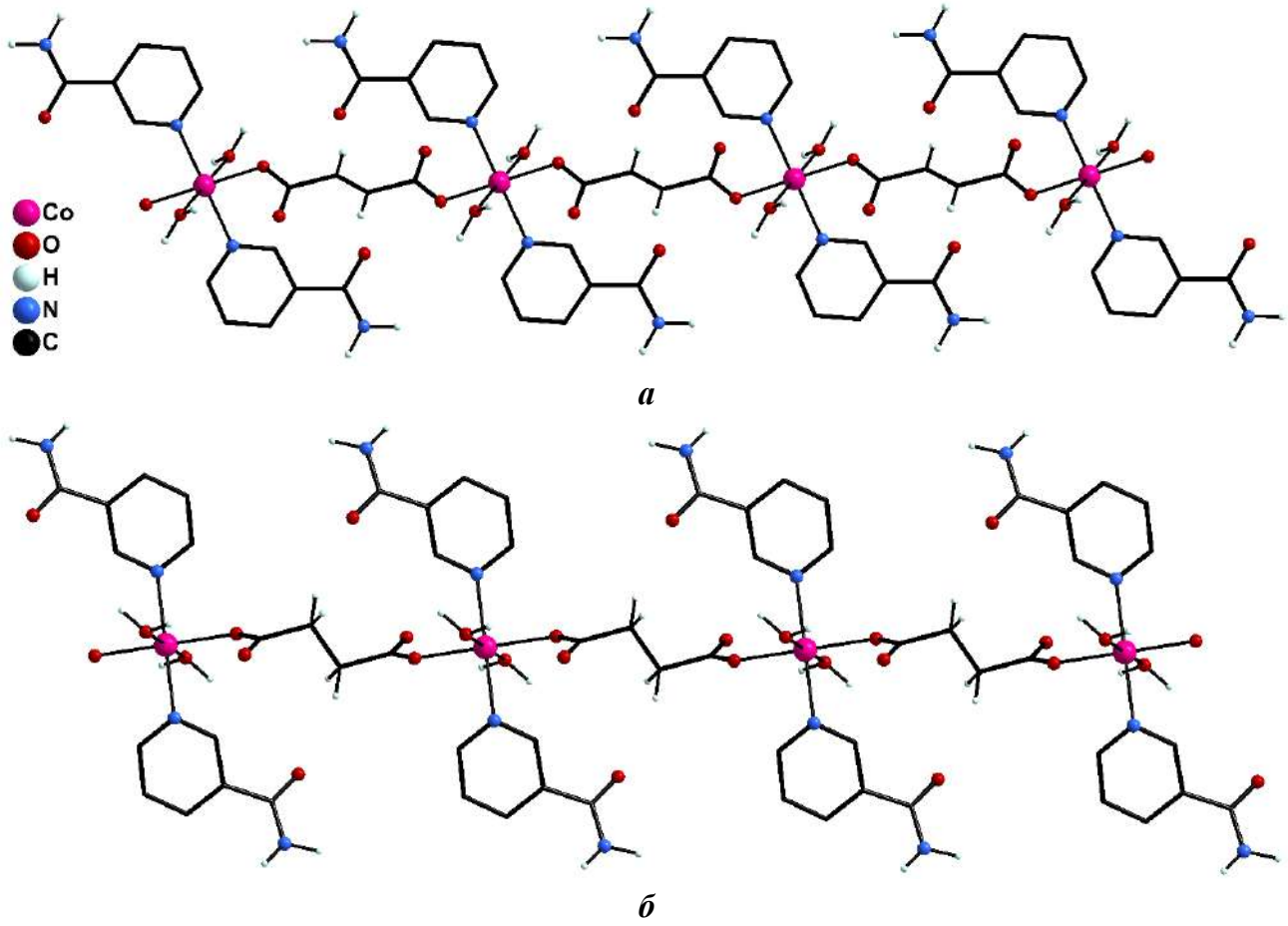
Рисунок 8.1 – Координационная сфера атомов Co(II) в $[Co(fum)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ (**6.1**) (*а*) и $\{[Co(suc)(nia)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**7.1**) (*б*). Атомы H показаны частично

Таблица 3.1 – Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в **6.1**–**7.1** [77]

Комплекс	Co–O	Co–O	Co–N	Co···Co
	R–COO^-	H_2O		
$[Co(fum)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ (**6.1**)	2.0683(8)	2.0924(9)	2.1689(10)	9.74
$\{[Co(suc)(nia)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**7.1**)	2.0931(9)	2.1090(10)	2.1672(12)	9.47

Карбоксилатные анионы выступают только в качестве мостиковых лигандов, связывая атомы металла в цепи с кратчайшим расстоянием Co···Co 9.74 Å и 9.47 Å для **6.1** и **7.1** соответственно. За счет межмолекулярных водородных связей цепи образуют

супрамолекулярные слои, которые, в свою очередь, связываются в каркас за счет π–π стэкинговых взаимодействий между ароматическими фрагментами молекул nia (рис. 9.1).

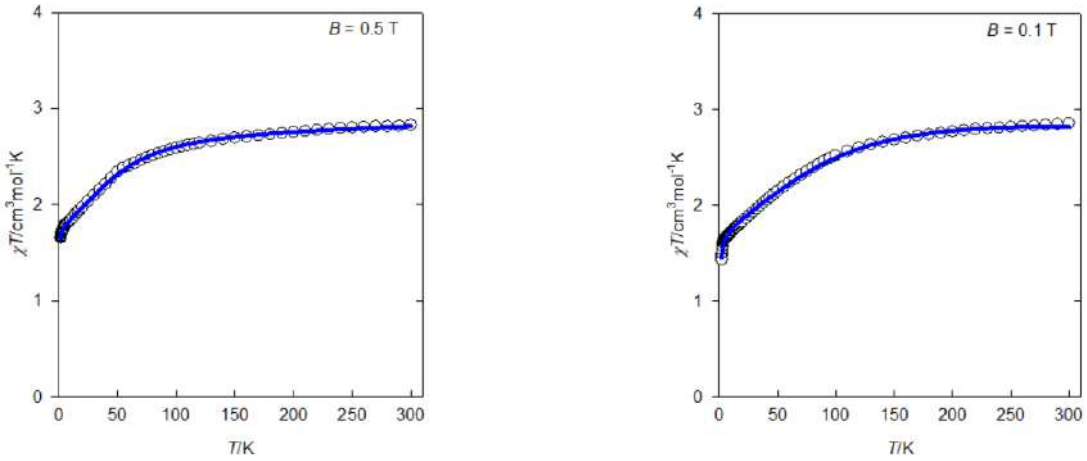


а

б

Рисунок 9.1 – Фрагменты цепей **6.1** (*а*) и **7.1** (*б*).
Сольватные молекулы не показаны, атомы H показаны частично

Магнитное поведение комплексов в статическом режиме показано на рисунке 10.1 (B = 0.5 Тл, H = 5000 Э для **6.1**, B = 0.1 Тл, H = 1000 Э для **7.1**). Снижение величины χT с понижением температуры объясняется локальной магнитной анизотропией ионов Co^{2+} и наличием нескомпенсированного орбитального углового момента.



а ***б***

Рисунок 10.1 – Графики зависимости температурной магнитной восприимчивости от температуры для **6.1** (*а*) и **7.1** (*б*) [77]. Синяя линия – оптимальная аппроксимация.

Оптимальные значения параметров ZFS, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных в рамках формализма Гриффита-Фиггиса и при помощи квантово-химических расчетов *ab initio*, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры магнитной анизотропии и межмолекулярного обмена ($см^{-1}$) ионов Co^{2+} в **6.1**–**7.1** [77]

Параметр	$[Co(fum)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ (**6.1**)	$\{[Co(suc)(nia)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**7.1**)
Экспериментальные данные		
Δ_{ax}	−395.1	−424.7
Δ_{rh}	−92.1	−11.6
λ	−161.5	−177.4
zJ'	0.007	−0.06
Расчетные данные (CASSCF/NEVPT2)		
Δ_{ax}	−425.3	−522.7
Δ_{rh}	−128.8	−151.2
λ	−175.2	−175.3

Анизотропия ионов Co^{2+} в обоих соединениях имеет легкоосевой тип. Теоретическая оценка магнитных обменных взаимодействий (BS-DFT) выявила незначительный обмен антиферромагнитного типа (J = −0.033 $см^{-1}$ (**6.1**), J = −0.034 $см^{-1}$ (**7.1**)).

Динамические измерения магнитной восприимчивости не обнаружили медленной магнитной релаксации в отсутствие магнитного поля. Для эффективного подавления КТН

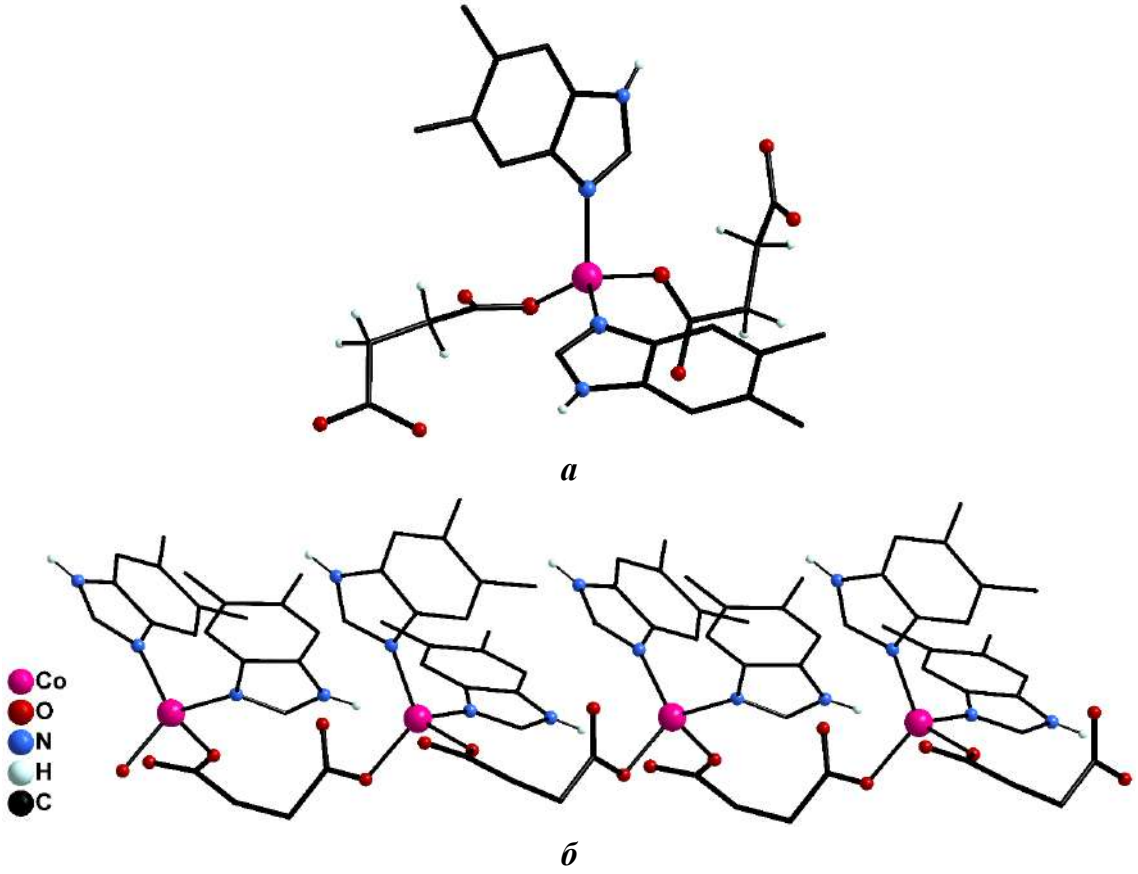
были проведены измерения в полях различной напряженности (таблица 5.1). Аппроксимация зависимостей τ(1/T) в высокотемпературной области по уравнению Аррениуса позволила оценить величину барьеров перемагничивания. Наблюдалось уменьшение U_{eff} с ростом напряженности магнитного поля, что также сопровождалось увеличением времени релаксации. Для комплекса **6.1** значения U_{eff} составили 65 К (45 см$^{-1}$) и 26 К (18 см$^{-1}$), τ_0 – $5.8\cdot10^{-10}$ с и $1.6\cdot10^{-6}$ с в полях 0.05 и 0.1 Тл соответственно. При более высоких полях 0.15 и 0.2 Тл значения барьера и предэкспоненциального множителя оказались идентичными: U_{eff} = 26 К (18 см$^{-1}$), $\tau_0 = 1.7\cdot10^{-6}$ с. Для **7.1** значения U_{eff} составили 52 К (36 см$^{-1}$) и 38 К (26 см$^{-1}$), τ_0 – $6\cdot10^{-8}$ с и $5\cdot10^{-7}$ с при 0.2 и 1 Тл соответственно. Однако наилучшее описание релаксационных процессов было достигнуто при учете нескольких механизмов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Оптимальные параметры медленной магнитной релаксации в полях различной индукции для **6.1** и **7.1** [77]

$[Co(fum)(nia)_2(H_2O)_2]_n$ (**6.1**)				
B, Тл	0.05	0.1	0.15	0.2
U_{eff}, К (см$^{-1}$)	4.2 (2.9)	7.9 (5.5)	8.8 (6.1)	6.1 (8.8)
τ_0, с	$2.0\cdot10^{-4}$	$1.08\cdot10^{-4}$	$1.02\cdot10^{-5}$	$1.02\cdot10^{-5}$
C_R, с$^{-1}\cdot$К$^{-9}$	$2.1\cdot10^{-4}$	$5.1\cdot10^{-4}$	$4.7\cdot10^{-4}$	$4.7\cdot10^{-4}$
A_{dir}H^4, Э$^{-4}\cdot$с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$	20	153	178	178
$\{[Co(suc)(nia)_2(H_2O)_2]\cdot2H_2O\}_n$ (**7.1**)				
B, Тл	0.02		0.1	
U_{eff}, К (см$^{-1}$)	6.2 (4.3)		7.4 (5.2)	
τ_0, с	$2.6\cdot10^{-4}$		$3.2\cdot10^{-4}$	
C_R, с$^{-1}\cdot$К$^{-9}$	$2.2\cdot10^{-3}$		$2.53\cdot10^{-4}$	

Использование янтарной кислоты и более объемного гетеролиганда 5,6-диметилбензимидазола (MBIm) приводит к формированию 1D-полимера иного строения. Комплекс $[Co(suc)_2(MBIm)_2]_n$ (**8.1**) был получен в результате сольвотермального синтеза из $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$, H_2suc и MBIm в смеси H_2O/DMF [78]. В его структуре атомы Co(II) находятся в сильно искаженном тетраэдрическом окружении (S_Q 1.008) с симметрией C_{2v}, образованном двумя атомами кислорода двух дианионов μ-suc^{2-} (Co–O 1.971 Å) и двумя монодентатно координированными молекулами MBIm (N–O 2.001 Å) (рис. 11.1*а*). В отличие от соединения **7.1**, в **8.1** реализуется внутримолекулярный π–π стэкинг, что приводит не только к изменению формы полиэдра, но и более эффективному разделению

атомов металла в цепи (Co···Co 6.230 Å) (рис. 11.1*б*). При помощи водородных связей между группой N–H молекул MBIm одной цепи и карбонильными атомами кислорода дианионов suc^{2-} соседних цепей формируется супрамолекулярный каркас.



а

б

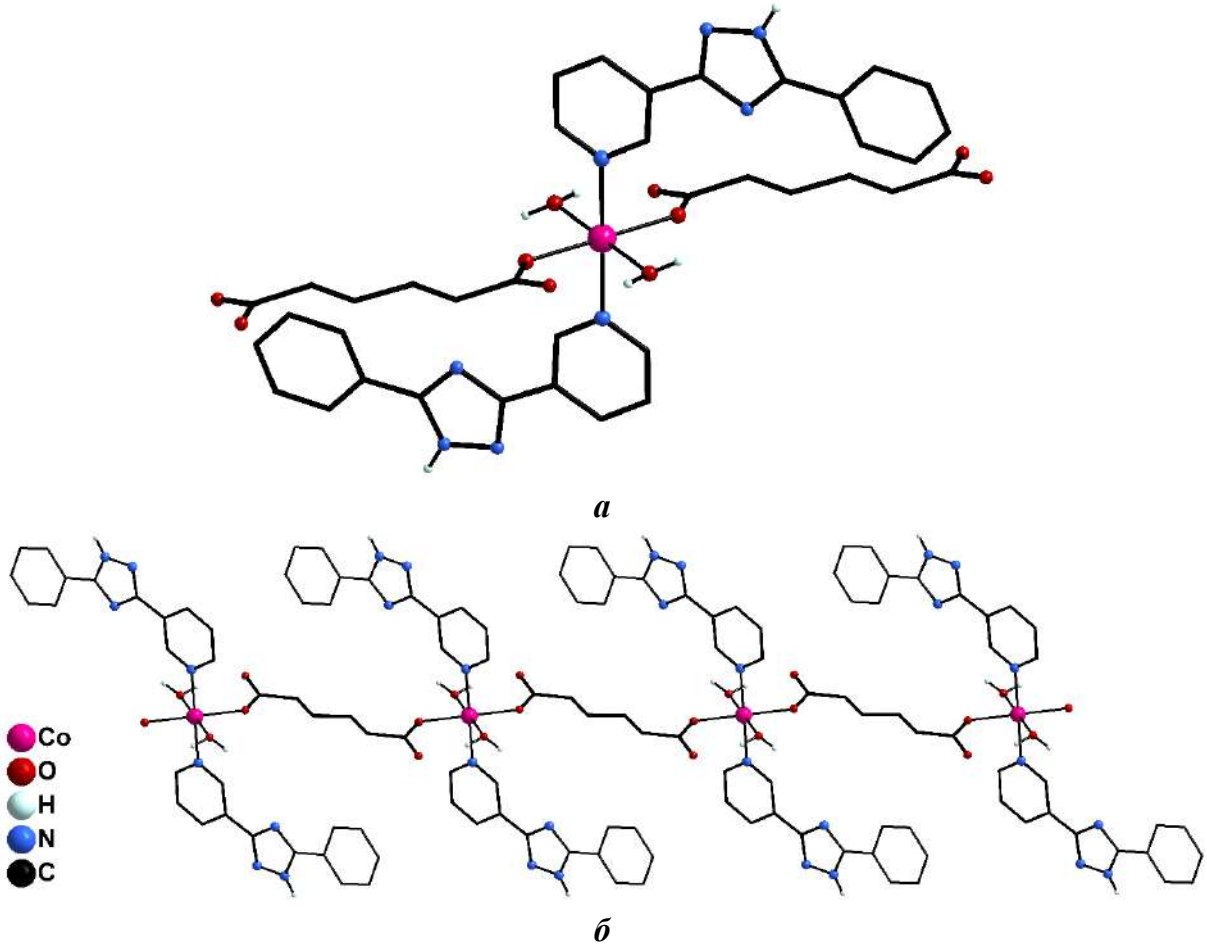
Рисунок 11.1 – Координационная сфера атома Co(II) в $[Co(suc)_2(MBIm)_2]_n$ (**8.1**) (*а*) и фрагмент цепи **8.1** (*б*). Атомы H показаны частично

Значение χT при комнатной температуре (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) составляет 2.32 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. Такая величина немного превышает чисто спиновое значение и характерна для ионов Co^{2+} в тетраэдрическом КП. При охлаждении от 300 до 50 К значение χT остается практически постоянным, затем монотонно уменьшается до 1.66 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 К. Параметры ZFS, полученные в результате аппроксимации зависимости χT(T), составили $D = -12.8$ $см^{-1}$, $E = -0.4$ $см^{-1}$, $g_x = g_y = 2.128$ и $g_z = 2.397$. Отрицательное значение аксиального параметра указывает на легкоосевой тип анизотропии.

Проведение динамических магнитных измерений в отсутствие постоянного поля, не выявило максимумов на температурной зависимости χ"(ν). Для подавления КТН измерения были выполнены в приложенном поле 0.1 Тл (H = 1000 Э). В диапазоне температур 1.5–2.8 К зависимость времени релаксации была описана законом Аррениуса

с параметрами U_{eff} = 7.8 см$^{-1}$ (11.3 К) и τ_0 = 1.2·10^{-6} с. Значительное расхождение величины барьера со значением |2*D*| исключает вклад данного процесса. Наиболее адекватная модель описания релаксации во всем температурном диапазоне включала механизмы Рамана и КТН с параметрами: C_R = 3.8 с$^{-1}$·К$^{-n}$, *n* = 8.8, τ_{QTM}^{-1} = 1.5·10^{-4} с$^{-1}$.

Увеличение длины углеводородной цепи в дикарбоновой кислоте приводит к большему разделению парамагнитных центров в 1D-полимерах. Так, в результате гидротермального синтеза из $Co(OAc)_2·4H_2O$, адипиновой кислоты (H_2adip) и 3-фенил-5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазола (3-Hppt) было получено соединение $\{[Co(3\text{-Hppt})_2(adip)(H_2O)_2]·2H_2O\}_n$ (**9.1**) [79]. Координационное окружение атомов Co(II) аналогично комплексам **6.1** и **7.1**. В экваториальной плоскости координированы атомы кислорода двух мостиковых дианионов μ-adip^{2-} (Co–O 2.0981(11) Å) и двух молекул воды (Co–O 2.0901(13) Å), и до искаженного октаэдра оно дополнено атомами азота пиридильных фрагментов двух молекул 3-Hppt (Co–N 2.1488(14) Å) в аксиальных позициях (рис. 12.1*а*). Дианионы кислоты связывают соседние атомы Co(II) в цепи (рис. 12.1*б*), которые объединяются в слои посредством π–π взаимодействий между пиридильными и фенольными фрагментами 3-Hppt. При этом расстояние Co···Co в соседних цепях (8.69 Å) оказывается короче, чем внутри одной цепи (11.20 Å).



а

б

Рисунок 21.1 – Координационная сфера атома Co(II) в $\{[Co(3\text{-}Hppt)_2(adip)(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**9.1**) (*а*) и фрагмент цепи **9.1** (*б*). Атомы H при атомах C и сольватные молекулы не показаны

Наблюдаемое значение χT при комнатной температуре (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) составляет 3.15 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$, что свидетельствует о значительном вкладе орбитального углового момента в полный магнитный момент. Плавное уменьшение в интервале от 300 до 150 К сменяется резким спадом до минимального значения 2.06 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$ при 1.8 К. Характер зависимости χT(T) исключает присутствие внутрицепочечных магнитных обменов. Проведенные *ab initio* расчеты (CASPT2) позволили определить значения параметров Δ_{ax} и Δ_{rh}, составившие –869.45 и –209.35 $см^{-1}$ соответственно.

При динамических измерениях магнитной восприимчивости в отсутствие поля сигналы χ" зарегистрированы не были. Приложение оптимального магнитного поля 0.12 Тл (H = 1200 Э) привело к появлению двух максимумов χ" в низкочастотном (НЧ) и высокочастотном (ВЧ) диапазонах. ВЧ канал опосредован быстрой магнитной релаксацией, что не позволило установить ее природу. Для НЧ диапазона аппроксимация зависимости τ(1/T) в высокотемпературном диапазоне по уравнению Аррениуса привела

к значениям U_{eff} = 20.16 см$^{-1}$ (29.08 К) и $\tau_0 = 3.38 \cdot 10^{-7}$ с. Во всем диапазоне температур механизм релаксации описывался комбинацией процессов Орбаха, Рамана и прямого с параметрами A_{dir} = 45.2 с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$, C_R = 1.32 с$^{-1}\cdot$К$^{-n}$, n = 4.85, U_{eff} = 26.97 см$^{-1}$ (38.8 К), $\tau_0 = 6.68 \cdot 10^{-8}$ с.

1.2.3 Координационные соединения с анионами дикарбоновых кислот, содержащих ароматический фрагмент

Замена алифатических кислот на кислоты, содержащие ароматические фрагменты, приводит к значительному изменению упаковки комплексов. Соединения [Co(Hipa)$_2$(MBIm)$_2$] (**10.1**) (H$_2$ipa – изофталевая кислота) и {[Co$_3$(tpa)$_3$(MBIm)$_2$]·2DMF}$_n$ (**11.1**) (H$_2$tpa – терефталевая кислота) были получены в результате сольвотермального синтеза из Co(NO$_3$)$_2$·6H$_2$O, H$_2$ipa (**10.1**) или H$_2$tpa (**11.1**) и MBIm в смеси H$_2$O/DMF [78]. Комплекс **10.1** является моноядерным, атомы Co(II) в его структуре находятся в искаженном тетраэдрическом координационном окружении (S_Q 1.275), образованном двумя атомами кислорода двух анионов Hipa$^-$ и двумя атомами азота молекул диметилбензимидазола (Co–O 1.951(2) Å, Co–N 2.011(2) Å) (рис. 13.1). В кристаллической решетке атомы Co(II) эффективно изолированы друг от друга объемными ароматическими лигандами на расстоянии 6.25 Å.

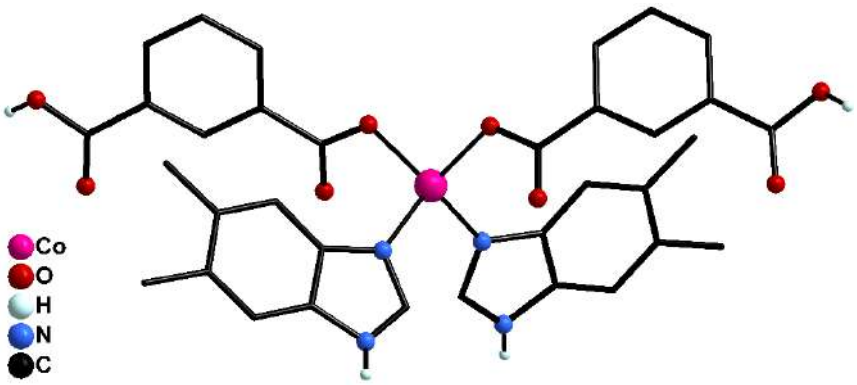


Рисунок 13.1 – Структура [Co(Hipa)$_2$(MBIm)$_2$] (**10.1**).
Атомы H при атомах C не показаны

Комплекс **11.1** представляет собой 2D-полимер, каркас которого построен из линейных трехъядерных единиц {Co$_3$}, содержащих два типа атомов Co(II) (рис. 14.1). Во фрагменте {Co$_3$} терминальные атомы Co1 координируют три атома кислорода трех анионов μ_4-tpa^{2-} (Co1–O 1.9593(15)–2.0101(13) Å), а молекула MBIm дополняет его окружение до искаженного тетраэдрического (Co1–N 2.0083(18) Å, S_Q 1.921). Искаженный октаэдрический полиэдр центрального атома Co2 (S_Q 0.102) образован

только атомами кислорода шести анионов μ_4-tpa^{2-} (Co2–O 2.0391(14)–2.1983(14) Å). Терефталат-анионы выступают в роли полидентатных линкеров, обеспечивая формирование трехъядерных фрагментов {Co_3} и их дальнейшее связывание в противоположных направлениях с образованием слоистой структуры (рис. 15.1). В кристаллической решетке слои изолированы друг от друга за счет объемных лигандов MBIm и сольватных молекул DMF.

