

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии имени профессора В. А. Когана

На правах рукописи



ЛЕБЕДЕВ
Владимир Евгеньевич

**МОНО-ИОННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО
Co(II)**

Специальность – 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент, заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии
имени профессора В. А. Когана ЮФУ
Щербаков Игорь Николаевич

Ростов-на-Дону - 2026

Оглавление

ГЛОССАРИЙ.....	4
Введение	5
1. Литературный обзор.....	11
1.1. Природа моно-молекулярного магнетизма	11
1.2. Механизмы магнитной релаксации.....	14
1.3. Числовая характеристика формы координационного полиэдра	24
1.4. Моно-ионные магнетики на основе гексакоординированного Co(II)	27
1.4.1. Соединения с октаэдрическим и искаженно-октаэдрическим строением координационного узла	27
1.4.2. Соединения с координационным узлом переходного строения...	43
1.4.3. Соединения с тригонально-призматическим и искаженно- тригонально-призматическим строением координационного узла	48
2. Экспериментальная часть.....	61
2.