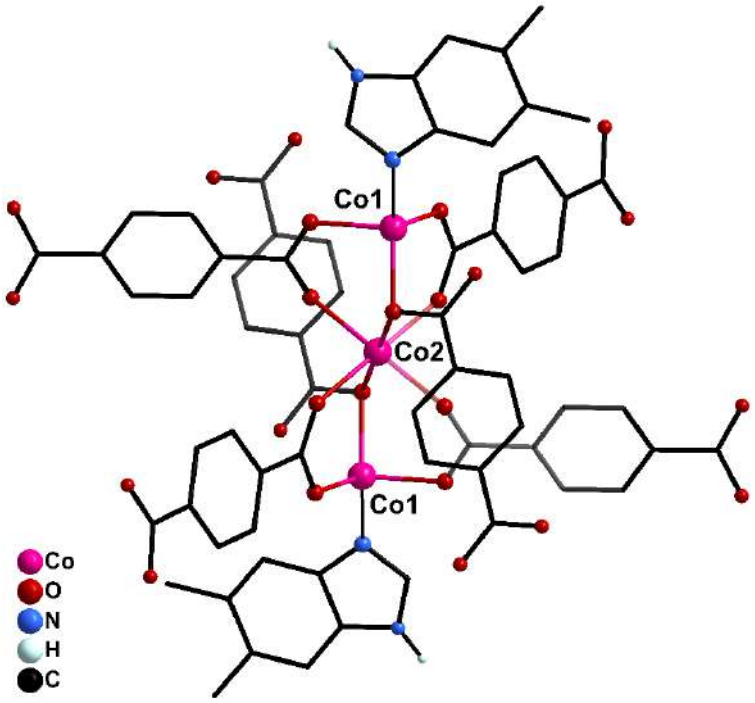
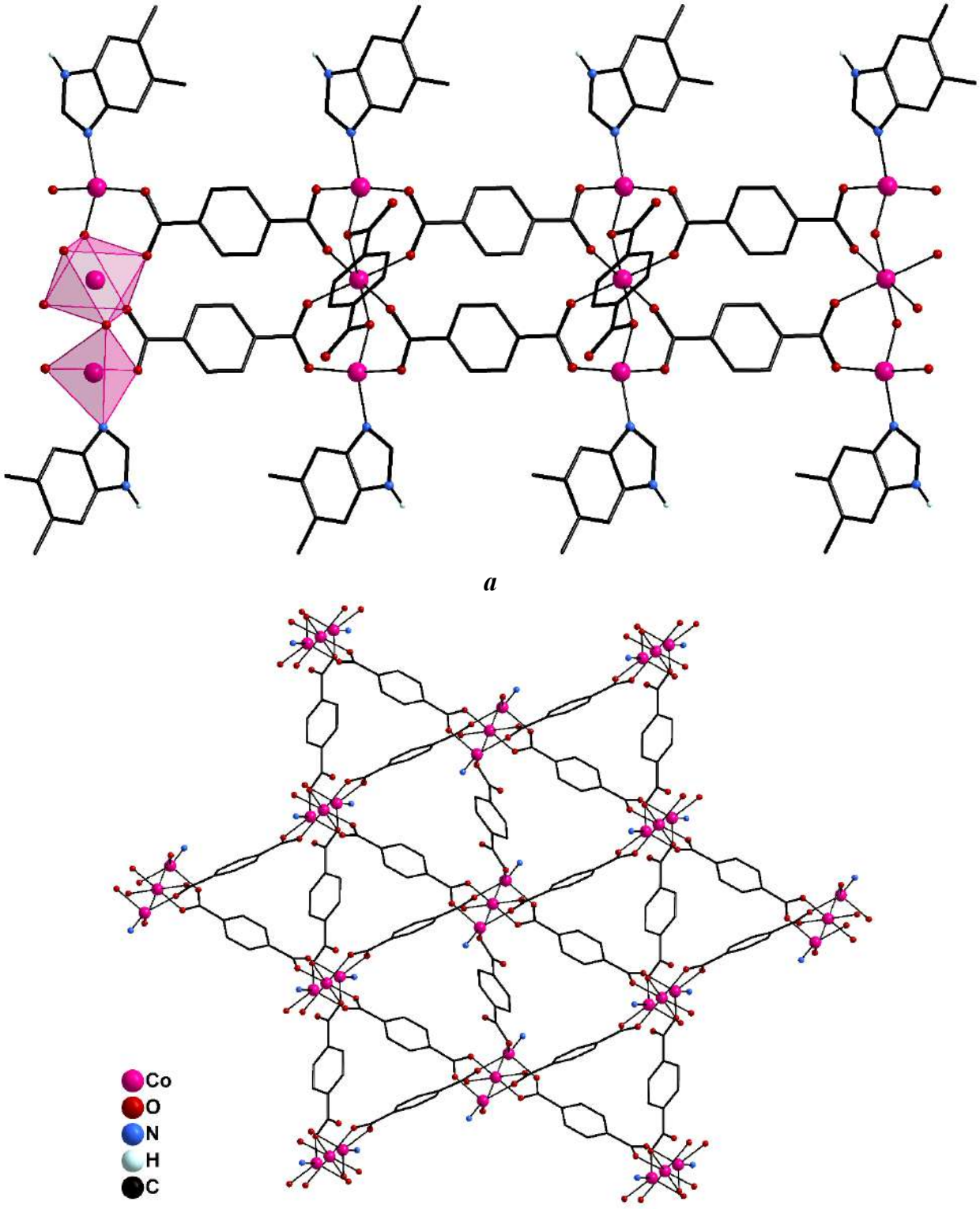


Рисунок 14.1 – Трехъядерный фрагмент полимера {[Co_3(tpa)$_3$(MBIm)$_2$]·2DMF}$_n$ (**11.1**). Атомы H при атомах C не показаны



а

б

Рисунок 15.1 – Фрагмент цепи $\{[Co_3(tpa)_3(MBIm)_2]\cdot 2DMF\}_n$ (**11.1**) с выделенными полиэдрами (*а*) и фрагмент его каркаса (*б*). Атомы H при атомах C, сольватные молекулы и фрагменты MBIm на рисунке *б* не показаны

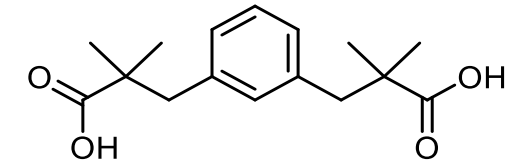
Были исследованы магнитные свойства комплексов **10.1** и **11.1** в постоянном поле 0.1 Тл (H = 1000 Э). Для **10.1** значение χT при комнатной температуре составляет 2.49 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$, что превышает чисто спиновое для магнитно-изолированных ионов

Co^{2+}. При охлаждении от 300 до 50 К величина χT практически неизменна, затем монотонно уменьшается до минимума 1.71 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 К. Определенные из экспериментальных данных параметры магнитной анизотропии составили: D = −18.1 $см^{-1}$, E = −0.4 $см^{-1}$, $g_x = g_y$ = 2.23 и g_z = 2.42. Отрицательное значение D указывает на легкоосевой тип магнитной анизотропии ионов Co^{2+}. Для **11.1** значение χT в пересчете на три парамагнитных центра $\{Co_3\}$ составляет 9.77 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 300 К. Такое превышение величины относительно чисто спиновой для трех изолированных ионов Co^{2+} (5.62 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$) можно объяснить как значительным орбитальным вкладом в общий магнитный момент, так и ферромагнитными взаимодействиями во фрагментах $\{Co_3\}$. На температурном участке от 300 до 15 К величина χT постепенно снижается, а ниже 15 К резко возрастает до максимума 10.78 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 К. Однако количественно оценить параметры магнитной анизотропии и обменных взаимодействий на основании экспериментальных магнитных данных не удалось.

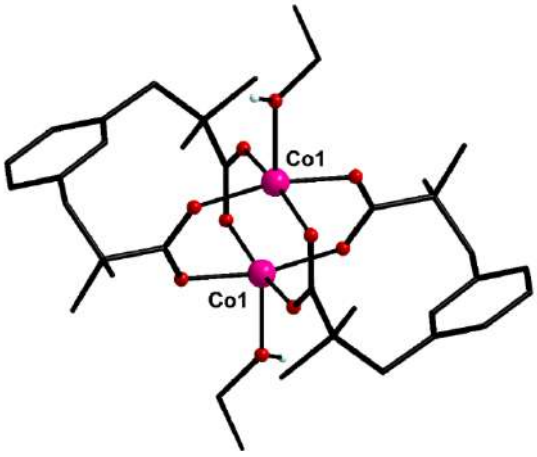
Для **10.1** были проведены динамические магнитные измерения. В отсутствие поля сигналы χ" не наблюдались. Однако приложение постоянного поля 1000 Э (B = 0.1 Тл) позволило наблюдать частотно-зависимые максимумы χ". Линейный участок зависимости τ(1/T) в диапазоне температур 1.8–3.4 К был аппроксимирован по закону Аррениуса, полученные параметры составили U_{eff} = 51.8 К (36 $см^{-1}$), $\tau_0 = 4.9 \cdot 10^{-10}$ с. Порядок предэкспоненциального множителя соответствует характерному для механизма Орбаха, также величина наблюдаемого барьера близка к 2|D|, что указывает на присутствие данного механизма в канале релаксации. Наилучшее соответствие было достигнуто для модели, учитывающей механизмы Орбаха и Рамана, с параметрами U_{eff} = 56.1 К (39 $см^{-1}$), и $\tau_0 = 1.7 \cdot 10^{-10}$ с, C_R = 3.5 $с^{-1} \cdot К^{-n}$, n = 5.1. Для комплекса **11.1** медленная магнитная релаксация не наблюдалась.

Использование более длинных алкильных заместителей в ароматическом лиганде увеличивает его конформационную гибкость и вариативность координации к атомам металла. Биядерный комплекс $[Co_2(esp)_2(EtOH)_2]$ (**12.1**) (H_2esp – *α,α,α',α'*-тетраметил-1,3-бензолдипропионовая кислота) был получен медленной кристаллизацией этанольного раствора $CoCO_3$ и H_2esp в атмосфере N_2. Быстрое концентрирование данного раствора до твердого продукта и последующая перекристаллизация из ацетонитрила на воздухе приводили к образованию кристаллов гептаядерного комплекса $[Co_7(Hesp)_2(esp)_4(OH)_4(MeCN)_2] \cdot 4MeCN$ (**13.1**) [80]. В структуре **12.1** атомы Co(II)

находятся в окружении четырех атомов кислорода четырех дианионов μ-esp^{2-} (Co–O 2.0079(15)–2.1058(16) Å). До квадратной пирамиды полиэдр дополнен молекулой EtOH в вершине (Co–O 2.0233(16)–2.051(13) Å). Дианионы выполняют мостиковую функцию (рис. 16.1*б*), связывая между собой атомы металла. В кристаллической ячейке находятся две кристаллографически независимые половины комплекса [$Co_2(esp)_2(EtOH)_2$] с центром инверсии, вследствие чего расстояния Co···Co неэквивалентны и составляют 2.72 и 2.76 Å.



а

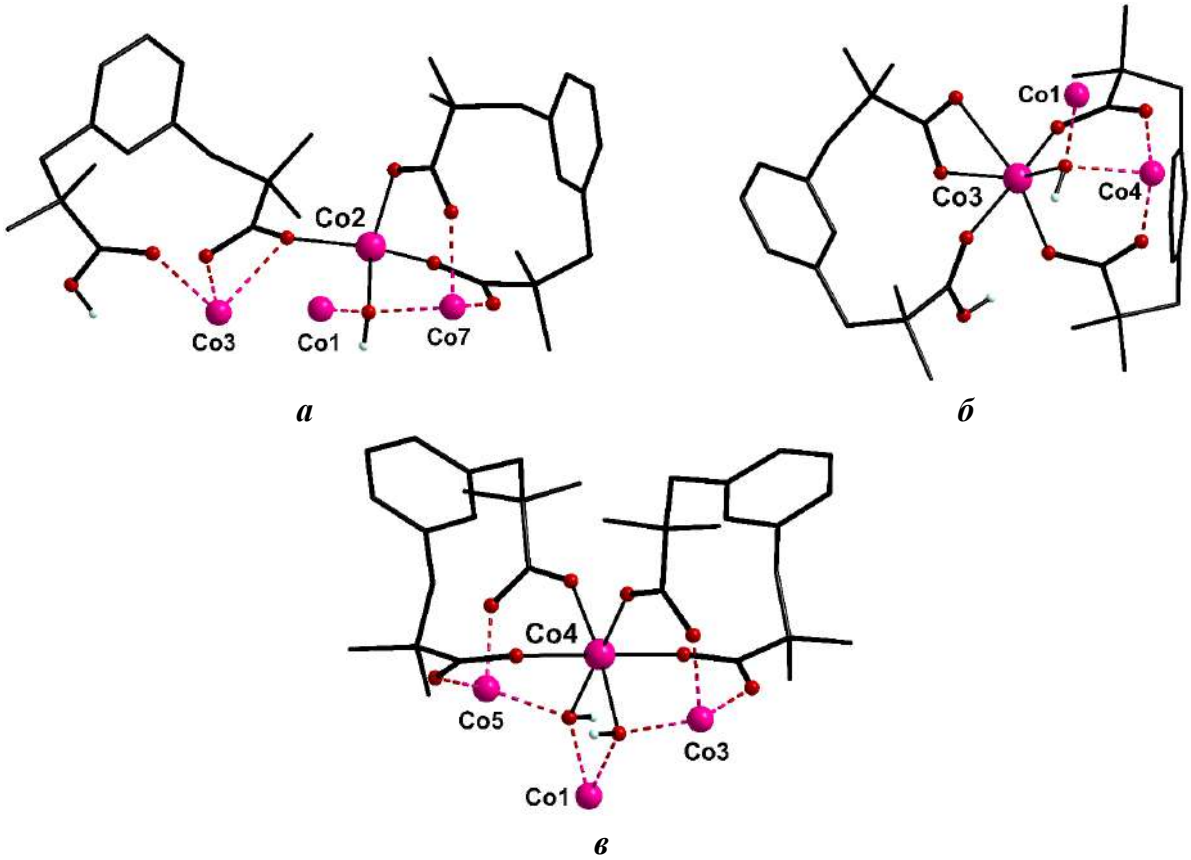


б

Рисунок 16.1 – Строение H_2esp (*а*), структура соединения [$Co_2(esp)_2(EtOH)_2$] (**12.1**) (*б*). Атомы H при атомах C на рисунке *б* не показаны

Металлоостов комплекса **13.1** образован семью неэквивалентными атомами Co(II). Центральный атом Co1 координирует четыре μ_3-OH$^-$ группы и две молекулы MeCN в *цис*-положениях. Каждая группа μ_3-OH$^-$ связывает Co1 с двумя терминальными атомами металла. Шесть дианионов μ-esp^{2-} выполняют мостиковую функцию, формируя симметричные трехъядерные мотивы {Co3···Co4···Co5} и {Co6···Co7···Co2}. Псевдотетраэдрический полиэдр атомов Co2 и Co5 образован тремя атомами кислорода трех анионов μ-esp^{2-} и одной группой μ_3-OH$^-$ (рис. 17.1*а*). Два аниона κ^3,μ_3-Hesp$^-$ образуют по два хелатных цикла на атомах Co3 и Co6. До искаженного октаэдра окружение этих атомов дополнено двумя атомами кислорода двух анионов μ-esp^{2-} и одной группой μ_3-OH$^-$ (рис. 17.1*б*). Координационные полиэдры атомов Co4 и Co7 также

имеют искаженную октаэдрическую форму и образованы четырьмя атомами кислорода четырех анионов μ-esp^{2-} и двумя группами μ_3-OH$^-$ в *цис*-положениях (рис. 17.1*в*).



а ***б*** ***в***

Рисунок 17.1 – Фрагменты соединения [Co$_7$(Hesp)$_2$(esp)$_4$(OH)$_4$(MeCN)$_2$]·4MeCN (**13.1**) с выделенными координационными сферами атомов Co2 (*а*), Co3 (*б*), Co4 (*в*). Атомы H при атомах C не показаны, пунктирными линиями обозначены связи с соседними атомами Co(II)

В результате формируется чашеобразный фрагмент, где центральный атом Co1 окружен шестью периферийными (рис. 18.1). Наименьшее расстояние между атомами Co(II) составляет 3.14 Å (Co1···Co4, Co1···Co7), наибольшее – 3.77 (Co2···Co3) и 3.80 Å (Co5···Co6).

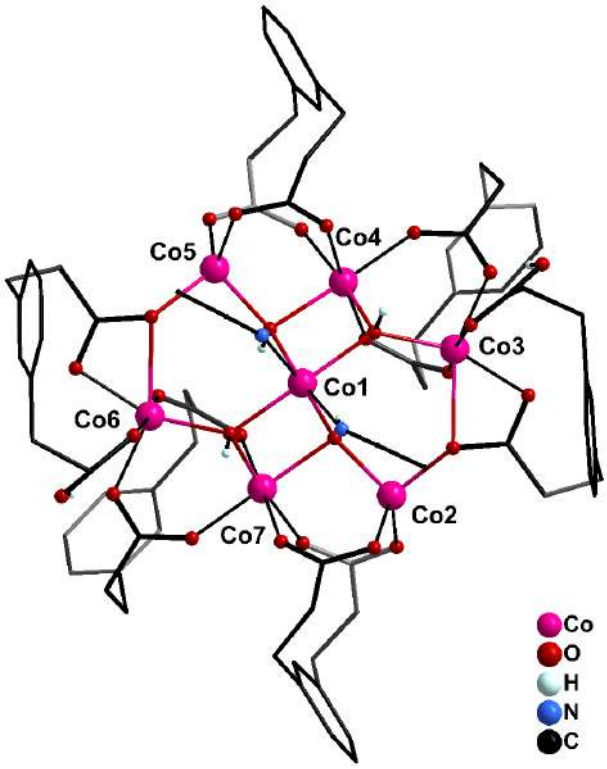


Рисунок 18.1 – Структура соединения $[Co_7(Hesp)_2(esp)_4(OH)_4(MeCN)_2]\cdot 4MeCN$ (**13.1**). Атомы H при атомах C, метильные заместители в кислотах и сольватные молекулы не показаны

Таблица 6.1 – Основные длины связей (Å) в **13.1** [80]

	Co–N	Co–O (OH^-)
Co1	2.109(4)–2.126(4)	2.079(3)–2.090(3)
	Co–O ($R–COO^-$)	Co–O (OH^-)
Co2	1.959(3)–1.961(3)	1.949(3)
Co3	2.016(3)–2.353(3)	1.987(3)
Co4	2.053(3)–2.145(3)	2.080(3)–2.110(3)
Co5	1.958(3)–1.975(3)	1.964(3)
Co6	2.011(3)–2.364(3)	2.012(3)
Co7	2.038(3)–2.159(3)	2.086(3)–2.094(3)

Статические магнитные измерения комплекса **12.1** (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) показали, что величина χT при комнатной температуре составляет 4.4 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$ и лишь немного превышает чисто спиновое значение для двух магнитно-изолированных ионов Co^{2+} (3.75 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$). При понижении температуры до 20 К значение χT монотонно уменьшается. Определенные из экспериментальных данных параметры спинового гамильтониана составляют $D = -55$ $см^{-1}$, $g_{iso} = 2.57$, $J = -13.2$ $см^{-1}$, что

указывает на аксиальный тип анизотропии ионов Co^{2+} и сильное антиферромагнитное взаимодействие.

Для гептаядерного комплекса **13.1** значение χT при комнатной температуре составляет ~21.00 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, что значительно превышает чисто спиновое для семи изолированных ионов Co^{2+} (13.13 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$). Резкое падение χT до 3.3 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при понижении температуры до 2 К свидетельствует о преобладающем антиферромагнитном упорядочении внутри кластера. Из-за сверхпараметризации при аппроксимации экспериментальных данных с учетом всех спиновых центров и анизотропных *g*-тензоров была применена упрощенная модель (рис. 19.1). Она учитывала три ферромагнитно взаимодействующих иона Co^{2+}, связанных с четырьмя другими антиферромагнитным образом, а общий спин системы принимался равным 3/2. Было выдвинуто предположение, что при взаимодействии ионов $Co1^{2+}$ с $Co4^{2+}$ и $Co1^{2+}$ с $Co7^{2+}$ формируются блоки с эффективным спином S = 3. Наилучшее соответствие экспериментальным данным было достигнуто при параметрах: J_1 = 1.4 $см^{-1}$, J_2 = 6.4 $см^{-1}$, J_3 = −5.8 $см^{-1}$, g_{iso} = 2.34. Проведенные динамические измерения соединений **12.1** и **13.1** не выявили медленную магнитную релаксацию.

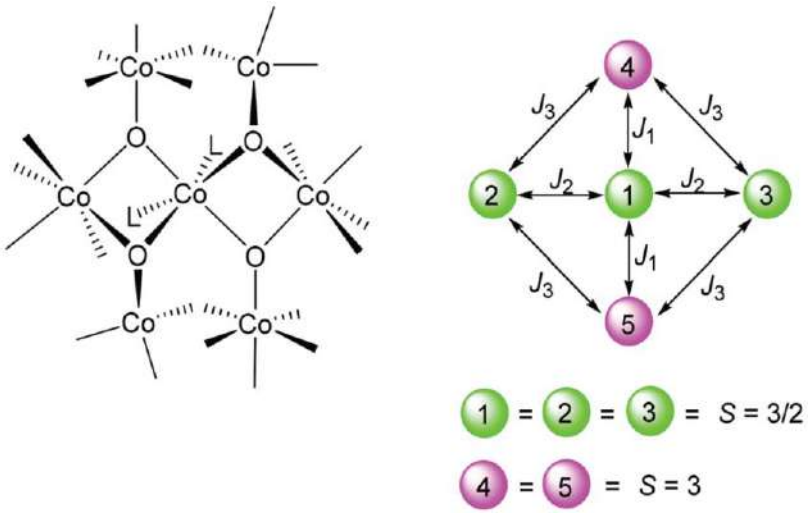
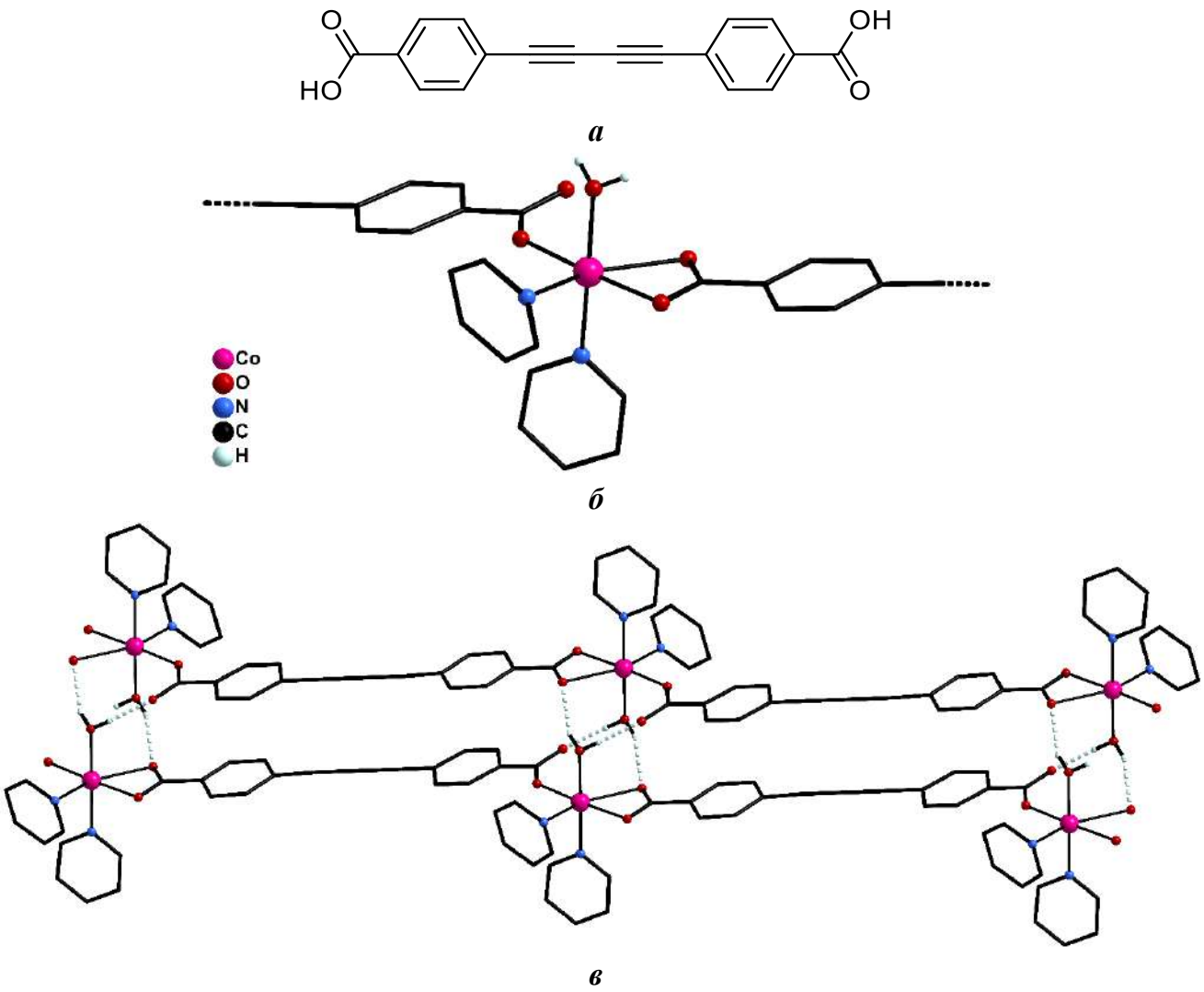


Рисунок 19.1 – Схематическое изображение гептаядерного ядра в $[Co_7(Hesp)_2(esp)_4(OH)_4(MeCN)_2] \cdot 4MeCN$ (**13.1**) и трех типов обменов. Рисунок из статьи [80]

Следующий лиганд – 4,4’-(бута-1,3-диин-1,4-диил)дибензойная кислота (H_2bddc) – имеет линейную и жесткую ароматическую структуру (рис. 20.1*а*). Комплекс 1D-полимерного строения $[Co(bddb)_2(py)_2(H_2O)]_n$ (**14.1**) [81] был получен методом медленной диффузии паров пиридина в раствор ДМСО/MeOH (3:4), содержащий $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ и H_2bddb. В структуре **14.1** координационное окружение атома Co(II) образовано одним атомом кислорода монодентатно координированного дианиона $bddb^{2-}$ (Co–O 2.0239(12) Å), двумя атомами кислорода второго дианиона $bddb^{2-}$, координированного бидентатно с образованием четырехчленного хелатного цикла (Co–O 2.1165(12)–2.3650(13) Å, O–Co–O 58.11(5)°), и дополнено до искаженного октаэдра двумя молекулами пиридина и молекулой воды (Co–N 2.1348(15)–2.1600(16) Å, Co–O 2.0877(14) Å) (рис. 20.1*б*). Стоит отметить, что длина связи 2.3650(13) Å, описанной авторами статьи как координационная, существенно превышает стандартные длины для Co–O и, скорее всего, соответствует ван-дер-ваальсовому взаимодействию. Упаковка комплекса стабилизирована за счет водородных связей между OH-группой и атомом кислорода карбоксилатной группы в соседней цепи (рис. 20.1*в*). Несмотря на значительное расстояние между парамагнитными металлоцентрами внутри цепи (Co···Co 20.02 Å), небольшое расстояние между цепями (Co···Co 5.11 Å) способствует реализации магнитных обменов.



а

б

в

Рисунок 20.1 – Строение H_2bddb (*а*), координационная сфера атома Co(II) в $[Co(bddb)_2(py)_2(H_2O)]_n$ (**14.1**) (*б*), упаковка **14.1** (*в*). Атомы H при атомах C на рисунках *б*, *в* не показаны, дианионы $bddb^{2-}$ на рисунке *б* показаны частично, пунктирной линией обозначены водородные связи

Значение χT (H = 1000 Э, B = 0.1 Тл) при комнатной температуре составляет 3.08 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. При понижении температуры до 250 К величина χT остается неизменной, а при дальнейшем охлаждении до 2 К линейно снижается до минимального значения 2.06 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. Аппроксимация зависимости χT(T) проводилась с использованием гамильтониана Гриффита-Фиггиса; наилучшее соответствие экспериментальным данным было достигнуто при параметрах: $\Delta_{ax} = -1054$ $см^{-1}$, $\Delta_{rh} = 151.4$ $см^{-1}$, $\lambda = -146.8$ $см^{-1}$ и $\kappa = 1$. Квантово-химические расчеты (BS-DFT) выявили слабое межмолекулярное антиферромагнитное взаимодействие между ионами Co^{2+} ($J = -0.33$ $см^{-1}$). Рассчитанные *ab initio* параметры кристаллического поля Δ_{ax} и Δ_{rh} составили

−1184.9 и 263.4 $см^{-1}$ соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Динамические магнитные измерения показали, что в отсутствие поля частотная зависимость χ" имеет независимый от температуры максимум, что предполагает наличие КТН. В приложенных полях от 0.045 Тл (H = 450 Э) до 0.1 Тл (H = 1000 Э) был обнаружен только ВЧ канал релаксации, а для более высоких полей – два канала (рис. 21.1).

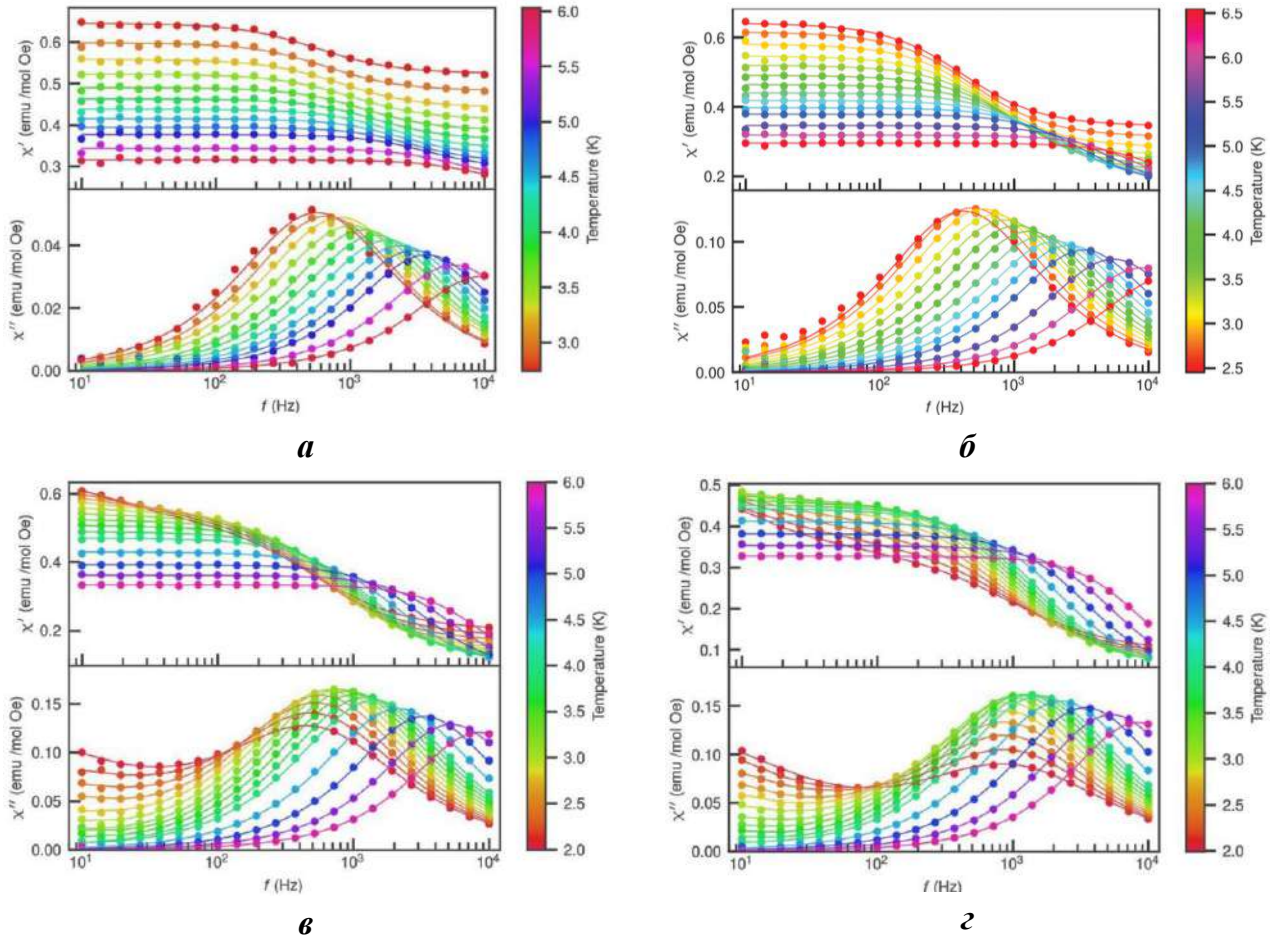


Рисунок 21.1 – Частотная зависимость χ' и χ" для **14.1**, измеренная в приложенных полях 0.045 Тл (*а*), 0.1 Тл (*б*), 0.2 Тл (*в*), 0.3 Тл (*г*). Графики из статьи [81]

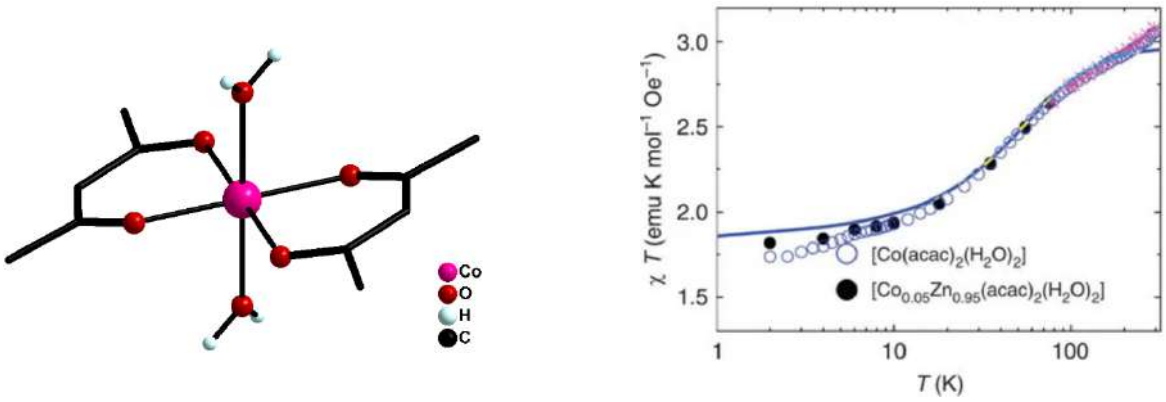
При описании процессов медленной магнитной релаксации в полях 0.045 и 0.1 Тл определено, что наиболее подходящая модель для ее описания включает комбинацию механизмов Рамана и прямого (табл. 7.1). В результате аппроксимации зависимостей τ(1/T) ВЧ каналов релаксации, наблюдаемых при 0.2 Тл (H = 2000 Э) и 0.3 Тл (H = 3000 Э), было установлено наличие обратного теплового релаксационного процесса.

Таблица 7.1 – Оптимальные параметры медленной магнитной релаксации при различных значениях поля для **14.1** [81]

	B, Тл			
	0.045	0.1	0.2	0.3
C_R, $с^{-1}\cdot К^{-n}$	1.0	0.57	0.7	1.2
n	6.05	6.35	6.18	5.92
A_{dir}, $с^{-1}\cdot К^{-1}$	$1.25\cdot10^3$	$1.04\cdot10^3$	$1.19\cdot10^3$	$8.2\cdot10^2$
F_{RTB}, $с^{-1}\cdot К$			$1.3\cdot10^3$	$8.7\cdot10^3$

1.3 Координационные соединения кобальта(II) с дикетонатными лигандами

Простым представителем дикетонатных комплексов кобальта(II) является его ацетилацетонат. Соединение $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**15.1**) в виде монокристаллов получали перекристаллизацией аморфного ацетилацетоната кобальта(II) из хлороформа [47]. Диамагнитно разбавленный аналог $[Co_{0.05}Zn_{0.95}(acac)_2(H_2O)_2]$ (**15.1′**) был получен при смешении водных растворов Na(acac) и $Zn(NO_3)_2\cdot6H_2O$ с $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ в соотношении 12:1. В структуре комплекса **15.1** атом Co(II) находится в искаженном квадратно-бипирамидальном окружении двух хелатно координированных анионов $асас^-$ (Co–O 2.045(3)–2.053(3) Å, O–Co–O 90.68(12)°), расположенных в экваториальной плоскости, и двух молекул воды в аксиальных позициях (Co–O 2.199(3) Å) (рис. 22.1). Ближайшее расстояние между атомами Co(II) в кристаллической решетке составляет 6.22 Å.



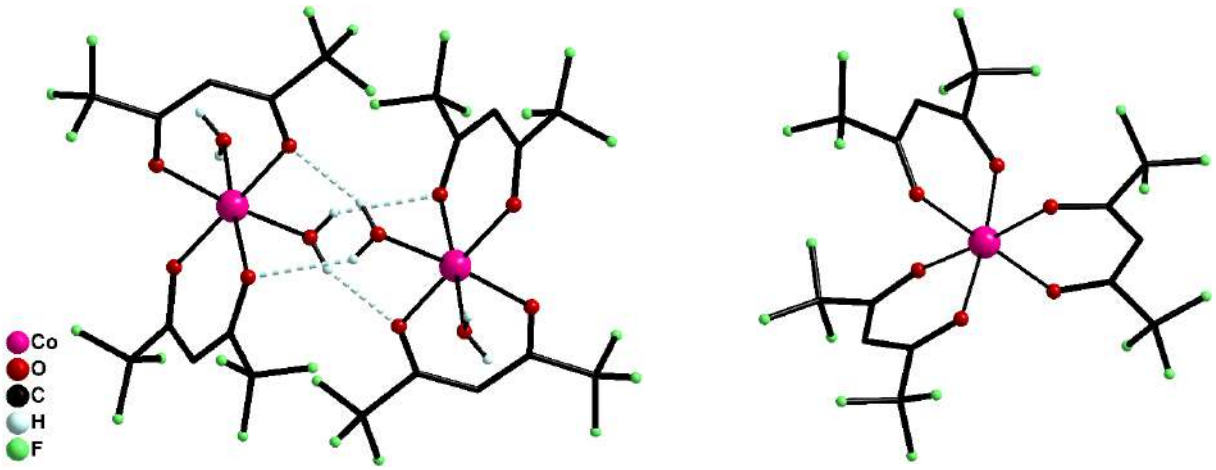
а ***б***

Рисунок 22.1 – Структура комплекса $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ (**15.1**) (а), температурная зависимость $\chi_M T$ для **15.1** и его диамагнитно разбавленного аналога **15.1′** (*б*). График из статьи [47]

Статическое магнитное поведение **15.1** можно описать при помощи спинового гамильтониана. Аппроксимация зависимости χT(T) позволила оценить значение D = 57 $см^{-1}$, что хорошо согласуется с результатами расчетов *ab initio* (CASPT2). Расчеты

выявили значение D = 63.3 см$^{-1}$ и большой ромбический вклад (E = 9.3 см$^{-1}$, E/D = 0.147). Измерения динамической магнитной восприимчивости проводились для диамагнитно разбавленного образца **15.1′** для снижения вклада межмолекулярных магнитных взаимодействий. Ненулевое значение χ" обнаруживалось только при приложении постоянного магнитного поля. В высокотемпературной области данные τ(1/T) допускают экспоненциальную аппроксимацию, соответствующую процессу Орбаха, однако полученное значение барьера оказалось ~17 см$^{-1}$, что на порядок меньше энергетической щели между основным и возбужденным дублетами Крамерса, равной 130 см$^{-1}$. В связи с этим аппроксимация зависимости τ(1/T) включала комбинацию механизма Рамана и прямого механизма с параметрами: A_{dir} = 4.2, 7.2 и 47.1 с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$ в полях 0.06, 0.175 и 0.3 Тл соответственно и $C_R = 5.0\cdot10^{-4}$ с$^{-1}\cdot$К$^{-9}$ независимо от магнитного поля.

С гексафторацетилацетонат-анионом (hfac$^-$) был получен моноядерный комплекс [Co(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**16.1**) [82–83]. Реакция проводилась взаимодействием CoCl$_2$ с двукратным избытком Na(hfac) в ДМФА. Взаимодействие CoCl$_2$ с трехкратным избытком (NEt$_4$)hfac в ацетонитриле привело к образованию комплекса (NEt$_4$)[Co(hfac)$_3$] (**17.1**) [35, 84]. В обоих соединениях атомы Co(II) находятся в искаженном октаэдрическом окружении. В **16.1** координационная сфера Co(II) образована двумя анионами hfac$^-$ (Co–O 2.048(1)–2.075(1) Å, O–Co–O 90.93(5)°) и дополнена двумя молекулами воды в *цис*-положении (Co–O 2.083(1) Å) (рис. 23.1*а*), а в **17.1** – тремя анионами hfac$^-$ (Co–O 2.0474(15)–2.0836(15) Å, O–Co–O 88.30(6)–89.74(6)°) (рис. 23.1*б*). В кристаллической упаковке **16.1** присутствуют сильные водородные связи между OH-группами молекул воды одного комплекса и карбонильными атомами кислорода соседнего, за счет чего атомы металла находятся на расстоянии 4.97 Å. В упаковке **17.1** атомы Co(II) экранированы друг от друга не только объемными лигандами, но и катионами NEt$_4^+$. Кратчайшее расстояние Co···Co составляет 8.23 Å, что исключает межмолекулярные магнитные взаимодействия.



а *б*

Рисунок 23.1 – Димер соединения $[Co(hfac)_2(H_2O)_2]$ (**16.1**) (*а*), комплексный катион $[Co(hfac)_3]^+$ **17.1** (*б*). Атомы H при атомах C не показаны, пунктирной линией обозначены водородные связи

Значение χT (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) для **16.1** при 300 K составляет 3.03 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, что указывает на наличие нескомпенсированного орбитального момента. Величина χT практически не изменяется до 200 K, а при дальнейшем понижении температуры спадает до чисто спинового значения 1.875 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. Для **17.1** величина χT при 300 K составляет 2.78 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, при охлаждении до 15 K немного уменьшается до 2.55 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, затем резко спадает до 1.60 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 K. Так как в **16.1** расстояние Co···Co довольно мало, проведенные расчеты BS-DFT выявили наличие антиферромагнитных взаимодействий (J = −0.37 $см^{-1}$). Для исключения сверхпараметризации при аппроксимации данных статической магнитной восприимчивости **16.1** и **17.1**, параметры Δ_{ax} и Δ_{rh}, рассчитанные *ab initio*, были зафиксированы (табл. 8.1). Для **17.1** наблюдается редкий случай трехосной анизотропии с сильным положительным аксиальным вкладом несмотря на то, что основным состоянием является орбитальный дублет ^4E_g (0 $см^{-1}$, 90.34 $см^{-1}$), а первым возбужденным – орбитальный синглет $^4A_{2g}$ (473.46 $см^{-1}$).

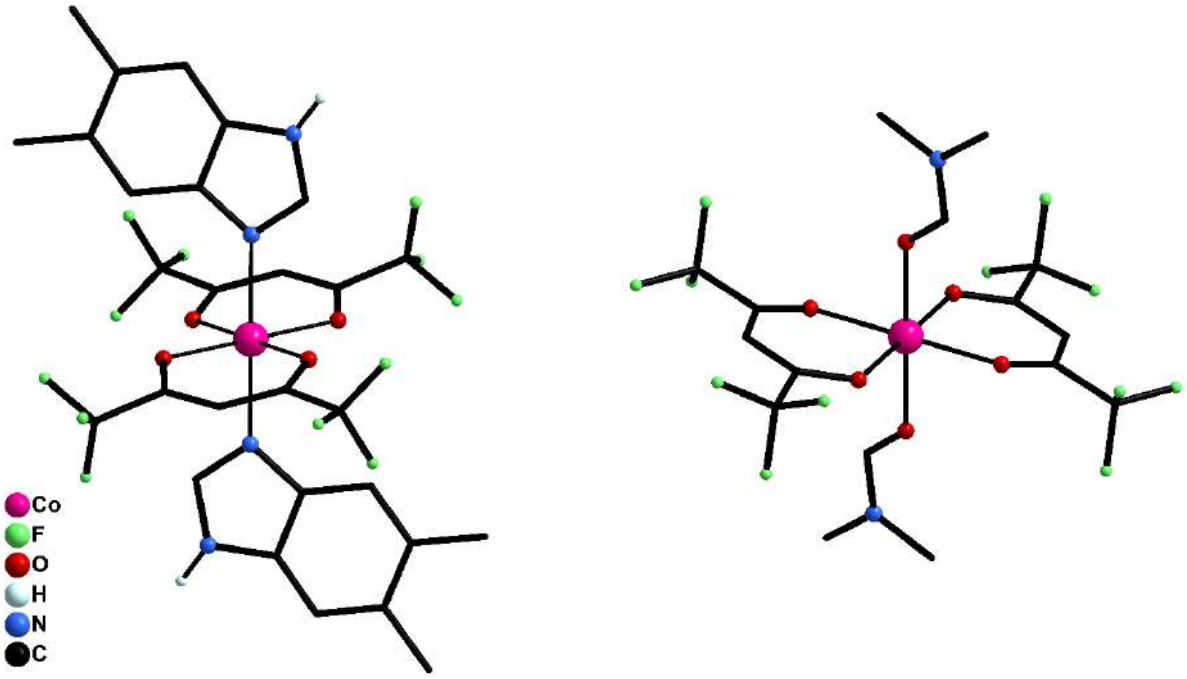
Таблица 8.1 – Параметры магнитной анизотропии ионов Co^{2+} в **16.1**–**17.1** [35, 83]

	$[Co(hfac)_2(H_2O)_2]$ (**16.1**)	$(Et_4N)[Co(hfac)_3]$ (**17.1**)
Экспериментальные данные		
Δ_{ax}, $см^{-1}$	−499.7 (фикс.)	428.29 (фикс.)
$\lvert\Delta_{rh}\rvert$, $см^{-1}$	136.3 (фикс.)	0 (фикс.)
λ, $см^{-1}$	−147.2	−180 (фикс.)
κ	0.89	0.72
CASSCF/NEVPT2		
Δ_{ax}, $см^{-1}$	−499.7	−428.29
$\lvert\Delta_{rh}\rvert$, $см^{-1}$	136.3	90.34
D, $см^{-1}$	–	121.2
E/D	–	0.12

По результатам измерений динамической магнитной восприимчивости комплексов **16.1** и **17.1** в отсутствие поля медленная релаксация намагниченности не была обнаружена. Частотно-зависимые сигналы χ" наблюдались при приложении оптимального поля 0.1 Тл (H = 1000 Э). Аппроксимация высокотемпературной линейной области на графике τ(1/T) по уравнению Аррениуса позволила оценить значения U_{eff} и τ_0, составившие 7.3 К (8.1 $см^{-1}$) и 19.5 К (13.6 $см^{-1}$), $1.5\cdot10^{-6}$ и $4.3\cdot10^{-7}$ с для **16.1** и **17.1** соответственно. Аппроксимация τ(1/T) для комплекса **16.1** при помощи суммы механизмов Рамана и прямого привела к параметрам: C_R = 106.4 $с^{-1}\cdot К^{-n}$, n = 4.9, A_{dir} = 7225.7 $с^{-1}\cdot К^{-1}$. В случае **17.1** аппроксимация включала механизмы Орбаха, Рамана и прямого с параметрами: U_{eff} = 20.6 К (14.3 $см^{-1}$), $\tau_0 = 6.4\cdot10^{-7}$ с, C_R = 2.2 $с^{-1}\cdot К^{-n}$, n = 6, $A_{dir} = 9.6\cdot10^3$ $Тл^{-2}\cdot с^{-1}\cdot К^{-1}$.

Комплекс $[Co(hfac)_2(MeCN)_2]$ (**18.1**) в виде монокристаллов был получен перекристаллизацией аморфного гексафторацетилацетоната кобальта(II) из ацетонитрильного раствора. Соединения $[Co(hfac)_2(MBIm)_2]\cdot H_2O$ (**19.1**) и $[Co(hfac)_2(DMF)_2]$ (**20.1**) были получены добавлением к метанольному раствору комплекса **18.1** 5,6-диметилбензимидазола (**19.1**) или эквимолярного количества DMF (**20.1**) [85]. Структура комплексов **18.1**–**20.1** схожа. Атомы Co(II) находятся в искаженном октаэдрическом координационном окружении (S_Q 0.062 (**18.1**), 0.096 (**19.1**), 0.093 (**20.1**)), экваториальная плоскость которого образована четырьмя атомами кислорода двух хелатно координированных анионов $hfac^-$, тогда как аксиальные позиции отведены атомам азота молекул MeCN (**18.1**), MBIm (**19.1**) или атомам кислорода молекул DMF

(**20.1**) (рис. 24.1, табл 9.1). В кристаллической упаковке моноядерные фрагменты хорошо изолированы друг от друга, кратчайшие расстояния Co···Co составляют 7.92, 8.09 и 6.41 Å для **18.1**–**20.1** соответственно.



а *б*

Рисунок 24.1 – Структура соединений $[Co(hfac)_2(MBIm)_2]\cdot H_2O$ (**19.1**) (*а*) и $[Co(hfac)_2(DMF)_2]$ (**20.1**) (*б*). Атомы H при атомах C не показаны

Таблица 9.1 – Основные параметры длин связей (Å) и хелатных углов (°) в **18.1**–**20.1** [85]

Комплекс	Co–O		Co–N	O–Co–O
	$hfac^-$	DMF		
$[Co(hfac)_2(MeCN)_2]$ (**18.1**)	2.0415(18)		2.139(4)	89.65(11)
$[Co(hfac)_2(MBIm)_2]\cdot H_2O$ (**19.1**)	2.072(4)–2.098(3)		2.113(4)	89.00(15)
$[Co(hfac)_2(DMF)_2]$ (**20.1**)	2.0642(9)–2.0799(8)	2.0740(10)		89.12(3)

Статические магнитные измерения (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) показали, что при 300 K величина χT составляет 3.19, 3.24 и 3.37 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$ для **18.1**–**20.1** соответственно. Полученные значения превышают чисто спиновое, что указывает на вклад орбитального углового момента в общий магнитный момент ионов Co^{2+}. При понижении температуры до 2 K наблюдается монотонное уменьшение χT до минимальных значений ~1.6–1.75 $см^3\cdot К\cdot моль^{-1}$. Для количественной оценки магнитной анизотропии зависимость χT(T) была аппроксимирована в рамках формализма спинового гамильтониана. Обнаружено, что ионы Co^{2+} во всех комплексах характеризуются легкоплоскостным

типом магнитной анизотропии с большими значениями *D*, что согласуется с результатами квантово-химических расчетов (табл. 10.1).

Таблица 10.1 – Параметры магнитной анизотропии ионов Co^{2+} в **18.1**–**20.1** [85]

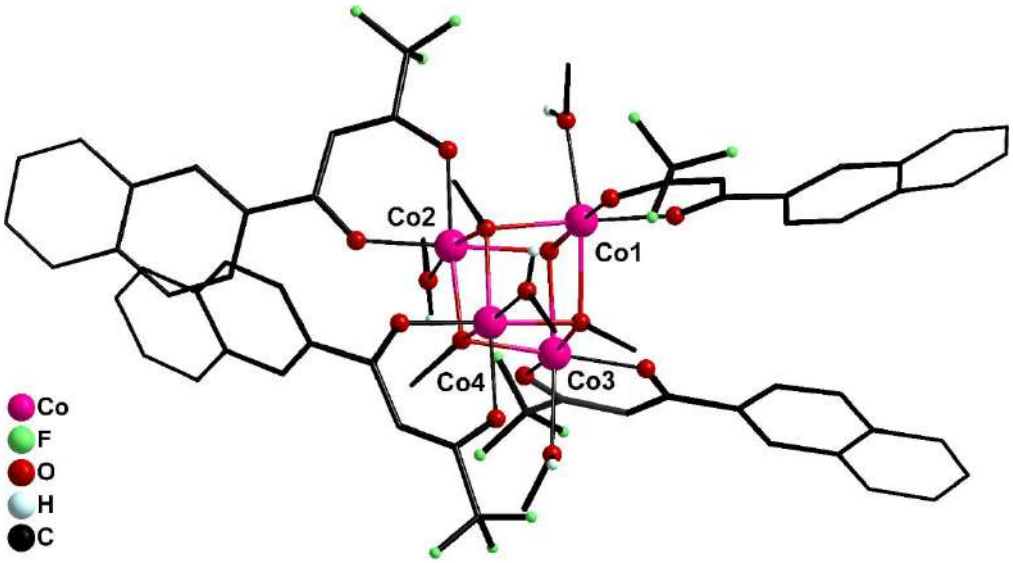
	18.1	**19.1**	**20.1**
Экспериментальные данные			
D, $см^{-1}$	64.46	67.65	71.47
E, $см^{-1}$	2.34	2.32	7.01
g_x	3.283	2.902	3.047
g_y	2.852	2.902	3.047
g_z	1.982	2.139	2.056
CASSCF/NEVPT2			
D, $см^{-1}$	92.4	79.0	135.2
E, $см^{-1}$	0.5	11.0	9.3

Из-за положительных значений параметров *D* в отсутствие постоянного магнитного поля медленная релаксация в этих комплексах не наблюдалась. Однако максимумы χ" были зарегистрированы при приложении оптимального магнитного поля. Аппроксимация зависимости τ(1/T) в высокотемпературной области с использованием уравнения Аррениуса привела к параметрам, нехарактерным для механизма Орбаха (табл. 11.1). Полученные значения U_{eff} оказались намного ниже теоретических (~2|D|), при этом предэкспоненциальные факторы τ_0 имели слишком высокие значения. Оптимальные результаты описания зависимостей τ(1/T) во всем температурном диапазоне были получены для комбинации механизмов Рамана, прямого и КТН.

Таблица 11.1 – Оптимальные параметры медленной магнитной релаксации для **18.1**–**20.1** [85]

	18.1	**19.1**	**20.1**
B, Тл	0.1	0.1	0.06
Механизм Орбаха			
U_{eff}, К (см$^{-1}$)	12.7 (8.8)	24.0 (16.7)	50.3 (34.9)
τ_0, с	$1.6\cdot10^{-5}$	$2.7\cdot10^{-5}$	$1.6\cdot10^{-7}$
Комбинация механизмов Рамана, прямого и КТН			
C_R, с$^{-1}\cdot$К$^{-n}$	8087	8.4	0.02
n	1.3	4.3	7.7
A_{dir}, с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$	0.012	1.2	0.81
τ_{QTM}, с$^{-1}$	$2.1\cdot10^{-4}$	$2.3\cdot10^{-4}$	$5.2\cdot10^{-5}$

Замена одной CF_3-группы в лиганде на нафтойную не влияет на способ его координации. Синтез тетраядерного комплекса $[Co_4(ntfa)_4(MeO)_4(MeOH)_4]$ (**21.1**) проводили в метаноле из $CoCl_2\cdot6H_2O$, 4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил)-1,3-бутандиона (Hntfa) и в присутствии триэтиламина. При использовании двукратного избытка Hntfa образуется моноядерный комплекс $[Co(ntfa)_2(MeOH)_2]$ (**22.1**) [86]. Структура соединения **21.1** представлена кубановым ядром $\{Co_4O_4\}$, в котором четыре атома Co(II) расположены в вершинах куба, а оставшиеся углы занимают атомы кислорода четырех молекул MeOH. Каждый атом Co(II) формирует псевдооктаэдрический полиэдр (S_Q 0.417–0.533), координируя шесть атомов кислорода аниона ntfa$^-$ (O–Co–O 87.5(2)–88.4(3)°), двух мостиковых анионов μ_3-MeO$^-$ и монодентатной молекулы MeOH (рис. 25.1*а*). Расстояния Co···Co в ядре $\{Co_4O_4\}$ варьируются от 3.08 до 3.18 Å, что создает предпосылки для реализации сильных магнитных обменных взаимодействий. В моноядерном комплексе **22.1** атомы Co(II) также имеют искаженную октаэдрическую форму координационного полиэдра (S_Q 0.057). Он образован четырьмя атомами кислорода двух анионов ntfa$^-$, расположенных в экваториальных позициях (O–Co–O 90.65(15)°), и дополнен двумя молекулами MeOH в аксиальных (рис. 25.1*б*). Ближайшее интерметаллическое расстояние в кристаллической решетке **22.1** составляет 5.24 Å.



а

б

Рисунок 25.1 – Структура соединений $[Co_4(ntfa)_4(MeO)_4(MeOH)_4]$ (**21.1**) (*а*) и $[Co(ntfa)_2(MeOH)_2]$ (**22.1**) (*б*). Атомы H при атомах C не показаны, разупорядочение нафтойного фрагмента на рисунке *б* выделено серым цветом

Таблица 12.1 – Основные длины связей (Å) в **21.1**–**22.1** [86]

		Co–O		
		$ntfa^-$	MeO^-	MeOH
$[Co_4(ntfa)_4(MeO)_4(MeOH)_4]$ (**21.1**)	Co1	2.018(6)–2.045(6)	2.055(6)–2.135(6)	2.186(6)
	Co2	2.025(6)–2.036(6)	2.049(6)–2.131(6)	2.196(6)
	Co3	2.022(6)–2.039(7)	2.043(6)–2.158(7)	2.209(6)
	Co4	2.024(6)–2.050(6)	2.050(6)–2.129(6)	2.173(6)
$[Co(ntfa)_2(MeOH)_2]$ (**22.1**)		2.036(4)–2.048(4)		2.129(4)

По данным статических магнитных измерений (B = 0.1 Тл, H = 1000 Э) величина χT для **21.1** при комнатной температуре составляет 13.98 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, что намного превышает чисто спиновое значение для четырех магнитно-изолированных ионов Co^{2+} (7.40 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$). С понижением температуры до 50 К χT медленно возрастает до ~14.5 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, затем резко увеличивается, достигая максимума в 17.14 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$

при 10 К, и быстро спадает до 15.04 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ при 2 К. Подобный ход зависимости χT(T) свидетельствует о ферромагнитном характере связи между всеми четырьмя ионами Co^{2+}, приводящем к полному спину системы S = 6. Из-за большого числа независимых магнитных эффектов аппроксимация данных статической восприимчивости с получением параметров анизотропии для ионов Co^{2+} не проводилась. Для определения характера обменных взаимодействий методом BS-DFT были рассчитаны обменные интегралы. В рамках модели (ур. 13.1), включающей четыре более коротких (J_1) и два более длинных (J_2) расстояния Co···Co (рис. 26.1), были определены тип и энергии магнитных взаимодействий между ионами металла.

$$\widehat{H} = -J_1(S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_2) - J_2(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4) \qquad (13.1)$$

Исходя из значений χT при высоких температурах, ионы Co^{2+} в **21.1** характеризуются локальным спином S = 3/2. Квантово-химические расчеты выявили три возможные конфигурации ориентации локальных спиновых моментов (|αααα⟩, S_{HS} = 6; |βααα⟩, S_{BS1} = 3; |ββαβ⟩, S_{BS2} = 0). Параметры обмена J_1 и J_2 составляют 5.663 и 10.121 $см^{-1}$, соответственно, что свидетельствует о доминирующих ферромагнитных взаимодействиях, как и ожидалось из экспериментальных данных χT(T).

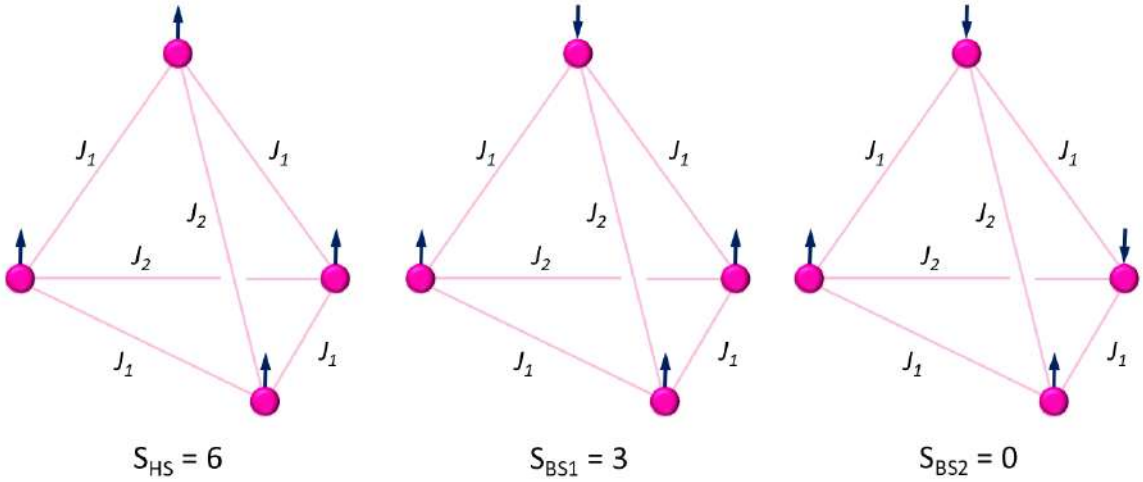


Рисунок 26.1 – Возможные ориентации локальных спиновых моментов в **21.1**. Параметры J_1 и J_2 представляют силу взаимодействий между ионами Co^{2+}. Расстояния Co···Co (***J*₁***: $d_{14} = d_{23} = d_{34}$ = 3.08 Å, d_{12} = 3.09 Å; ***J*₂***: d_{13} = 3.16 Å, d_{24} = 3.18 Å). Адаптация рисунка из статьи [86]

Статические магнитные измерения соединения **22.1** показали, что при комнатной температуре величина χT составляет 3.52 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$, затем при охлаждении до 2 К монотонно уменьшается до минимального значения 2.37 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. Аппроксимация с использованием спинового гамильтониана позволила оценить параметры ZFS (D =

−60.48 см$^{-1}$, |E| =15.27 см$^{-1}$, $g_{x,y}$ = 3.56 и g_z = 2.20), которые согласуются с полученными в результате расчетов CASSCF/NEVPT2 значениями (D = −35.41 см$^{-1}$, |E| = 11.25 см$^{-1}$, g_x = 2.279, g_y = 2.372, g_z = 2.032, g_{iso} = 2.228) и указывают на легкоосевой тип анизотропии.

Динамические магнитные измерения не выявили сигналов χ" при отсутствии постоянного магнитного поля, что связано с быстрым КТН из-за обменных взаимодействий в **21.1** и значительной ромбической составляющей ZFS в **22.1**. Оптимальное поле для наблюдения медленной магнитной релаксации составило 0.2 Тл (Н = 2000 Э) для обоих соединений. Аппроксимация высокотемпературного участка зависимостей τ(1/T) по уравнению Аррениуса позволила оценить параметры механизма Орбаха: U_{eff} = 30.28 К (21.02 см$^{-1}$), $\tau_0 = 5.4\cdot10^{-9}$ с для **21.1** и U_{eff} = 29.29 К (20.36 см$^{-1}$), $\tau_0 = 1.21\cdot10^{-7}$ с для **22.1**. Отклонение зависимости τ(1/T) от линейности указывает на то, что во всем температурном диапазоне релаксация включает несколько механизмов. Оптимальные параметры были достигнуты при использовании комбинации процессов Орбаха, Рамана и прямого с параметрами: U_{eff} = 39.06 К (27.15 см$^{-1}$), $\tau_0 = 1.95\cdot10^{-9}$ с, C_{R} = 83.25 с$^{-1}\cdot$К$^{-n}$, n = 4.88, A_{dir} = 611 с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$ для **21.1** и U_{eff} = 36.65 К (25.47 см$^{-1}$), $\tau_0 = 3.61\cdot10^{-8}$ с, C_{R} = 1.65 с$^{-1}\cdot$К$^{-n}$, n = 4.92, A_{dir} = 275 с$^{-1}\cdot$К$^{-1}$ для **22.1**.

Таким образом, в литературном обзоре были систематизированы сведения о моно-, би- и полиядерных соединениях Co(II) с анионами монокарбоновых и дикарбоновых кислот, а также замещенными дикетонат-анионами, проявляющих свойство медленной магнитной релаксации. Ввиду ограниченного числа известных гомолептических комплексов, демонстрирующих данное свойство, в рассмотрение были включены соединения, содержащие в координационной сфере монодентатно координированный гетеролиганд. Анализ литературных данных показал, что строение и упаковка комплексов в значительной степени зависят от геометрических особенностей лиганда, например, симметрии или неэквивалентности заместителей. Координационное окружение атомов Co(II) в большинстве рассмотренных соединений имеет октаэдрическую форму, при этом получение комплексов с данными лигандами и иной геометрией полиэдра также возможно. Установлено, что эффективность подавления обменных магнитных взаимодействий определяется природой органического заместителя в лиганде, поскольку объемные группы способны обеспечить необходимую пространственную изоляцию спиновых центров. Существенное влияние на интерметаллические расстояния и, как следствие, на магнитные характеристики

оказывают также длина и конформационная гибкость углеводородных фрагментов в лиганде. Вместе с тем для некоторых рассмотренных соединений авторами не были приведены данные о степени отклонения координационного полиэдра от идеальной формы и практически ни в одной из работ не проводилась систематическая оценка параметров соответствия полиэдров определенной группе симметрии, что является критически важной характеристикой кристаллического поля, определяющего расщепление энергетических уровней.

Для ограниченного числа соединений результаты статических магнитных измерений были верифицированы методами квантовой химии. Отсутствие расчетов *ab initio*, например, для 2D-полимерного комплекса **11.1** или для тетраядерного **21.1**, затрудняло интерпретацию экспериментальных параметров ZFS из-за комбинированного вклада собственной анизотропии ионов Co^{2+} и обменных взаимодействий. Поэтому детальный анализ взаимосвязи геометрических параметров координационного полиэдра, параметров магнитной анизотропии, обменных взаимодействий и релаксационной динамики возможен только при наличии полной картины электронной структуры иона металла, получаемой расчетными методами.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей представляется целенаправленный синтез серии координационных соединений с лигандами одного структурного типа, проведение для них измерений магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режимах с подтверждением результатов квантово-химическими расчетами. В качестве лигандов для синтеза были выбраны замещенные малоновые кислоты, содержащие один или два алифатических заместителя, а также циклический заместитель. Для дополнительного контроля над расстояниями Co···Co и пространственной организацией структур были использованы диамагнитные катионы различной природы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и методы исследования соединений

Синтез новых соединений проводили с использованием дистиллированной воды, *N*,*N*-диметилформамида (DMF, Альдоса, хч), этанола (Химмед, 96%), ацетонитрила (Химмед, хч) и коммерчески доступных реактивов: нитрата кобальта(II) гексагидрата (Химмед, ч), сульфата кобальта(II) гексагидрата (Химмед, ч), ацетата кобальта(II) тетрагидрата (Sigma Aldrich, >99%), сульфата цинка (II) гексагидрата (Химмед, ч), карбоната натрия (Реахим, чда), гидроксида натрия (Химмед, хч), гидроксида калия (Химмед, чда), карбоната рубидия (Ланхит, 99.9%), гидроксида рубидия моногидрата (Aldrich, ≥99.5%), карбоната цезия (Ланхит, 99.9%), гидроксида цезия моногидрата (Aldrich, ≥99.5%), гидроксида кальция безводного (Химмед, 96%), гидроксида бария моногидрата (Sigma Aldrich, 98%), ацетата лютеция(III) тетрагидрата (Ланхит, 99.99%), гидрокарбоната аммония (Русхим, 99.5%), тетрабутиламмония гидроксида (1.5 М водный раствор, технический, Sigma-Aldrich), этилмалоновой кислоты (H_2Etmal, Alfa Aesar, 97+%), аллилмалоновой кислоты (H_2Amal; Aldrich, 98%), циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc, Aldrich, 98+%), диметилмалоновой кислоты (H_2Me_2mal, Aldrich, 98%), диэтилмалоновой кислоты (H_2Et_2mal, Aldrich, 98%).

ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 (ЦКП ИОНХ РАН), оснащенном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения в частотном диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ (обозначения колебаний: сл = слабые, ср = средние, с = сильные). Элементный анализ был выполнен в ЦКП ИОНХ РАН на автоматическом CHNS-анализаторе «EuroEA-3000» (Euro Vector). Анализ количественного соотношения ионов металлов в соединениях **1.2′**, **1.2″**, **1.2‴** и **3.2′** был выполнен к.т.н. Дорониной М.С. методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1.2**–**12.2** проводился методом монокристальной рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров ЦКП ИОНХ РАН – Bruker Smart Apex II (**1.2**–**11.2**) и Bruker D8 Venture (**12.2**) (Mo$K\alpha$, λ = 0.71073 Å, CCD-детектор, графитовый монохроматор). Для всех соединений применена полуэмпирическая поправка на поглощение с использованием программы SADABS [87].

Структуры комплексов **7.2**, **10.2**, **11.2** решены прямым методом, структуры **1.2**–**6.2**, **8.2**, **9.2**, **12.2** – методом внутреннего фазирования в программах SHELXS и SHELXT [88–89]. Уточнение проводилось полноматричным методом наименьших квадратов по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELXL и OLEX^2 (версия 1.5) [90–91]. Атомы водорода определены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела с $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(X_i)$ для OH, CH_3 групп и молекул H_2O и $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X_i)$ для CH_2 и CH групп, где $U_{eq}(X)$ – эквивалентные тепловые параметры атомов, с которыми связаны атомы водорода. Уточнение структур **1.2** и **6.2** выполнено с учетом инверсионного двойникования (параметры Флека 0.50(6) и 0.026(10) соответственно). Анализ структурной модели комплекса **7.2** показал, что близость параметров *a* и *c*, а также угол моноклинности, близкий к 90°, являются следствием мероэдрального срастания с законом двойникования, эмулирующим ромбическую сингонию (ось второго порядка [1 0 –1][1 0 –1], соотношение 0.6063(6)/0.3937(6)). Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в таблицах **П1**–**П4**.

Анализ формы координационных полиэдров атомов Co(II) выполнен с помощью программы SHAPE. При расчете формы полиэдра определялся параметр его отклонения от траекторий минимального искажения (S_Q), принимающий нулевое значение в случае идеальной симметрии [72]. Анализ симметрии полиэдров на соответствие точечным группам проведен с помощью программы ChemCraft (версия 1.8) [92].

Рентгенофазовый анализ (РФА) соединений **1.2**–**7.2**, **11.2**–**13.2** проводился методом порошковой рентгеновской дифракции к.х.н. Гоголевой Н.В. с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (ЦКП ИОНХ РАН) при 293 К; соединений **8.2**–**10.2** – к.ф.-м.н. Светогоровым Р.Д. на станции Белок-РСА (Курчатовский источник синхротронного излучения) при 100 К.

Измерения магнитной восприимчивости всех образцов в статическом (dc) и динамическом (ac) режимах были проведены к.х.н. Ефимовым Н.Н., к.х.н. Блиновым Д.О., к.х.н. Бабешкиным К.А. и к.х.н. Васильевым П.Н. с использованием прибора «Quantum Design PPMS-9» (ЦКП ИОНХ РАН) в температурном диапазоне 2–300 К в постоянных магнитных полях 0–5000 Э. Динамическая магнитная восприимчивость была измерена в переменных магнитных полях напряженностью 1–5 Э с частотами 10–10000 Гц. Для исследования были использованы соединения в виде поликристаллических

порошков, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля. Аппроксимация данных ac по модели Дебая проводилась к.х.н. Блиновым Д.О.

2.2 Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты для соединений **1.2**–**12.2** были выполнены с использованием геометрий структур, установленных по данным РСА, в программе ORCA (версия 5.0.4) [93]. *Ab initio* расчеты электронных уровней ионов Co^{2+} и параметров ZFS выполнены методом SA-CASSCF (state-averaged complete-active-space self-consistent-field), с учетом динамической корреляции методом NEVPT2 (N-electron valence second-order perturbation theory) [94–95]. Активное пространство CAS(7,5) включало семь электронов на пяти d-орбиталях ионов Co^{2+} (S = 3/2). Использовался подход усреднения по состояниям с равными весами для 10 квартетных (S = 3/2) и 40 дублетных (S = 1/2) состояний. Релятивистские эффекты были учтены в приближении Дугласа-Кролла-Гесса второго порядка [96]. Для всех атомов использовался поляризованный базисный набор DKH-def2-TZVP со вспомогательным базисом def2/JK [97–98]. Аксиальный (*D*) и ромбический (*E*) параметры ZFS [68] были рассчитаны по доминирующим вкладам спин-орбитального взаимодействия возбужденных состояний в рамках квазивырожденной теории возмущений с использованием приближения Брейта-Паули [99]. Расчеты обменных интегралов (*J*) между ионами Co^{2+} в соединениях **1.2**, **3.2**, **8.2**–**10.2** выполнены на основе модели Гейзенберга-Дирака-ван Флека $\widehat{H}_{HDvV} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)$ методом BS-DFT (broken-symmetry density functional theory) с использованием гибридного функционала B3LYP [100–101]. Для всех атомов использовался базисный набор def2-TZVP со вспомогательным базисом def2/JK. Параметр *J* определялся из разности энергий высокоспинового состояния и состояния с нарушенной симметрией в соответствии с формализмом Ямагучи: $J = -\frac{E_{HS}-E_{BS}}{S_{HS}^2-S_{BS}^2}$ [102].

2.3 Синтез новых соединений

$[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (1.2)

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.100 г, 0.34 ммоль) добавляли к раствору $(NH_4)_2$Etmal, полученному из H_2Etmal (0.090 г, 0.68 ммоль) и NH_4HCO_3 (0.108 г, 1.36 ммоль) в 25 мл воды. Прозрачный раствор розового цвета перемешивали при комнатной температуре в

течение трех часов и оставляли на воздухе до образования малиновых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.053 г (66% в пересчете на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Найдено (%): C, 25.41; H, 4.81.

Для $C_{10}H_{22}Co_2O_{13}$

Рассчитано (%): C, 25.66; H, 4.74.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3315 ср, 3211 ср, 3102 ср, 2998 ср, 2971 ср, 2882 сл, 1550 с [ν^{as} COO^-], 1421 с, 1352 с [ν^{sym} COO^-], 1331 с, 1305 с, 1266 ср, 1241 ср, 1092 ср, 1037 сл, 982 сл, 958 сл, 898 сл, 860 сл, 795 ср, 713 с, 677 с, 612 с, 546 с, 495 с, 451 ср.

$[Co_{0.86}Zn_{1.14}(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (1.2′)

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.500 г, 1.78 ммоль) и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.255 г, 0.89 ммоль) одновременно добавляли к раствору BaEtmal, полученному из H_2Etmal (0.352 г, 2.67 ммоль) и $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.504 г, 2.67 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь, в которой постепенно выпадал белый осадок $BaSO_4$, перемешивали при 70°C в течение часа, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, фильтрат розового цвета оставляли на воздухе при комнатной температуре до образования светло-розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.200 г (36% в пересчете на $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Найдено (%): C, 24.99; H, 4.55.

Для $C_{10}H_{22}Co_{0.86}O_{13}Zn_{1.14}$

Рассчитано (%): C, 25.26; H, 4.66.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3316 ср, 3234 ср, 3108 сл, 2998 сл, 2969 сл, 2882 сл, 1554 с [ν^{as} COO^-], 1425 ср, 1355 ср [ν^{sym} COO^-], 1306 ср, 1263 сл, 1242 сл, 1093 сл, 1037 сл, 982 сл, 958 сл, 898 сл, 860 сл, 791 ср, 715 с, 680 с, 611 ср, 551 с, 498 с, 453 ср.

$[Co_{0.7}Zn_{1.3}(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (1.2″)

Синтез соединения **1.2″** проводили по методике, аналогичной **1.2′**. Соотношение реагентов: H_2Etmal (0.470 г, 3.56 ммоль), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.673 г, 3.56 ммоль), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.500 г, 1.78 ммоль), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.511 г, 1.78 ммоль). Выход 0.161 г (26% в пересчете на $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Найдено (%): C, 25.04; H, 4.70.

Для $C_{10}H_{22}Co_{0.7}O_{13}Zn_{1.3}$

Рассчитано (%): C, 25.21; H, 4.65.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3311 ср, 3240 ср, 3111 ср, 2995 сл, 2973 сл, 2882 сл, 1553 с [ν^{as} COO^-], 1425 ср, 1355 ср [ν^{sym} COO^-], 1305 ср, 1266 сл, 1242 сл, 1093 сл, 1037 сл, 979 сл, 958 сл, 895 сл, 863 сл, 790 ср, 713 с, 679 с, 612 с, 552 с, 531 с, 502 с, 449 ср.

$[Co_{0.44}Zn_{1.56}(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (1.2‴)

Синтез соединения **1.2‴** проводили по методике, аналогичной **1.2′**. Соотношение реагентов: H_2Etmal (0.345 г, 2.61 ммоль), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.494 г, 2.61 ммоль), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.245 г, 0.87 ммоль), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.500 г, 1.74 ммоль). Выход 0.184 г (25% в пересчете на $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Найдено (%): C, 24.82; H, 4.71.

Для $C_{10}H_{22}Co_{0.44}O_{13}Zn_{1.56}$

Рассчитано (%): C, 25.12; H, 4.64.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3272 сл, 3131 сл, 2998 сл, 2973 сл, 2882 сл, 1559 с [ν^{as} COO^-], 1426 ср, 1356 ср [ν^{sym} COO^-], 1306 ср, 1269 сл, 1244 сл, 1093 сл, 1034 сл, 976 сл, 958 сл, 898 сл, 860 сл, 791 ср, 715 с, 681 с, 611 с, 539 с, 450 ср.

$[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$ (2.2)

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.053 г, 0.19 ммоль) добавляли к раствору BaAmal, полученному из H_2Amal (0.054 г, 0.38 ммоль) и $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.071 г, 0.38 ммоль) в 20 мл воды. Реакционную смесь, в которой постепенно выпадал белый осадок $BaSO_4$, перемешивали при 50°C в течение часа, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, фильтрат малинового цвета оставляли на воздухе при комнатной температуре до образования розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.082 г (80% в пересчете на $CoSO_4 \cdot 7H_2O$).

Найдено (%): 26.73; H, 3.67.

Для $C_{12}H_{18}BaCoO_{11}$

Рассчитано (%): C, 26.96; H, 3.39.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3297 ср, 2162 сл, 1982 сл, 1564 с, 1550 с [ν^{as} COO^-], 1434 ср, 1411 ср [ν^{sym} COO^-], 1385 ср, 1342 ср, 1320 с, 1299 ср, 1217 ср, 1202 ср, 1128 сл, 1027 сл, 998 ср, 966 сл, 918 ср, 871 ср, 847 ср, 737 ср, 709 ср, 646 ср, 612 ср, 539 ср, 486 ср, 447 ср, 434 ср, 416 с.

$[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (3.2)

Методика I: $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$ (0.200 г, 0.80 ммоль) добавляли к раствору K_2cpdc, полученному из H_2cpdc (0.208 г, 1.60 ммоль) и KOH (0.179 г, 3.20 ммоль) в 40 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение часа. Прозрачный раствор розового цвета охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе до образования малиновых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли, промывали холодной водой (4°C) и высушивали на воздухе. Выход 0.161 г (72% в пересчете на $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$).

Методика II: $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$ (0.200 г, 0.80 ммоль) добавляли к раствору Na_2cpdc, полученному из H_2cpdc (0.208 г, 1.60 ммоль) и NaOH (0.128 г, 3.20 ммоль) в 40 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение часа. Прозрачный раствор розового цвета охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе до образования мелкокристаллического малинового осадка. Его выделяли, промывали холодной водой (4°C) и высушивали на воздухе. Выход 0.128 г (57% в пересчете на $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$).

Найдено (%): C, 21.80; H, 5.15.

Для $C_{10}H_{28}Co_2O_{18}$

Рассчитано (%): C, 21.67; H, 5.09.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3304 ср, 3162 ср, 3092 ср, 3027 ср, 2970 ср, 1734 ср, 1553 с [ν^{as} COO^-], 1526 ср, 1507 ср, 1430 с, 1407 с [ν^{sym} COO^-], 1375 с, 1209 с, 1073 сл, 1035 сл, 971 сл, 928 ср, 880 ср, 798 с, 770 с, 728 с, 662 с, 604 с, 537 с, 408 ср.

$[Co_{Z'}Zn_{(1-Z')}(cpdc)_2(H_2O)_2][Co_{Z''}Zn_{(1-Z'')}(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (3.2′) ($Z' + Z'' = 0.62$)

$CoSO_4\cdot 7H_2O$ (0.500 г, 1.78 ммоль) и $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ (1.532 г, 5.34 ммоль) одновременно добавляли к раствору Ba(cpdc), полученному из H_2cpdc (0.925 г, 7.12 ммоль) и $Ba(OH)_2\cdot H_2O$ (1.345 г, 7.12 ммоль) в 50 мл воды. Реакционную смесь, в которой постепенно выпадал белый осадок $BaSO_4$, перемешивали при 80°C в течение часа, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, фильтрат розового цвета оставляли на воздухе при комнатной температуре до образования светло-розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли, промывали холодной водой (4°C) и высушивали на воздухе. Выход 0.549 г (34% в пересчете на $CoSO_4\cdot 7H_2O$).

Найдено (%): C, 21.12; H, 4.93.

Для $C_{10}H_{28}Co_{0.62}O_{18}Zn_{1.38}$

Рассчитано (%): C, 21.33; H, 5.01.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3304 сл, 3145 сл, 3034 сл, 2971 сл, 1737 сл, 1553 с [ν^{as} COO^{-}], 1530 с, 1429 с, 1405 с [ν^{sym} COO^{-}], 1382 с, 1209 рс, 1075 сл, 1038 сл, 973 сл, 926 ср, 883 ср, 799 с, 772 с, 732 с, 669 с, 605 с, 540 с, 410 ср.

$\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (4.2)

$Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$ (0.050 г, 0.20 ммоль) добавляли к раствору Rb_2cpdc, полученному из H_2cpdc (0.052 г, 0.40 ммоль) и $RbOH\cdot H_2O$ (0.096 г, 0.80 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 55°C в течение часа. Прозрачный раствор темно-розового цвета охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе в колбе Эрленмейера до образования малиновых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.050 г (42% в пересчете на $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$).

Найдено (%): C, 20.41; H, 3.62.

Для $C_{30}H_{60}Co_3O_{42}Rb_6$

Рассчитано (%): C, 20.22; H, 3.39.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3264 ср, 3033 ср, 2284 сл, 1523 с [ν^{as} COO^{-}], 1434 с, 1402 с [ν^{sym} COO^{-}], 1241 ср, 1208 с, 1078 сл, 1042 сл, 970 ср, 926 ср, 879 ср, 863 ср, 727 с, 614 с, 540 с, 454 с, 412 с.

$[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (5.2)

$Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$ (0.100 г, 0.40 ммоль) добавляли к раствору Cs_2cpdc, полученному из H_2cpdc (0.156 г, 1.20 ммоль) и $CsOH\cdot H_2O$ (0.404 г, 2.40 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 55°C в течение часа. Прозрачный раствор розового цвета охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе до образования розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.194 г (70% в пересчете на $Co(AcO)_2\cdot 4H_2O$).

Найдено (%): C, 17.62; H, 3.04.

Для $C_{10}H_{20}CoCs_2O_{14}$

Рассчитано (%): C, 17.43; H, 2.93.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3232 ср, 3031 с, 1661 сл, 1526 с [ν^{as} COO^{-}], 1428 ср, 1405 с [ν^{sym} COO^{-}], 1377 с, 1239 ср, 1213 ср, 1186 ср, 1076 ср, 1043 ср, 968 ср, 933 ср, 877 ср, 802 ср, 740 с, 586 с, 542 с, 446 ср, 435 ср, 420 ср.

{[$Ca_2Co(cpdc)_3$]·$3H_2O$}$_n$ (6.2)

$Co(AcO)_2·4H_2O$ (0.050 г, 0.20 ммоль) добавляли к суспензии Ca(cpdc), полученной из H_2cpdc (0.052 г, 0.40 ммоль) и $Ca(OH)_2$ (0.030 г, 0.40 ммоль) в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение часа, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся розовый осадок отфильтровывали и растворяли в 20 мл воды. Полученный прозрачный раствор светло-розового цвета оставляли на воздухе до образования светло-розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли, промывали холодным этанолом (–17°C) и высушивали на воздухе. Выход 0.030 г (65% в пересчете на H_2cpdc).

Найдено (%): C, 26.08; H, 4.30.

Для $C_{15}H_{30}Ca_2CoO_{21}$

Рассчитано (%): C, 26.28; H, 4.41.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3083 сл, 1548 с [ν^{as} COO^-], 1408 с [ν^{sym} COO^-], 1215 ср, 1076 сл, 1035 сл, 976 сл, 922 сл, 874 ср, 799 ср, 731 с, 604 ср, 548 с, 435 ср.

$(NBu_4)_{0.5}$[$Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2$[$K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}$]·$4H_2O$ (7.2)

$Co(AcO)_2·4H_2O$ (0.100 г, 0.40 ммоль) и $Lu(AcO)_3·4H_2O$ (0.170 г, 0.40 ммоль) одновременно добавляли к раствору $(NBu_4)_2$cpdc, полученному из H_2cpdc (0.104 г, 0.80 ммоль) и NBu_4OH (0.415 г, 1.60 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение часа. Прозрачный раствор розового цвета охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе до образования темно-розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.120 г (47% в пересчете на $Co(AcO)_2·4H_2O$).

Найдено (%): C, 26.36; H, 5.72. N 0.63.

Для $C_{28}H_{70}Co_2K_{0.5}LuN_{0.5}O_{34}$

Рассчитано (%): C, 26.48; H, 5.55. N, 0.55.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3413 ср, 3131 ср, 3026 сл, 2976 сл, 2881 сл, 1663 сл, 1562 с, 1526 с [ν^{as} COO^-], 1487 ср, 1470 сл, 1444 с, 1404 с [ν^{sym} COO^-], 1249 с, 1211 ср, 1187 сл, 1080 сл, 1038 сл, 972 сл, 933 сл, 885 ср, 798 ср, 764 ср, 716 с, 549 с.

[$Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2$]$_n$ (8.2)

$Co(NO_3)_2·6H_2O$ (0.050 г, 0.17 ммоль) добавляли к раствору Na_2Me_2mal, полученному из H_2Me_2mal (0.045 г, 0.34 ммоль) и Na_2CO_3 (0.036 г, 0.34 ммоль) в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при 80°C. Прозрачный раствор

розового цвета охлаждали до комнатной температуры, затем приливали 5 мл DMF и оставляли на воздухе до образования темно-фиолетовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.083 г (94% в пересчете на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Найдено (%): C, 37.42; H, 5.18; N, 5.44.

Для $C_{16}H_{26}CoN_2Na_2O_{10}$

Рассчитано (%): C, 37.59; H, 5.13; N, 5.48.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 2978 сл, 2932 сл, 1663 с, 1628 с, 1545 с [ν^{as} COO^-], 1467 с, 1434 с [ν^{sym} COO^-], 1388 с, 1339 с, 1260 ср, 1204 ср, 1178 ср, 1099 ср, 1064 сл, 1017 сл, 967 сл, 887 с, 841 сл, 786 сл, 700 ср, 669 ср, 573 с, 520 ср, 478 ср, 438 сл, 409 ср.

$\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (9.2)

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.100 г, 0.34 ммоль) добавляли к раствору Rb_2Me_2mal, полученному из H_2Me_2mal (0.180 г, 1.36 ммоль) и Rb_2CO_3 (0.315 г, 1.36 ммоль) в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут, затем приливали 5 мл DMF. Прозрачный раствор розового цвета оставляли на воздухе до образования темно-фиолетовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.121 г (64% в пересчете на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Найдено (%): C, 21.61; H, 3.32.

Для $C_{40}H_{74}Co_4O_{45}Rb_8$

Рассчитано (%): C, 21.89; H, 3.40.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3515 сл, 3365 ср, 3253 ср, 2991 сл, 2950 сл, 2937 сл, 2876 сл, 1842 сл, 1750 сл, 1582 с, 1531 с [ν^{as} COO^-], 1472 с, 1440 с [ν^{sym} COO^-], 1353 с, 1322 с, 1193 ср, 1108 сл, 1013 сл, 959 сл, 889 ср, 849 ср, 810 ср, 776 ср, 696 с, 648 ср, 581 с, 517 с, 457 с.

$\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (10.2)

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.100 г, 0.34 ммоль) добавляли к раствору Cs_2Me_2mal, полученному из H_2Me_2mal (0.180 г, 1.36 ммоль) и Cs_2CO_3 (0.444 г, 1.36 ммоль) в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут, затем приливали 5 мл DMF. Прозрачный раствор розового цвета оставляли на воздухе до образования темно-фиолетовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.107 г (46% в пересчете на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Найдено (%): C, 17.93; H, 3.53.

Для $C_{10}H_{22}CoCs_2O_{13}$

Рассчитано (%): C, 17.79; H, 3.29.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3364 ср, 2986 сл, 2940 сл, 1618 ср, 1562 с [ν^{as} COO^-], 1461 ср, 1407 ср [ν^{sym} COO^-], 1322 с, 1192 ср, 1171 ср, 1069 сл, 1017 сл, 956 сл, 889 ср, 838 ср, 696 с, 651 ср, 577 с, 541 с, 479 с.

$[Co(HEt_2mal)_2(H_2O)_4]$ (11.2)

$Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.100 г, 0.40 ммоль) добавляли к раствору $BaEt_2mal$, полученному из H_2Et_2mal (0.064 г, 0.40 ммоль) и $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.076 г, 0.40 ммоль) в 30 мл этанола, затем добавляли еще H_2Et_2mal (0.064 г, 0.40 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 60°C в течение часа, затем охлаждали до комнатной температуры и профильтровывали от розового осадка. К фильтрату светло-розового цвета приливали 10 мл ацетонитрила и оставляли в колбе Эрленмейера до образования светло-розовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.101 г (56% в пересчете на $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$).

Найдено (%): C, 37.18; H, 6.58.

Для $C_{14}H_{30}CoO_{12}$

Рассчитано (%): C, 37.42; H, 6.73.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3357 сл, 2969 сл, 2920 сл, 2880 сл, 1649 ср [ν C=O], 1562 ср [ν^{as} COO^-], 1518 ср, 1439 с, 1394 с [ν^{sym} COO^-], 1311 с, 1181 ср, 1037 сл, 973 ср, 900 ср, 706 ср, 543 с, 480 с.

$[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$ (12.2)

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.200 г, 0.69 ммоль) добавляли к раствору Cs_2Et_2mal, полученному из H_2Et_2mal (0.441 г, 2.76 ммоль) и Cs_2CO_3 (0.899 г, 2.76 ммоль) в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при 80°C. Прозрачный раствор розового цвета охлаждали до комнатной температуры, затем приливали 5 мл DMF и оставляли на воздухе до образования темно-фиолетовых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы выделяли и высушивали на воздухе. Выход 0.413 г (90% в пересчете на $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Найдено (%): C, 24.90; H, 3.39.

Для $C_{42}H_{69}Co_3Cs_6O_{28.5}$

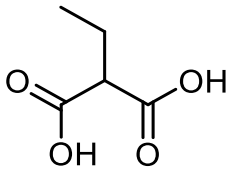
Рассчитано (%): C, 25.17; H, 3.47.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 2966 сл, 2878 сл, 1686 сл, 1579 с [ν^{as} COO^{-}], 1448 ср [ν^{sym} COO^{-}], 1376 с, 1338 с, 1296 с, 1268 с, 1195 сл, 1160 сл, 1141 сл, 1024 сл, 939 сл, 802 с, 763 сл, 689 ср, 661 ср, 584 ср, 541 ср, 491 ср, 421 ср.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

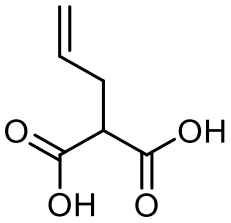
3.1 Синтез и строение

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. 1.3). Варьирование заместителей обеспечивает различие в стерическом объеме и конформационной гибкости лигандов, что позволяет контролировать форму координационных полиэдров атомов Co(II), способы связывания парамагнитных металлоцентров и расстояние между ними.



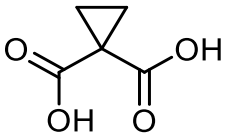
H_2Etmal

Этилмалоновая



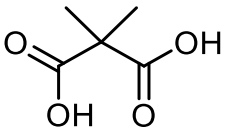
H_2Amal

Аллилмалоновая



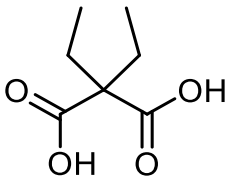
H_2cpdc

Циклопропан-1,1-дикарбоновая



H_2Me_2mal

Диметилмалоновая



H_2Et_2mal

Диэтилмалоновая

Рисунок 1.3 – Строение кислот, используемых в работе

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

В качестве несимметрично замещенных малоновых кислот были выбраны этилмалоновая (H_2Etmal) и аллилмалоновая (H_2Amal). В результате взаимодействия этилмалоната аммония с нитратом кобальта(II) в соотношении Co^{2+} : $(NH_4)_2$Etmal = 1 : 2 образуется соединение 1D-полимерного строения $[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (**1.2**).

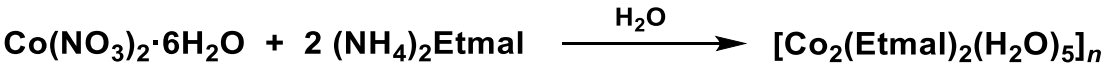
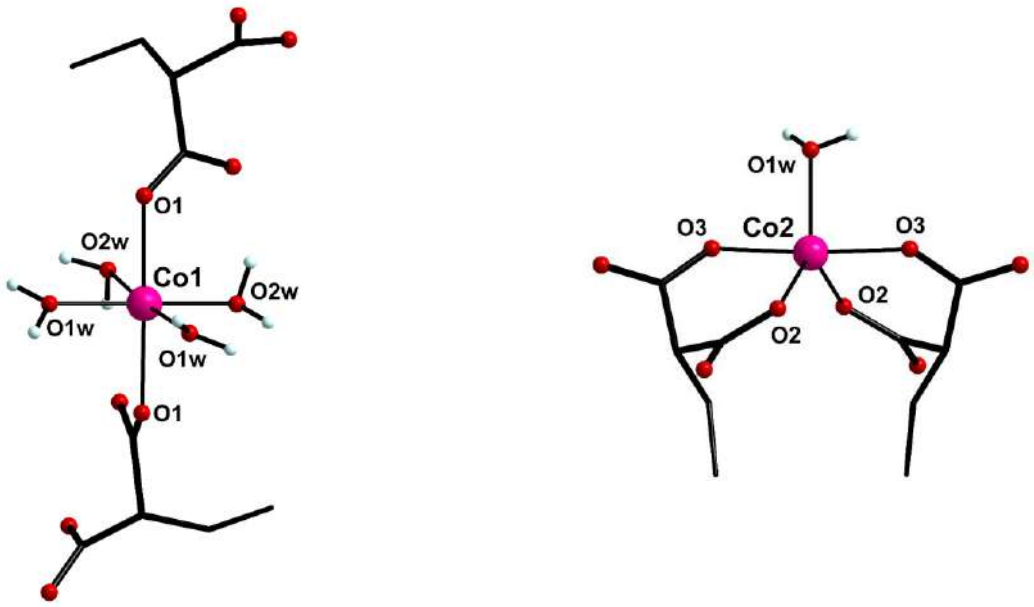


Схема 1.3 – Синтез соединения **1.2**

Комплекс кристаллизуется в ромбической сингонии (пространственная группа *C*222$_1$). В его структуре присутствуют два неэквивалентных атома Co(II) в различном координационном окружении. Атом Co1 находится в искаженном октаэдрическом окружении, образованном двумя атомами кислорода двух дианионов $Etmal^{2-}$ в аксиальных позициях (Co1–O 2.197(5) Å) и четырьмя молекулами воды в экваториальных (Co1–O 2.041(6)–2.088(6) Å). Из-за удлиненных аксиальных связей октаэдрический полиэдр принимает форму тетрагональной бипирамиды с симметрией D_{4h} (рис. 2.3*а*, табл. П5 (см. приложение)). Атом Co2 хелатно координирует два дианиона $Etmal^{2-}$ (Co2–O 1.995(6)–2.063(5) Å; O2–Co2–O3 89.4(2)°) и молекулу H_2O (Co2–O 2.006(9) Å) с образованием тригонально-бипирамидального полиэдра (симметрия D_{3h}) (рис. 2.3*б*).



а ***б***

Рисунок 2.3 – Координационная сфера атомов Co1 (*а*) и Co2 (*б*) в $[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (**1.2**). Атомы H при атомах C не показаны

Дианионы выступают в роли хелатно-мостиковых лигандов, формируя шестичленные хелатные циклы на атомах Co2 и последовательно связывая Co1 и Co2 в бесконечные цепи (рис. 3.3).

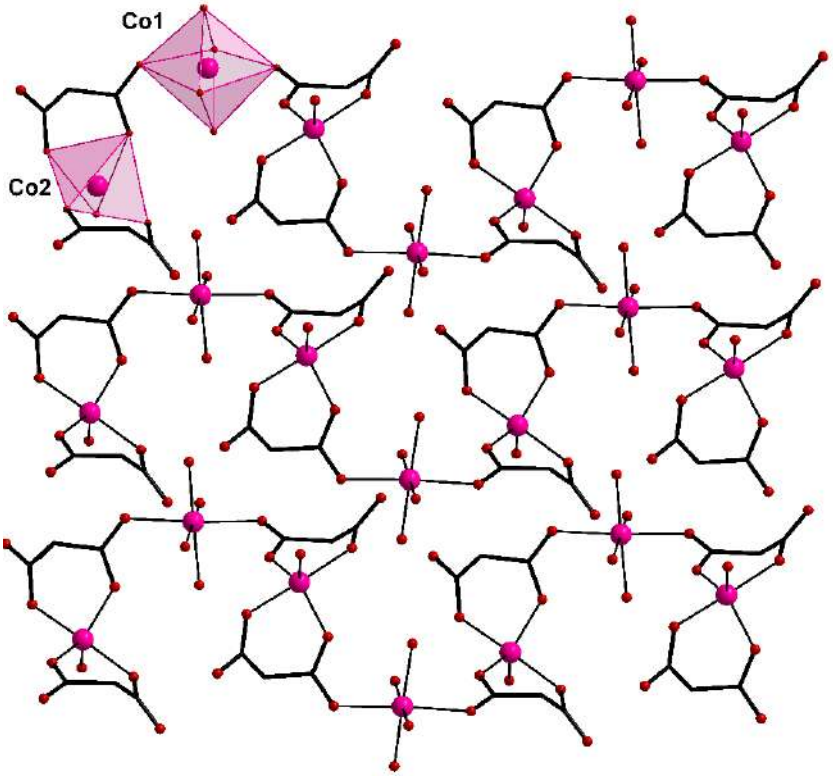


Рисунок 3.3 – Упаковка соединения **1.2**. Атомы H и углеводородные заместители не показаны

В кристаллической решетке цепи образуют H-связанный супрамолекулярный каркас (рис. 4.3). Кратчайшее расстояние Co1···Co2 внутри цепи составляет 5.20 Å, а Co1···Co2 между цепями – 5.39 Å.

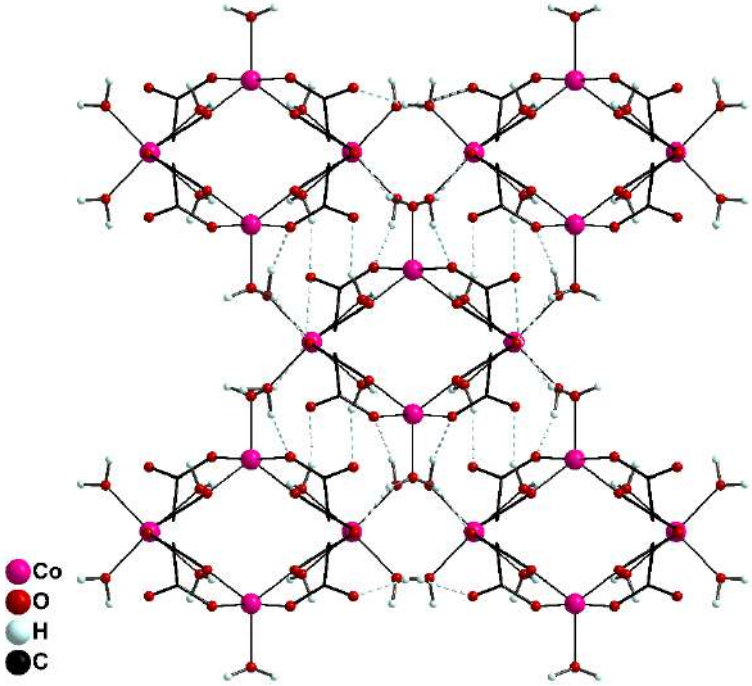


Рисунок 4.3 – Упаковка соединения **1.2** с выделенными водородными связями (обозначены пунктирной линией). Атомы H при атомах C и углеводородные заместители не показаны

Гетерометаллическое соединение 3D-полимерного строения $[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$ (**2.2**) было получено в результате реакции сульфата кобальта(II) с аллилмалонатом бария в соотношении Co^{2+} : BaAmal = 1 : 2.

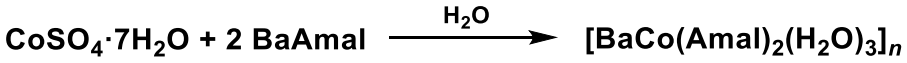
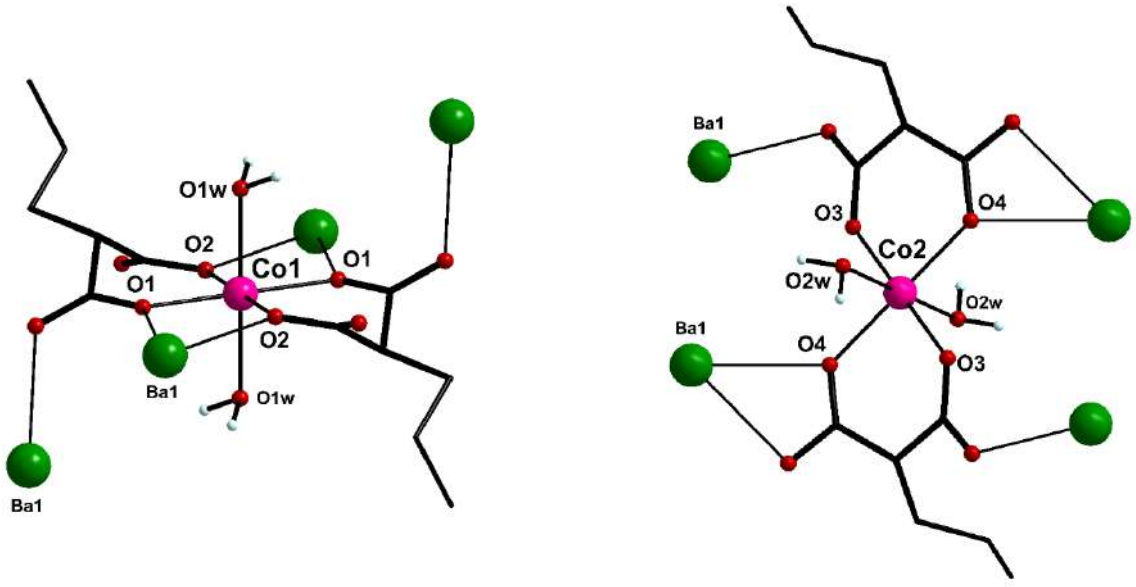


Схема 2.3 – Получение соединения **2.2**

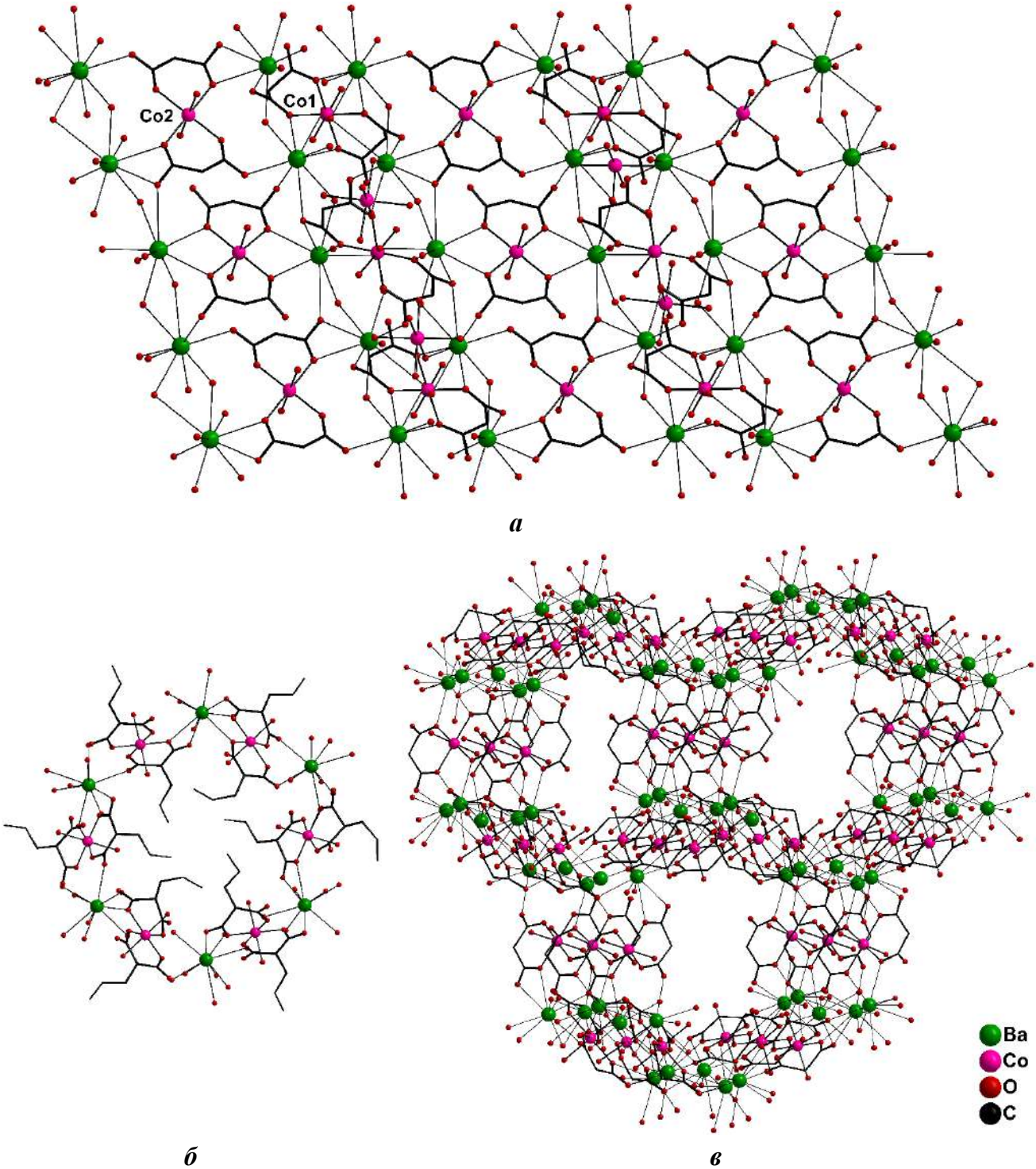
Комплекс кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}$). Его структура содержит два кристаллографически неэквивалентных атома кобальта(II). К каждому из атомов Co1 и Co2 хелатно координированы два дианиона $Amal^{2-}$ в экваториальной плоскости (Co1–O 2.074(3)–2.076(3) Å, Co2–O 2.039(3)–2.097(4) Å; O1–Co1–O2 91.99(13)°, O3–Co2–O4 87.71(14)°) и две молекулы H_2O в аксиальных позициях (Co1–O 2.119(3) Å, Co2–O 2.125(4) Å). Так как аксиальные связи длиннее экваториальных, форма полиэдров соответствует тетрагональной бипирамиде (рис. 5.3).



а ***б***

Рисунок 5.3 – Фрагменты соединения $[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$ (**2.2**).
Атомы H при атомах C не показаны

Бисхелатные блоки $\{Co(Amal)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ координируют по четыре атома Ba, формируя каркасную структуру в виде «трубок», внутри которых расположены аллильные фрагменты дианионов $Amal^{2-}$ (рис. 6.3).



а *б* *в*

Рисунок 6.3 – Фрагменты слоя (*а*, *б*) и каркас **2.2** (*в*). Атомы H и углеводородные заместители на рисунках *а*, *в* не показаны

Прямое взаимодействие между атомами Co(II) через лиганды отсутствует. Парамагнитные металлоцентры эффективно разделены атомами Ba, кратчайшее расстояние Co1···Co2 составляет 7.16 Å.

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

В качестве кислоты с циклическим заместителем была использована циклопропан-1,1-дикарбоновая (H_2cpdc). Взаимодействие ацетата кобальта(II) с M^I_2(cpdc) (M^I – Na^+ или K^+) в мольном соотношении 1 : 2 приводит к формированию гомометаллического бикомплексного соединения $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (**3.2**). При использовании Rb в качестве M^I образуется соединение 3D-полимерного строения $\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4.2**), а замена Rb на Cs и увеличение соотношения Co^{2+} : Cs_2(cpdc) до 1 : 3 позволяют получить соединение 2D-полимерного строения $[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5.2**).

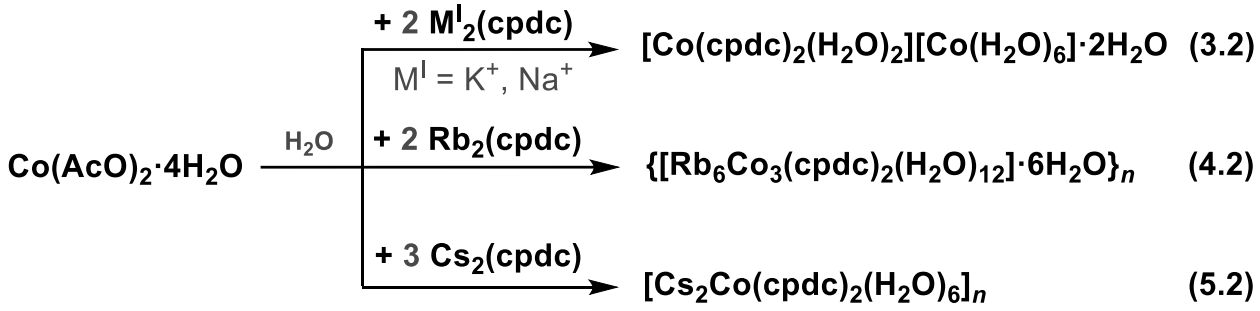
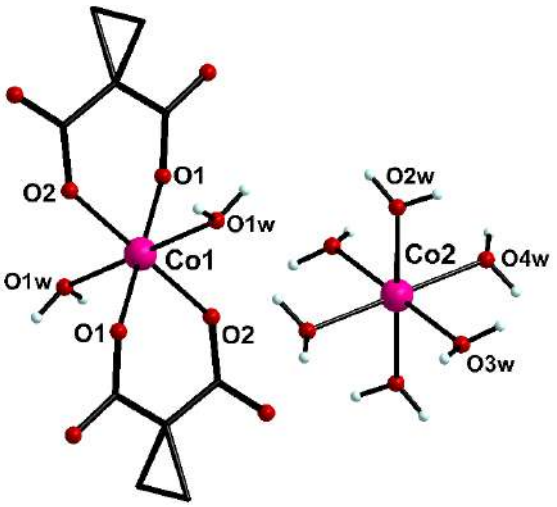
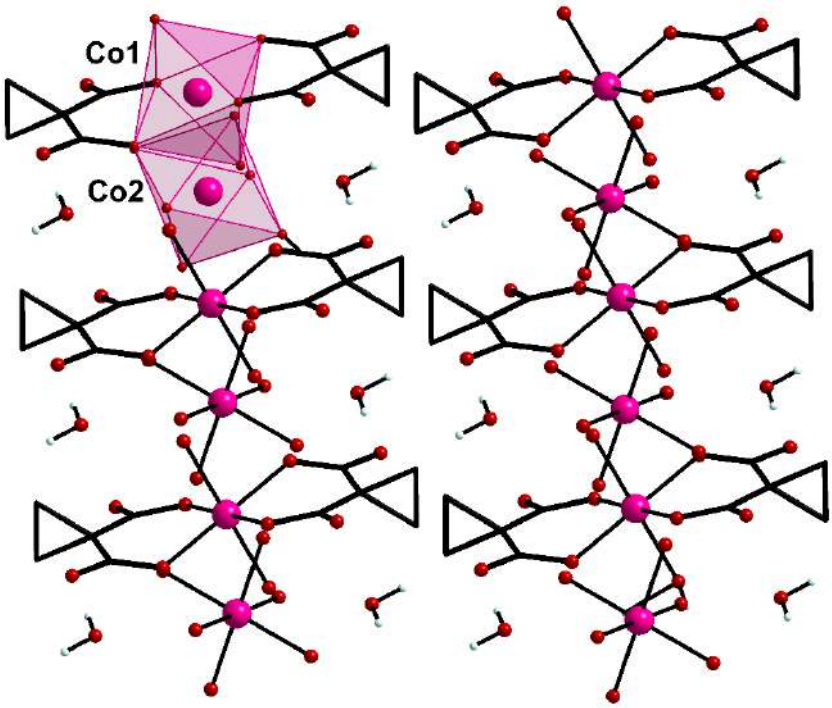


Схема 3.3 – Получение соединений **3.2–5.2**

Соединение **3.2** кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$) как гидрат с двумя молекулами воды. Его структура представлена двумя неэквивалентными несвязанными комплексными единицами. Дианион $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]^{2-}$ по строению аналогичен бисхелатному блоку в полимере **2.2** (рис. 7.3*а*). Однако отклонение координационного полиэдра атома Co1 от правильного октаэдра выражено сильнее за счет более коротких экваториальных связей (Co1–O($cpdc^{2-}$) 2.0256(14)–2.0342(14) Å) и более длинных аксиальных (Co1–O(H_2O) 2.1596(14) Å), а также меньших хелатных углов (O1–Co1–O2 87.17(6)°). Подобное удлинение обусловлено отсутствием гетерометаллов, способствующих уплотнению кристаллической решетки и уменьшению размера координационной сферы атомов Co(II). Катион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ содержит атом Co2, координирующий шесть молекул воды (рис. 7.3*а*). В его координационном полиэдре также явно выражены аксиальные (Co2–O2w 2.1283(15) Å) и экваториальные позиции (Co2–O3w 2.0971(14) Å; Co2–O4w 2.0732(14) Å). В кристаллической решетке комплексные ионы расположены в чередующемся порядке (рис. 7.3*б*).



а



б

Рисунок 7.3 – Структура соединения $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$ (**3.2**) (*а*) и его упаковка (*б*). Атомы H показаны частично

В стабилизации упаковки участвуют несколько типов водородных связей: между карбоксилатными атомами кислорода дианионов $cpdc^{2-}$ и координированными и сольватными молекулами воды (рис. 8.3). Кратчайшие интерметаллические расстояния составляют 5.12 Å (Co1···Co2) и 5.18 Å (Co1···Co1 и Co2···Co2).

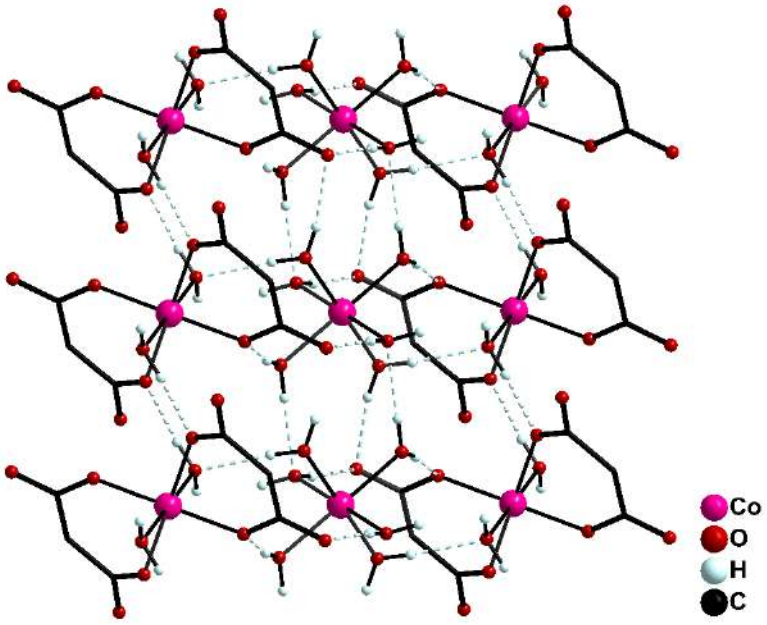
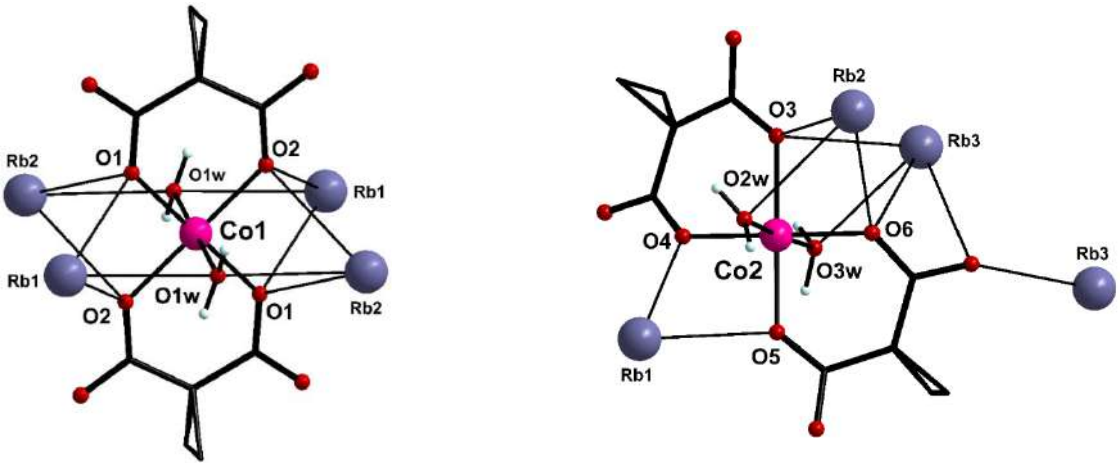


Рисунок 8.3 – Упаковка соединения **3.2** с выделенными водородными связями (обозначены пунктирной линией). Атомы H при атомах C, углеводородные заместители и сольватные молекулы не показаны

Соединение $\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4.2**) кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$) в виде гексагидрата. В его структуре присутствуют два неэквивалентных бисхелатных фрагмента $\{Co(cpdc)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ (табл. 1.2). Из-за удлинения аксиальных связей Co–O(H_2O) координационные полиэдры принимают форму тетрагональной бипирамиды (рис. 9.3).

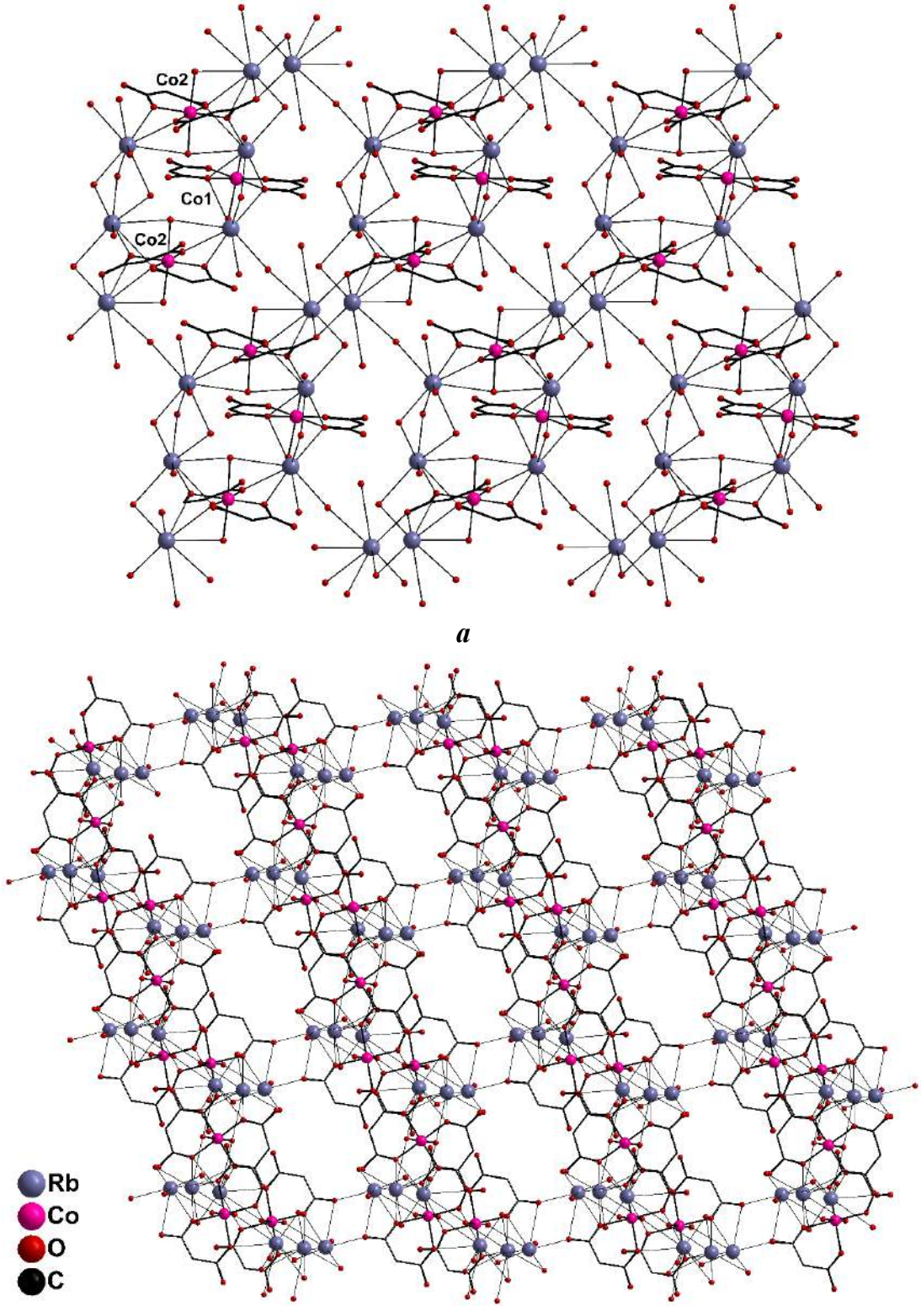


а ***б***

Рисунок 9.3 – Фрагменты $\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4.2**). Атомы H при атомах C не показаны

Бисхелатные блоки координируют по четыре атома Rb с образованием слоистой структуры. Формирование каркасной упаковки происходит за счет связывания слоев мостиковыми молекулами воды (рис. 10.3). Прямое взаимодействие между атомами

Co(II) через лиганды отсутствует; парамагнитные центры разделены на минимальное расстояние Co1···Co2 6.49 Å.



а

б

Рисунок 10.3 – Фрагмент слоя (*а*) и каркаса **4.2** (*б*). Атомы H, углеводородные заместители и сольватные молекулы не показаны

Замена Rb на Cs приводит к уменьшению размерности полимера до 2D. Комплекс $[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5.2**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Его структура также представлена бисхелатными блоками (табл. 1.3), не связанными друг с другом напрямую. Все атомы Co(II) в **5.2** эквивалентны, находятся в тетрагонально-бипирамидальном окружении (рис. 11.3).

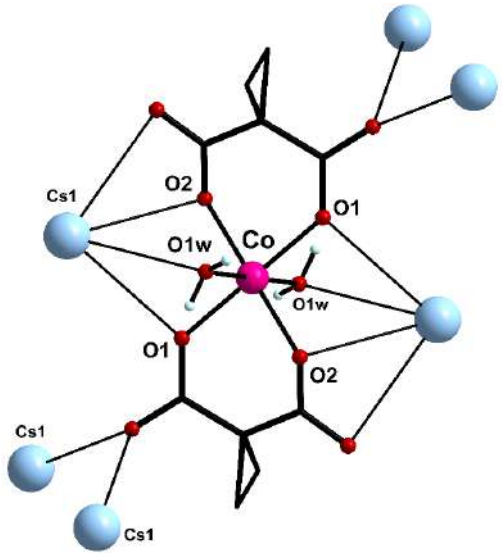
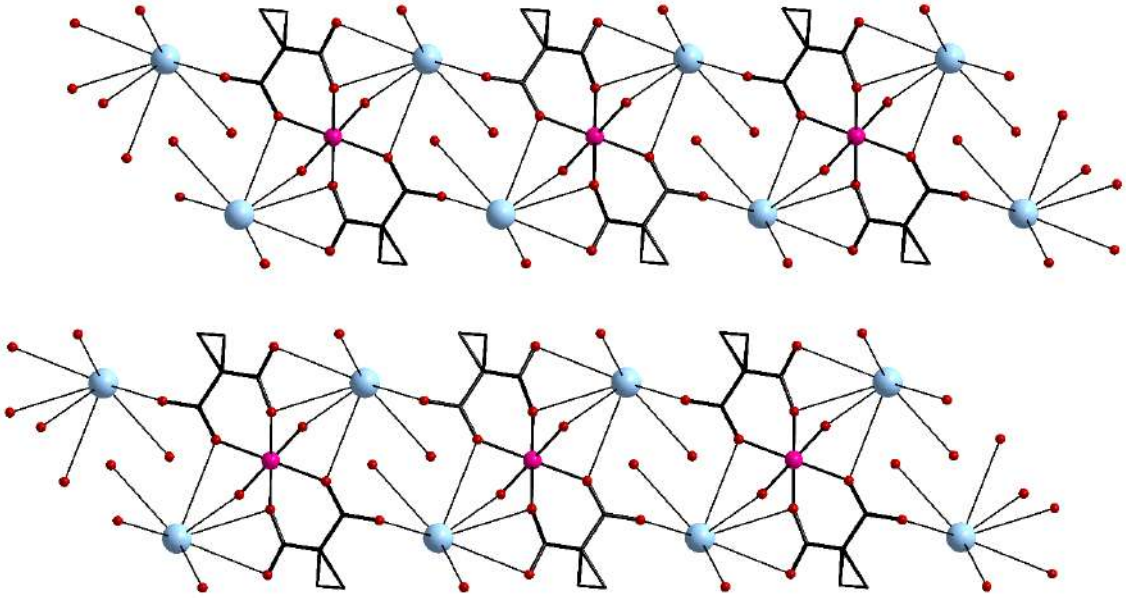
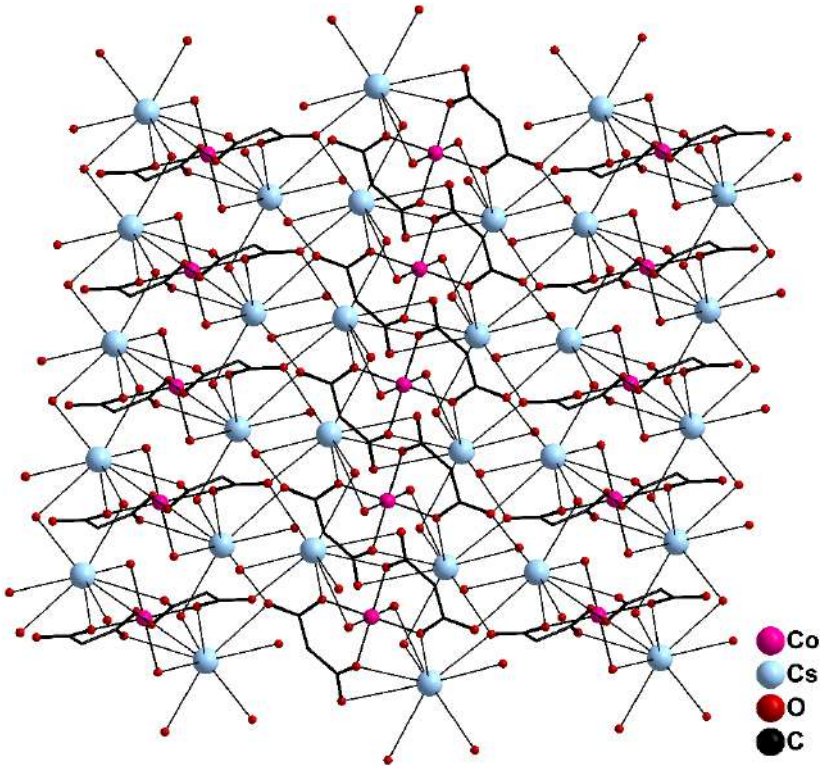


Рисунок 11.3 – Фрагмент $[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5.2**).
Атомы H при атомах C не показаны

Блоки $\{Co(cpdc)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ координируют по шесть атомов Cs, за счет чего образуется слоистая структура (рис. 12.3). Несмотря на отсутствие прямого связывания между атомами Co(II) через лиганды, в кристаллической решетке наблюдается близкое расстояние Co···Co, составляющее 5.27 Å.



а



б

Рисунок 12.3 – Фрагмент цепи (*а*) и слой **5.2** (*б*). Атомы Н, сольватные молекулы и углеводородные заместители на рисунке *б* не показаны

Таблица 1.3 – Основные длины связей (Å) и хелатные углы (°) в **4.2**–**5.2**

Комплекс		Co–O		O–Co1–O
		$cpdc^{2-}$	H_2O	
$\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$ (**4.2**)	Co1	2.029(3)–2.054(2)	2.127(2)	88.09(9)
	Co2	2.027(3)–2.056(3)	2.138(3)–2.145(3)	87.18(10)–88.15(10)
$[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$ (**5.2**)		2.0510(16)–2.0550(15)	2.1258(17)	86.74(6)

Взаимодействие ацетата кобальта(II) с солью кальция циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты в соотношении Co^{2+} : Ca(cpdc) = 1 : 2 приводит к образованию соединения 2D-полимерного строения $\{[Ca_2Co(cpdc)_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (**6.2**).

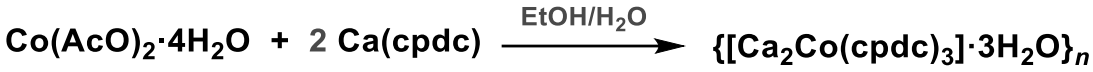


Схема 4.3 – Получение соединения **6.2**

Данный комплекс кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $R3_2$) в виде тригидрата. Его структура образована трисхелатными блоками $\{Co(cpdc)_3\}^{4-}$, связанными через атомы Ca в слои (рис. 13.3). Форма полиэдра атомов Co(II) отлична от правильного октаэдра, однако все длины связей Co–O и хелатные углы O1–Co–O′ одинаковы (2.0623(15) Å; 85.99(10)°). Координационный полиэдр можно рассматривать как тригональную антипризму (симметрия D_{3d}), вытянутую вдоль оси S_6.

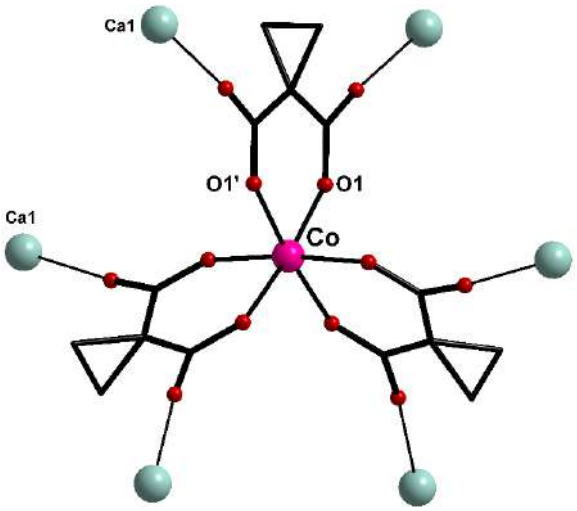
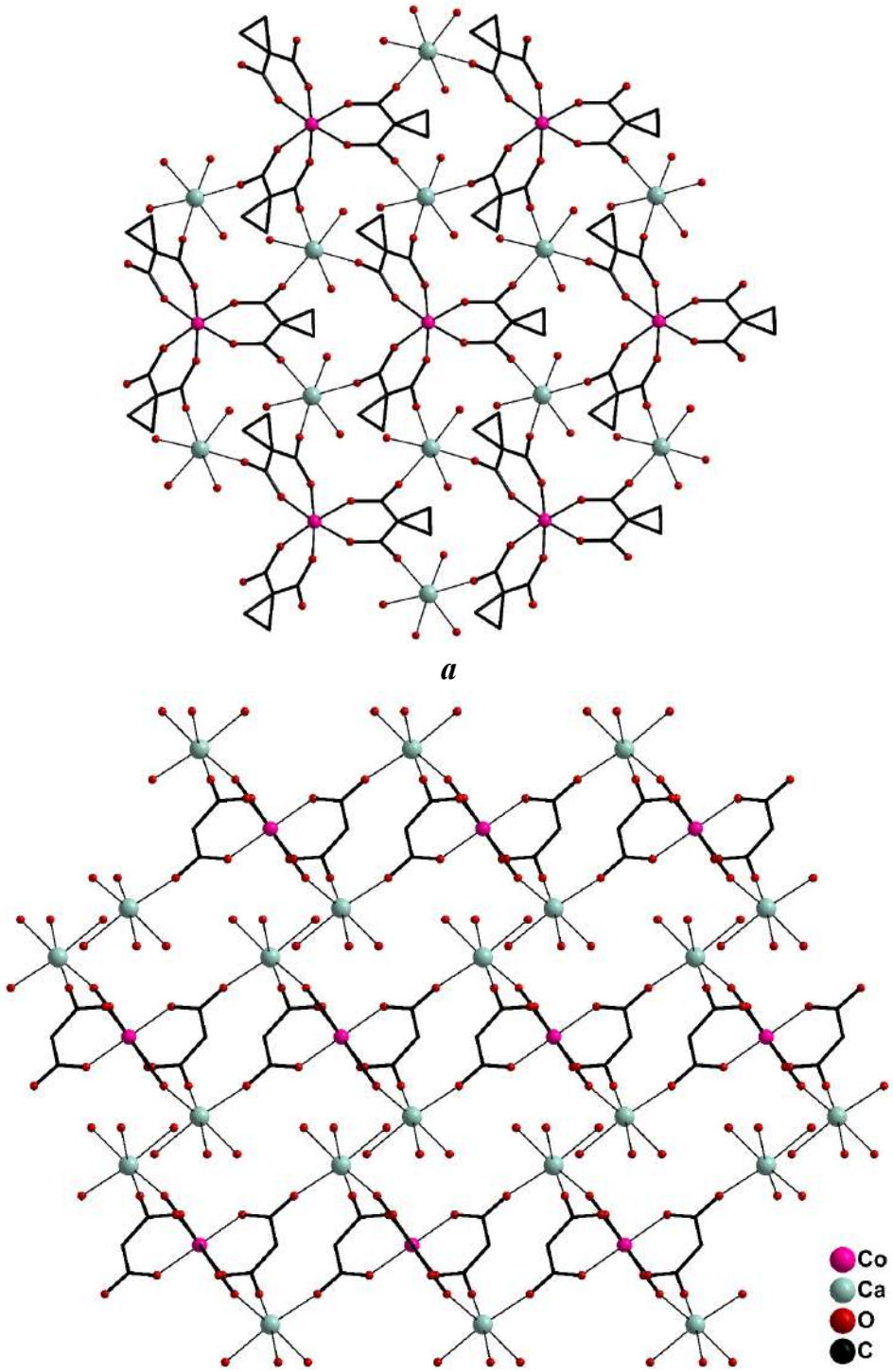


Рисунок 13.3 – Фрагмент соединения $\{[Ca_2Co(cpdc)_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (**6.2**).
Атомы H не показаны

Объемное лигандное окружение изолирует атомы Co(II) друг от друга на расстояние 9.61 Å (рис. 14.3).



а

б

Рисунок 14.3 – Фрагмент слоя (*а*) и упаковка **6.2** (*б*). Атомы H, сольватные молекулы и углеводородные заместители на рисунке *б* не показаны

Другой подход к синтезу, в сравнении с вышеописанными комплексами, был применен для получения гетерометаллического соединения с ионами 4f-металла. В результате реакции ацетата кобальта(II) и ацетата лютеция(III) с циклопропан-1,1-дикарбоксилатом тетрабутиламмония в соотношении $Co^{2+} : Lu^{3+} : (NBu_4)_2cpdc$ = 1 : 1 : 2 было выделено бикомплексное соединение

$(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}]\cdot 4H_2O$ (**7.2**). В его структуре содержатся катионы K^+, вероятно потому, что они присутствуют в виде примеси в растворе NBu_4OH, используемом при синтезе. Проведение аналогичной реакции с заменой половины NBu_4OH на эквивалентное количество KOH приводило к образованию аморфного нерастворимого осадка.

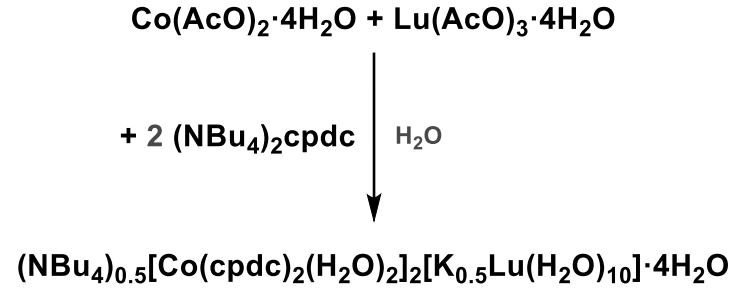
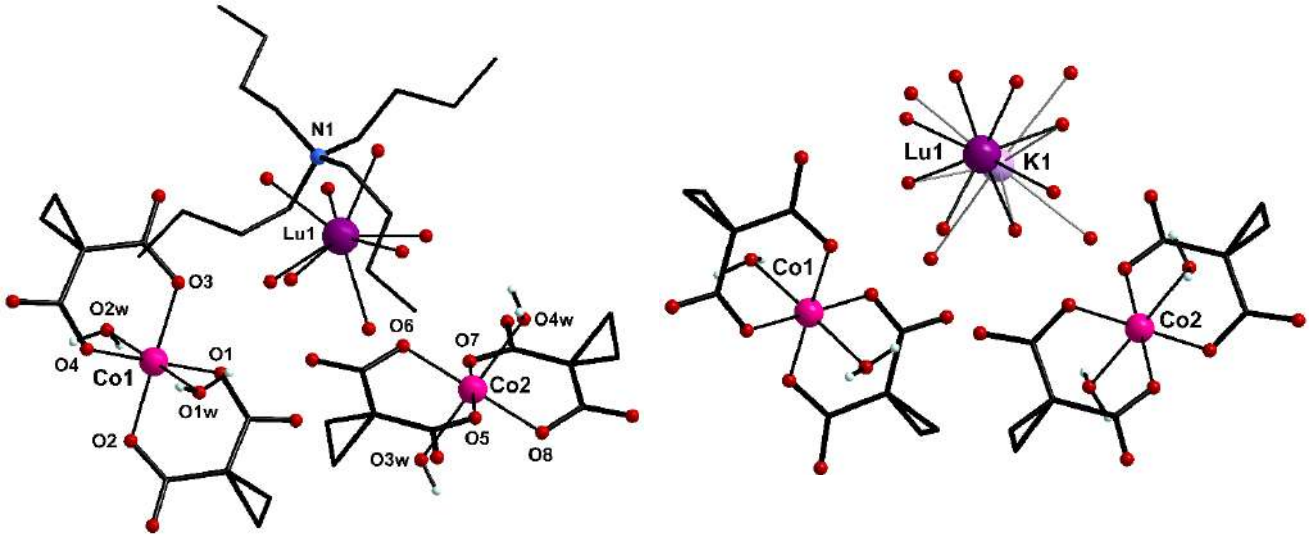


Схема 5.3 – Получение соединения **7.2**

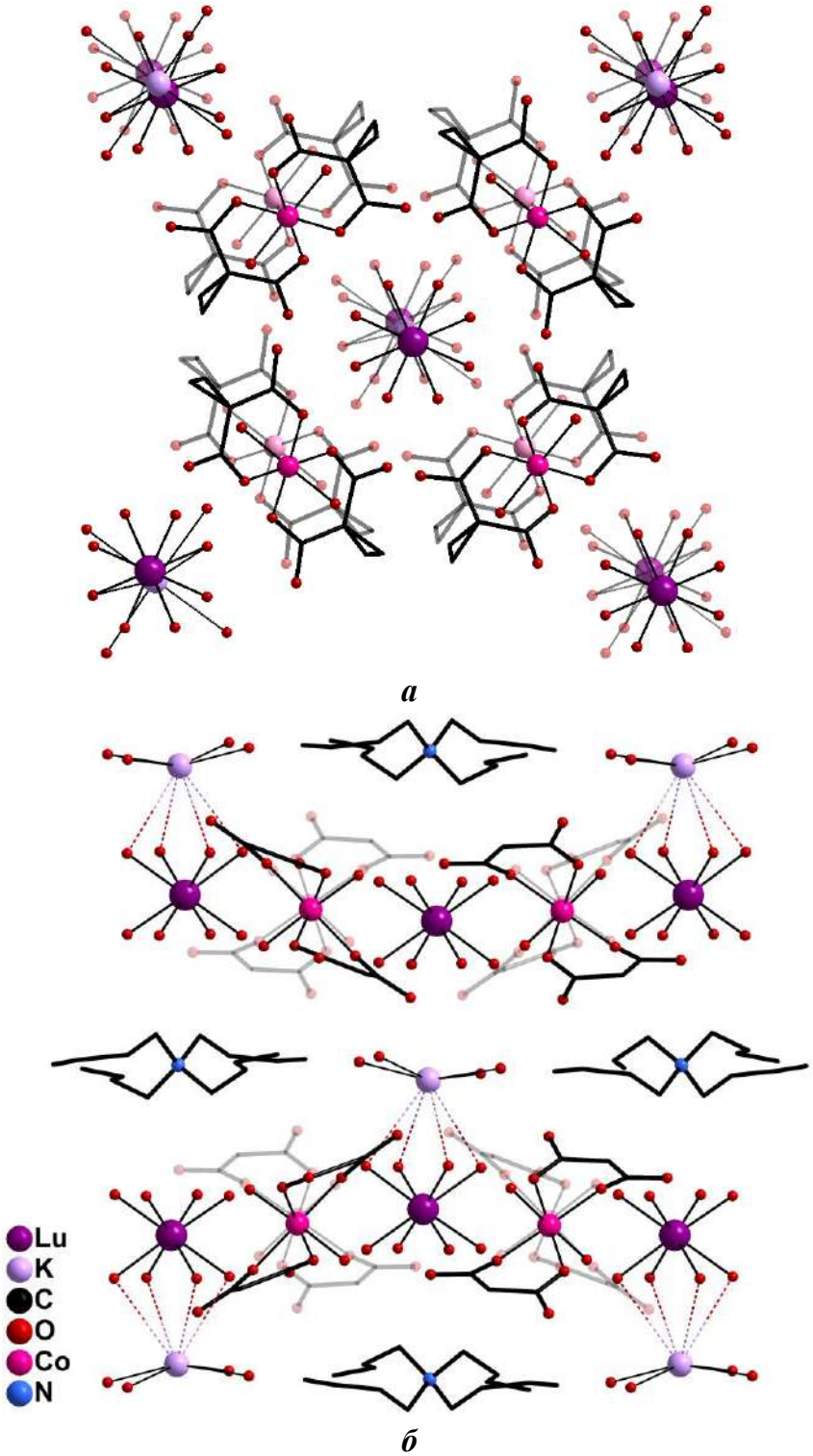
Соединение **7.2** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа *P2₁/n*) и содержит два кристаллографически неэквивалентных дианиона $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]^{2-}$, строение которых аналогично дианиону в **3.2** (Co1–O($cpdc^{2-}$) 2.024(4)–2.033(3) Å, Co1–O(H_2O) 2.154(3)–2.204(4) Å, O–Co1–O 86.99(14)–87.49(14)°; Co2–O($cpdc^{2-}$) 2.019(3)–2.037(2) Å, Co2–O(H_2O) 2.159(3)–2.192(3) Å, O–Co2–O 86.70(14)–87.79(14)°). 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. 15.3). Полный заряд комплекса компенсирован катионом NBu_4^+ с заселенностью 0.5.



а ***б***

Рисунок 15.3 – Фрагменты $(NBu_4)[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[Lu(H_2O)_8]$ (*а*) и $[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[KLu(H_2O)_{12}]$ (*б*) соединения **7.2**.
Атомы H при атомах C не показаны

Упаковка соединения стабилизирована системой водородных связей между карбоксилатными атомами кислорода анионов $cpdc^{2-}$, координированными и сольватными молекулами воды. Образующиеся супрамолекулярные слои изолированы друг от друга в решетке катионами K^+ и NBu_4^+ (рис. 16.3). Кратчайшее расстояние Co···Co наблюдается между атомами Co1 и Co2 и составляет 7.77 Å.



а

б

Рисунок 16.3 – Упаковка $(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}]\cdot 4H_2O$ (**7.2**), в представленная в различных проекциях. Атомы H, сольватные молекулы и углеводородные заместители на рисунке *б* не показаны

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

Использование замещенных малоновых кислот с двумя заместителями – диметилмалоновой (H_2Me_2mal) и диэтилмалоновой (H_2Et_2mal) – приводит к совершенно

иной относительно описанных соединений **1.2**–**7.2** форме координационного окружения атомов Co(II). Соединения полимерного строения $[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$ (**8.2**), $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (**9.2**) и $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10.2**) были получены в результате взаимодействия $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ и $M^I_2Me_2mal$ (M^I – Na^+ (**8.2**), Rb^+ (**9.2**), Cs^+ (**10.2**)) в мольном соотношении 1 : 2 для **8.2** или 1 : 4 для **9.2**–**10.2**.

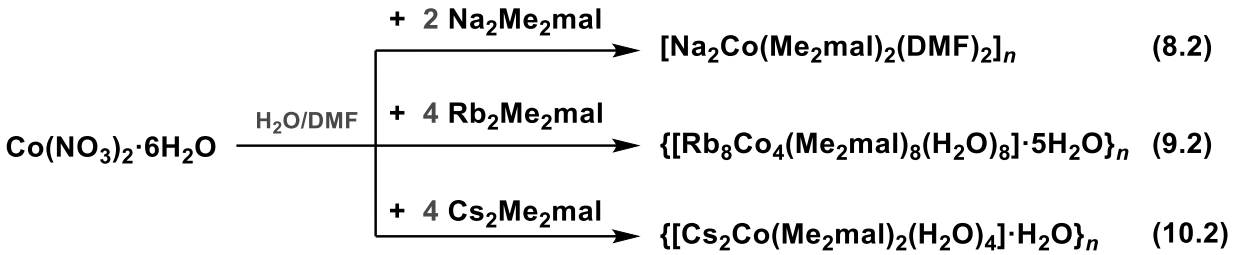


Схема 6.3 – Получение соединений **8.2**–**10.2**

Комплекс **8.2** кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа *C2/c*) в виде 1D-полимера. В элементарной ячейке атомы Co(II) находятся в сильно искаженном октаэдрическом окружении, образованном четырьмя дианионами Me_2mal^{2-}, два из которых формируют четырехчленные хелатные циклы на атомах Co(II) (O2–Co–O3 60.84(5)°) (рис. 17.3). В координационном полиэдре отсутствуют явно выраженные аксиальные позиции, так как длина связи Co–O2 (2.2210(13) Å) значительно превышает длины связей Co1–O1 (2.0419(13) Å) и Co1–O3 (2.0975(13) Å). Анализ окружения показал, что симметрия полиэдра соответствует точечной группе D_{3d}, что позволяет описывать его как искаженную тригональную антипризму.

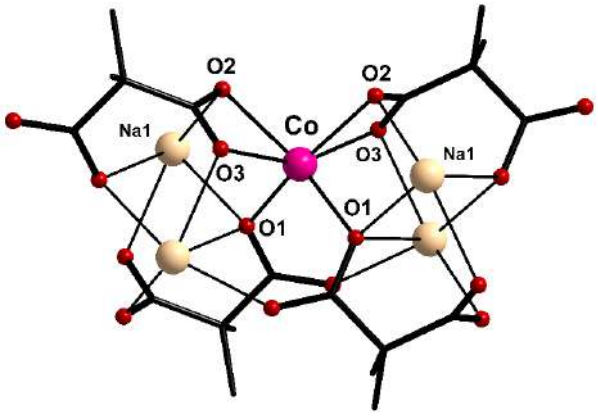
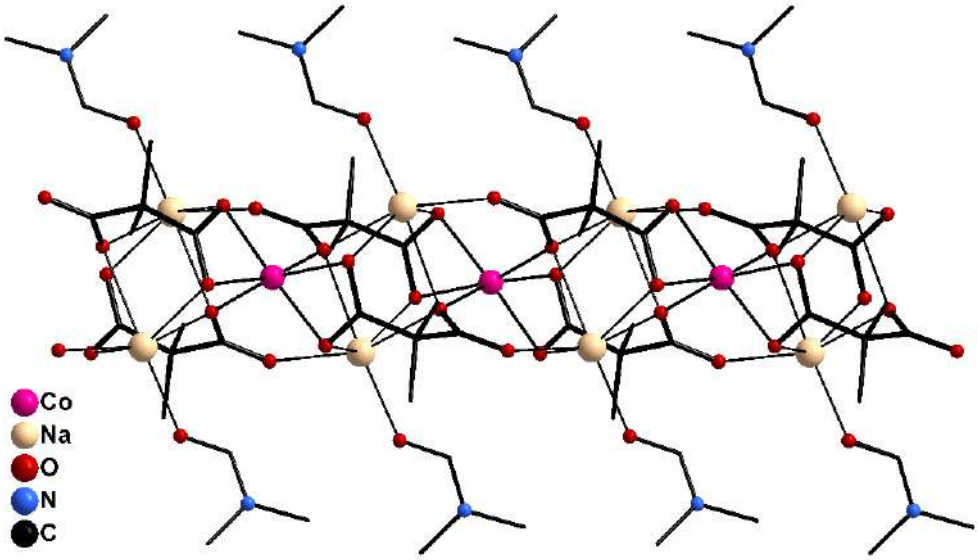


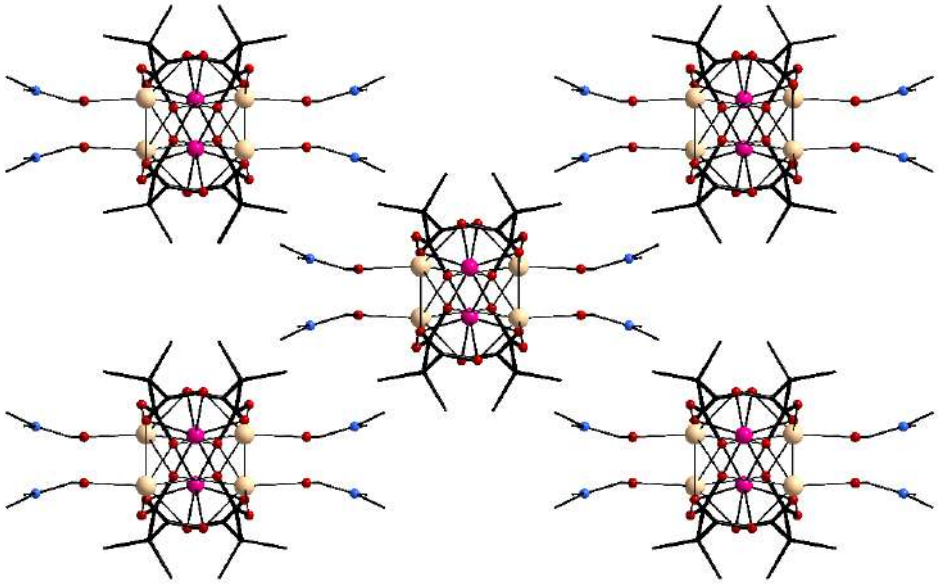
Рисунок 17.3 – Фрагмент соединения $[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$ (**8.2**).
Атомы H не показаны

Ближайшие атомы Co(II) находятся на расстоянии 5.55 Å и связываются друг с другом через два дианиона Me_2mal^{2-} с образованием бесконечных цепей (рис. 18.3*a*). При этом, присутствие атомов Na в соединении не влияет на размерность полимера. В

кристаллической решетке цепи экранированы координированными к атомам Na молекулами DMF (рис. 18.3*б*).



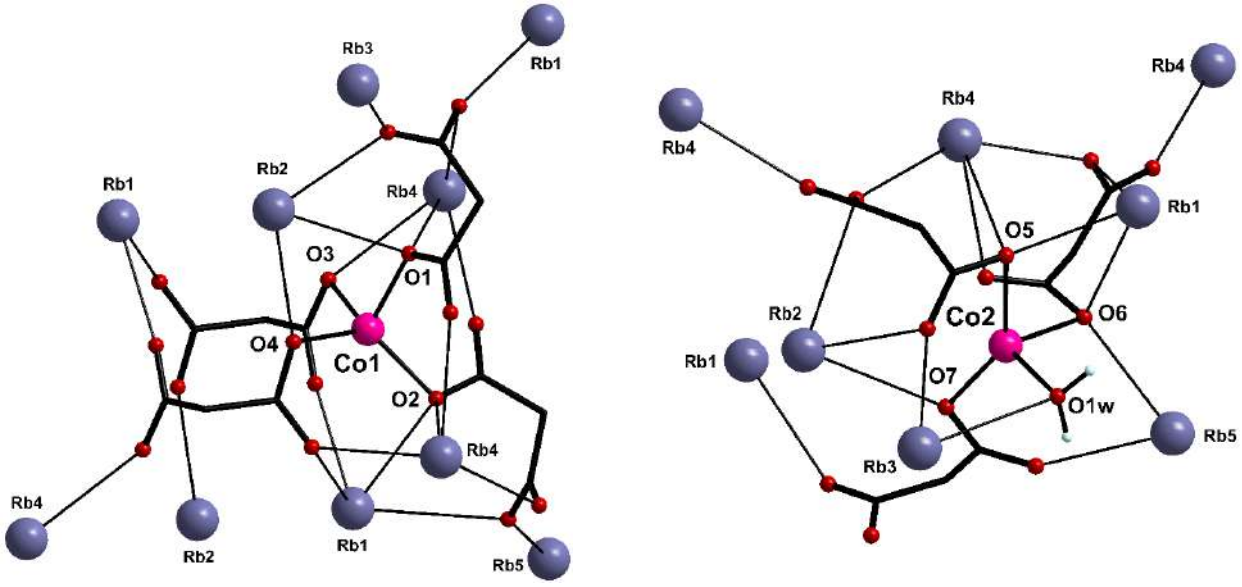
а



б

Рисунок 18.3 – Фрагмент цепи (*а*) и упаковка **8.2** (*б*). Атомы H не показаны

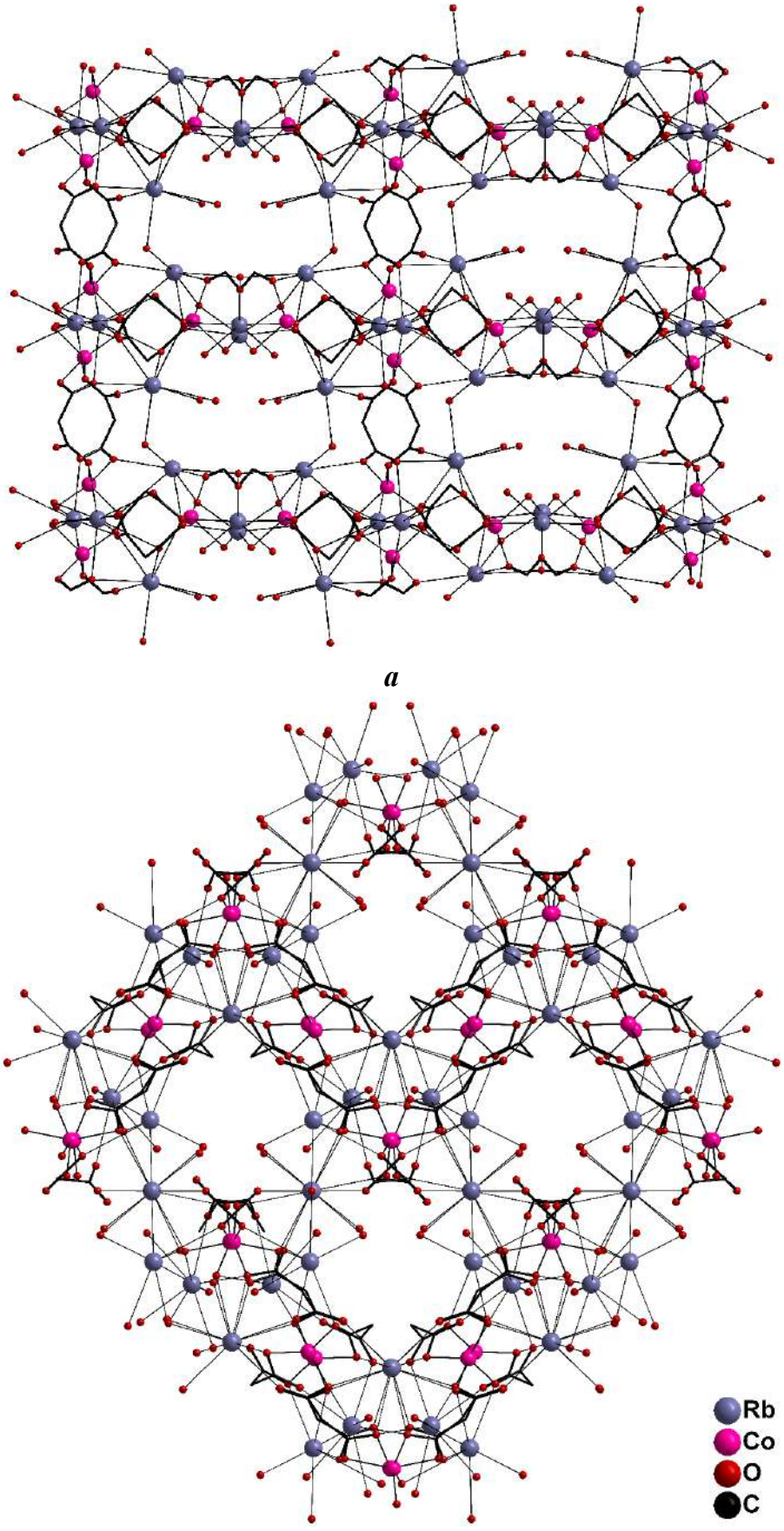
Замена Na^+ на Rb^+ приводит к образованию соединения 3D-полимерного строения $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (**9.2**), кристаллизующегося в ромбической сингонии (пространственная группа *Pbcn*) в виде пентагидрата. Атомы Co(II) в структуре комплекса неэквивалентны: Co1 находится в псевдотетраэдрическом координационном окружении (симметрия полиэдра C_{3v}), образованном четырьмя дианионами Me_2mal^{2-} (рис. 19.3*а*), а полиэдр атома Co2 образован тремя дианионами Me_2mal^{2-} и молекулой воды, и имеет форму типа «качели» (симметрия C_{2v}) (рис. 19.3*б*, табл. 2.3).



а *б*

Рисунок 19.3 – Фрагменты $\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (**9.2**).
Атомы H и углеводородные заместители не показаны

Каждый атом Co1 связан с соседним атомом Co1 посредством двух мостиковых дианионов Me_2mal^{2-} (Co1···Co1 5.90 Å) и с одним атомом Co2 через один дианион Me_2mal^{2-} (Co1···Co2 5.93 Å), что приводит к формированию слоев, которые объединяются в каркасную структуру за счет атомов Rb (рис. 20.3).



а

б

Рисунок 20.3 – Фрагмент слоя (*а*) и каркас **9.2** (*б*). Атомы Н, углеводородные заместители и сольватные молекулы не показаны

При использовании Cs в качестве гетерометалла размерность полимера не изменяется. Соединение 3D-полимерного строения $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10.2**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа *C2/c*) в виде моногидрата. Структура представлена одним типом атомов Co(II) с искаженным тетраэдрическим полиэдром (симметрия C_{3v}), образованном четырьмя дианионами Me_2mal^{2-} (рис. 21.3, табл. 2.3).

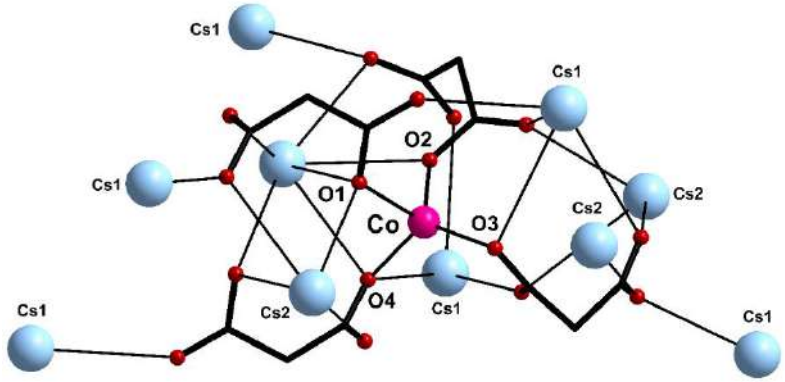
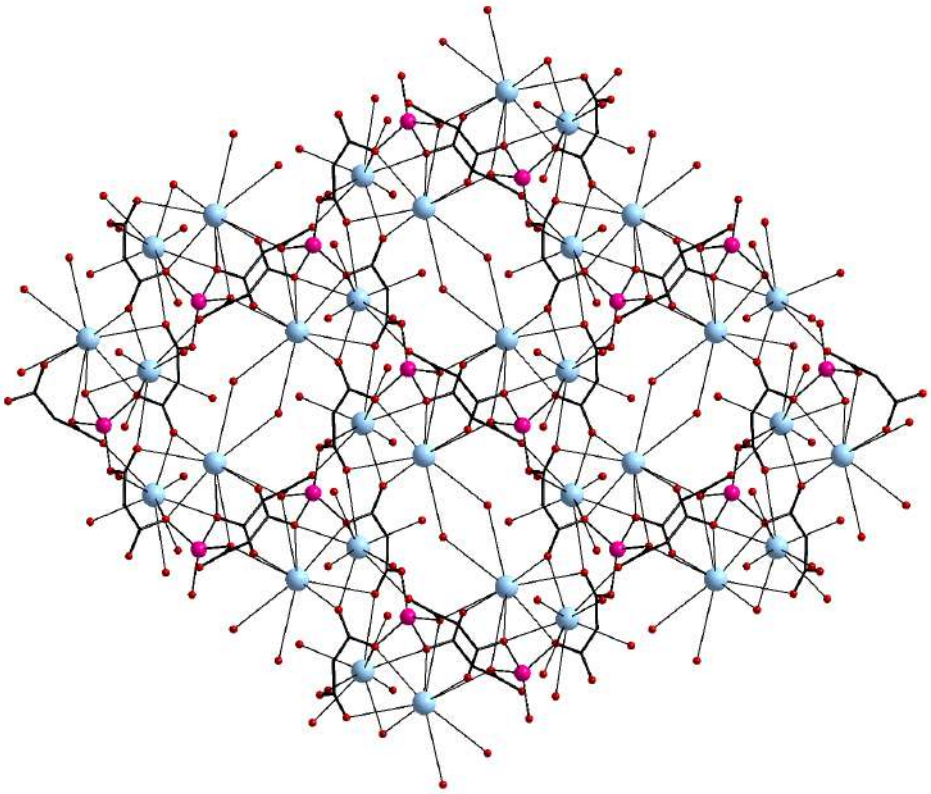


Рисунок 21.3 – Фрагмент $\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10.2**).
Атомы H и углеводородные заместители не показаны

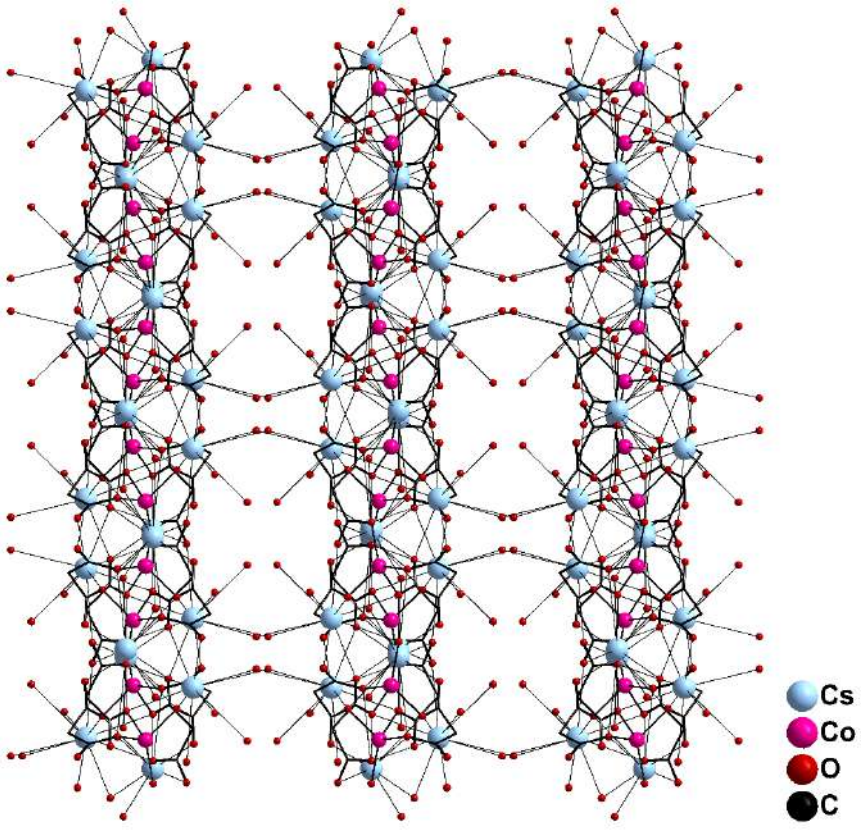
Таблица 2.3 – Основные длины связей (Å) в соединениях **9.2**–**10.2**

Комплекс		Co–O	
		Me_2mal^{2-}	H_2O
$\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ (**9.2**)	Co1	1.993(2)–2.059(2)	
	Co2	2.026(3)–2.160(3)	2.078(3)
$\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ (**10.2**)		1.977(10)–2.000(7)	

Как и в случае соединения **9.2**, атомы Co(II) связаны друг с другом через один или два мостиковых дианиона в слои с кратчайшим расстоянием Co···Co 5.25 Å. Каркасная структура формируется при связывании слоев через атомы Cs (рис. 22.3).



а



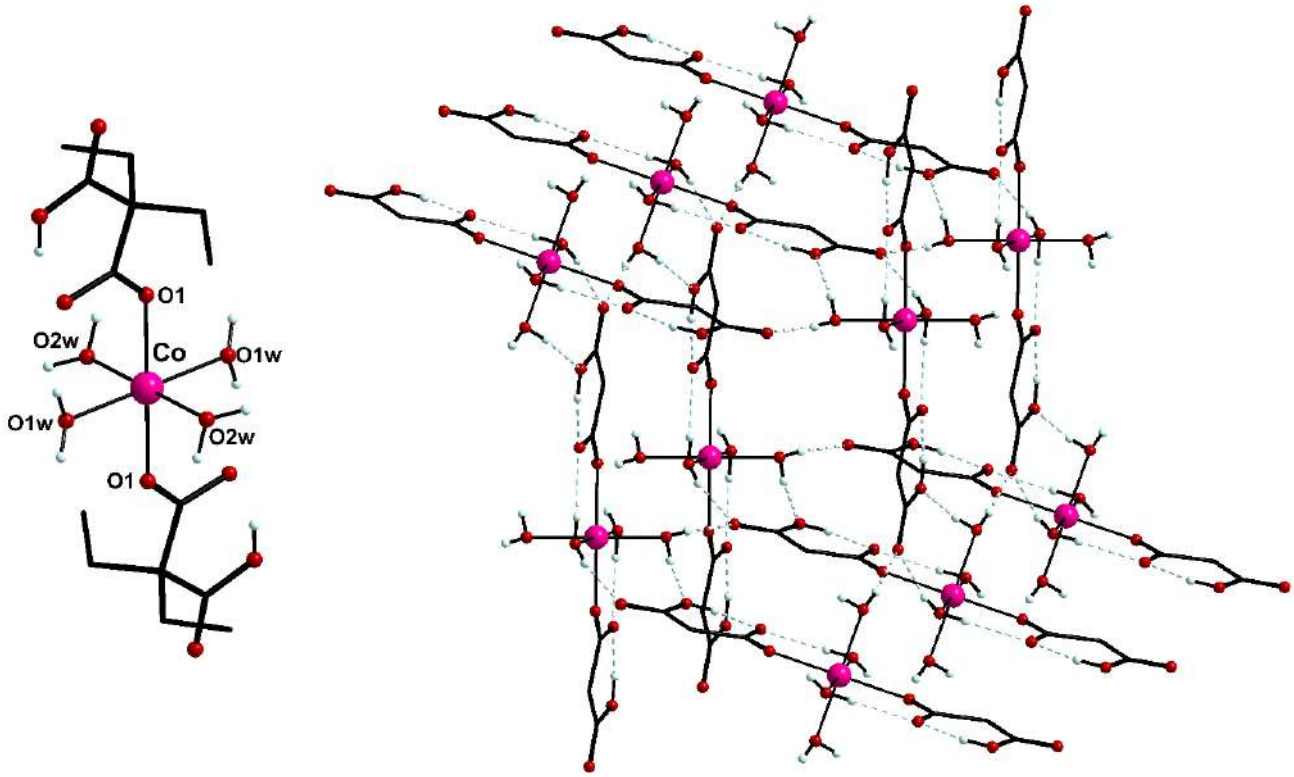
б

Рисунок 22.3 – Фрагмент слоя (*а*) и каркас **10.2** (*б*). Атомы Н, углеводородные заместители и сольватные молекулы не показаны

Методика синтеза моноядерного соединения с анионами диэтилмалоновой кислоты $[Co(HEt_2mal)_2(H_2O)_4]$ (**11.2**) была описана ранее [103]. В настоящей работе предложен новый альтернативный подход к получению данного соединения с бóльшим выходом, заключающийся в добавлении избытка кислоты к реакционной смеси. Комплекс **11.2** был синтезирован в результате взаимодействия ацетата кобальта(II) с диэтилмалонатом бария и диэтилмалоновой кислотой в эквимолярном соотношении.

Схема 7.3 – Получение соединения **11.2**

Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$). Координационная сфера атома Co(II) образована двумя анионами HEt_2mal^- в аксиальных позициях (Co–O 2.0933(10) Å) и четырьмя молекулами воды в экваториальных (Co–O 2.0681(11)–2.0697(12) Å). Форма полиэдра соответствует тетрагональной бипирамиде из-за аксиального удлинения (рис. 23.3*а*). Кристаллическая упаковка стабилизирована сетью межмолекулярных водородных связей между OH-группами молекул воды и карбоксилатными атомами кислорода (рис. 23.3*б*). Несмотря на сильные водородные связи, из-за экранирования молекул в решетке диэтильными заместителями, кратчайшее расстояние Co···Co составляет 6.42 Å.



а *б*

Рисунок 23.3 – Структура соединения [Co(HEt$_2$mal)$_2$(H$_2$O)$_4$] (**11.2**) (*а*) и его упаковка (*б*). Атомы H при атомах C и углеводородные заместители на рисунке *б* не показаны. Пунктирными линиями обозначены водородные связи

Взаимодействие нитрата кобальта(II) с диэтилмалонатом цезия в мольном соотношении 1 : 4 приводит к образованию соединения 2D-полимерного строения [Cs$_6$Co$_3$(Et$_2$mal)$_6$(H$_2$O)$_{4.5}$]$_n$ (**12.2**).

$$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 4\ Cs_2Et_2mal \xrightarrow{H_2O/DMF} [Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$$

Схема 8.3 – Получение соединения **12.2**

Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа *C2/c*), в его структуре присутствуют два неэквивалентных атома Co(II) с различным окружением. Атом Co1 координирует четыре дианиона Et$_2$mal^{2-} (Co1–O 1.970(3)–1.994(3) Å) (рис. 24.3*а*), атом Co2 – три дианиона Et$_2$mal^{2-} (Co2–O 2.005(3)–2.042(3) Å) и молекулу воды (Co2–O 2.039(3) Å) (рис. 24.3*б*), при этом форма обоих координационных полиэдров соответствует искаженной тетраэдрической (симметрия D_{2d} (Co1), C_{2v} (Co2)).

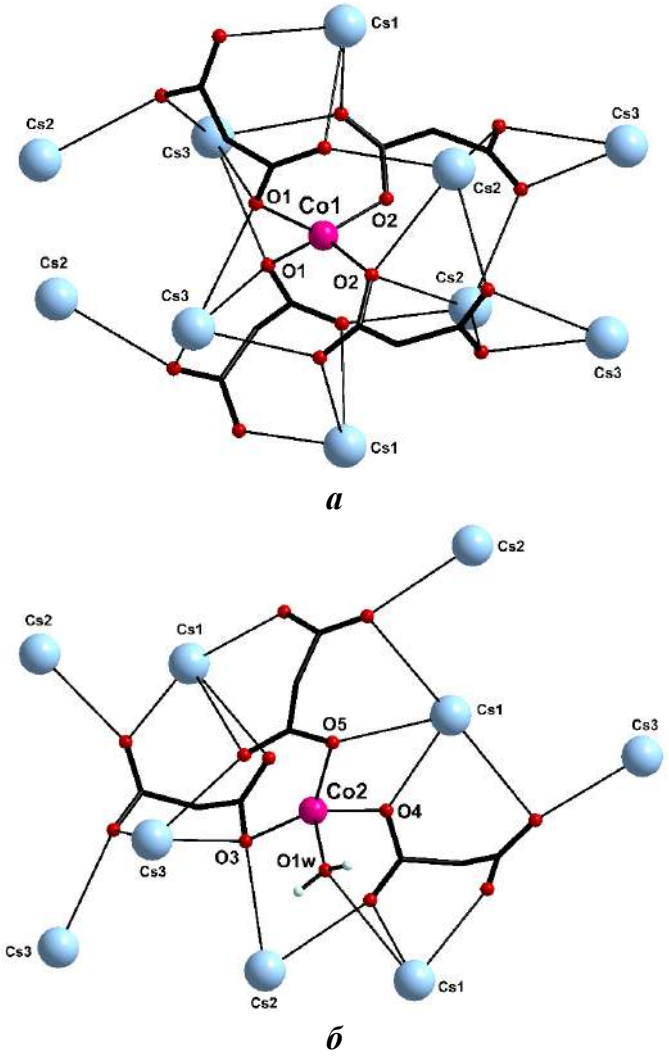
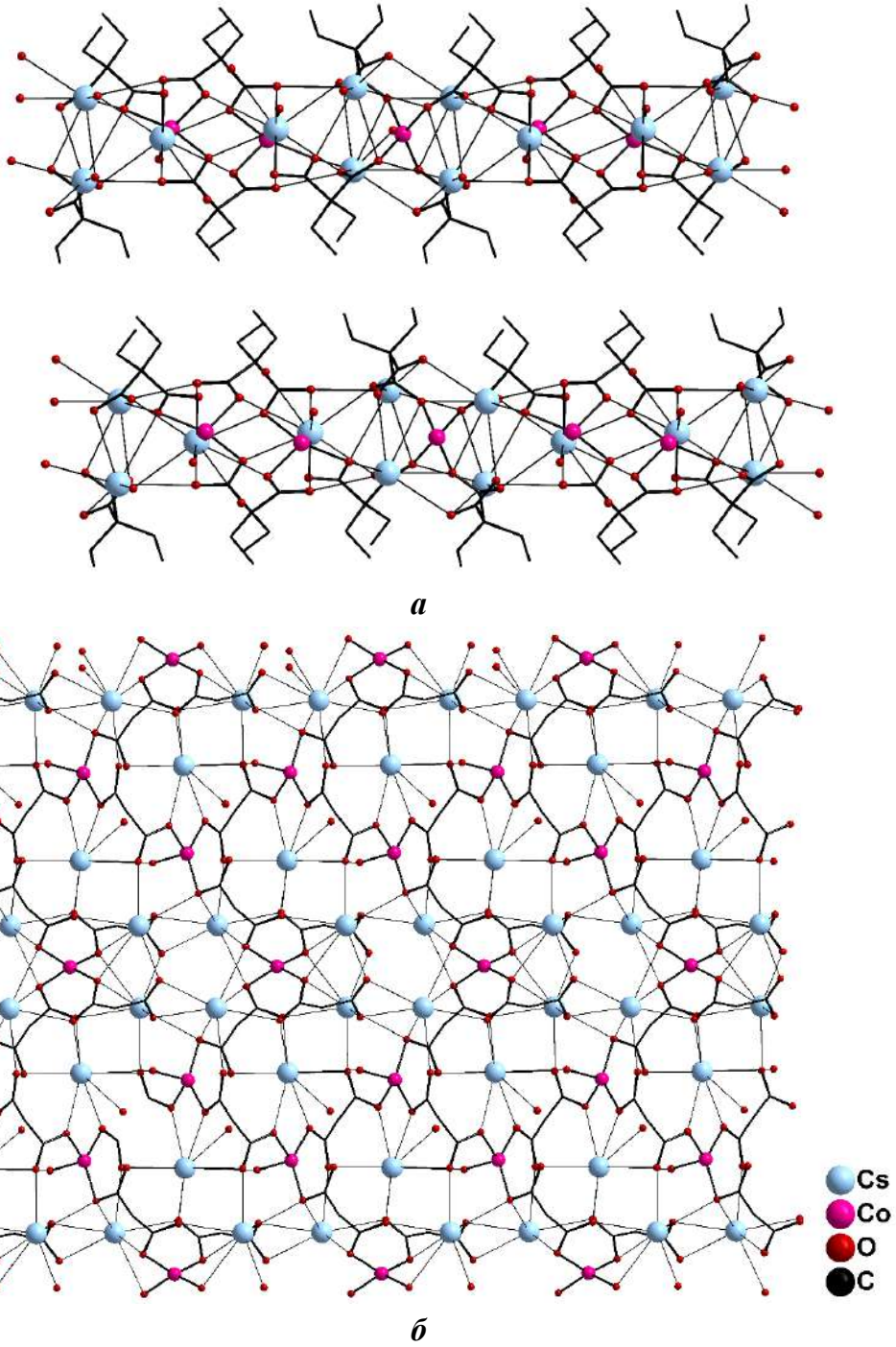


Рисунок 24.3 – Фрагменты соединения $[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$ (**12.2**). Атомы H и углеводородные заместители не показаны

Но несмотря на сходство координационных сфер с аналогичными в соединении **9.2**, формируемая кристаллическая упаковка имеет меньшую размерность, что обусловлено бóльшим ионным радиусом щелочного металла и размером заместителей в дианионах Et_2mal^{2-}. По аналогии с комплексом **9.2**, соседние атомы Co(II) в решетке связаны дианионами кислоты в слои, где кратчайшие расстояния Co1···Co1 и Co1···Co2 составляют 6.04 и 6.65 Å соответственно. Слои в структуре изолированы за счет объемных углеводородных заместителей (рис. 25.3).



а

б

Рисунок 25.3 – Фрагмент цепей (*а*) и слой соединения **12.2** (*б*). Атомы H, углеводородные заместители на рисунке *б* и сольватные молекулы не показаны

Таким образом, строение заместителя в анионах замещенных малоновых кислот является основным фактором, определяющим форму координационных полиэдров атомов Co(II). Так, анионы этилмалоновой кислоты (H_2Etmal) способны выполнять хелатно-мостиковую функцию по отношению к атомам Co(II), что приводит к образованию полиэдров с координационными числами 5 и 6. Анионы аллилмалоновой (H_2Amal) и циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2cpdc) кислот формируют исключительно

шестичленные хелатные циклы, приводя к образованию структурных мотивов $\{Co(An)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ или $\{Co(cpdc)_2\}^{4-}$ (табл. 3.3). 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 Co(II). Исключение составляет соединение $[CoNa_2(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$ (**8.2**), где четырехчленный хелатный цикл образован атомами кислорода одной карбоксилатной группы.

В соединениях полимерного строения заместитель в анионах кислот влияет также на размерность полимеров (табл. 3.3). 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 комплексах **9.2** и **10.2** обусловлено присутствием щелочного металла. В случае H_2Amal и H_2cpdc связывание бисхелатных блоков в полимерную структуру осуществляется только через гетерометалл.

Гетерометаллы, в свою очередь, отвечают за размерность соединения и плотность кристаллической решетки, но оказывают меньшее влияние на локальное координационное окружение атомов Co(II). Увеличение ионного радиуса гетерометалла способствует увеличению размерности соединения (Na^+ 1D → Ca^{2+} 2D → $Rb^+ \approx Ba^{2+}$, Cs^+ 3D), однако для ионов Cs^+ и K^+/Lu^{3+} эта тенденция нарушается из-за стерических препятствий со стороны объемных заместителей (как в случае H_2cpdc или H_2Et_2mal).

Таблица 3.3 – Обобщенная структурная характеристика соединений

№	Кислота	Катион	Формула	Размерность
1.2	H_2Etmal	–	$[Co_2(Etmal)_2(H_2O)_5]_n$	1D
2.2	H_2Amal	Ba^{2+}	$[BaCo(Amal)_2(H_2O)_3]_n$	3D
3.2	H_2cpdc	–	$[Co(cpdc)_2(H_2O)_2][Co(H_2O)_6]\cdot 2H_2O$	0D
4.2		Rb^+	$\{[Rb_6Co_3(cpdc)_6(H_2O)_{12}]\cdot 6H_2O\}_n$	3D
5.2		Cs^+	$[Cs_2Co(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$	2D
6.2		Ca^{2+}	$\{[Ca_2Co(cpdc)_3]\cdot 3H_2O\}_n$	2D
7.2		NBu_4^+, K^+, Lu^{3+}	$(NBu_4)_{0.5}[Co(cpdc)_2(H_2O)_2]_2$ $[K_{0.5}Lu(H_2O)_{10}]\cdot 4H_2O$	0D
8.2	H_2Me$_2$mal	Na^+	$[Na_2Co(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$	1D
9.2		Rb^+	$\{[Rb_8Co_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$	3D
10.2		Cs^+	$\{[Cs_2Co(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$	3D
11.2	H_2Et$_2$mal	–	$[Co(HEt_2mal)_2(H_2O)_4]$	0D
12.2		Cs^+	$[Cs_6Co_3(Et_2mal)_6(H_2O)_{4.5}]_n$	2D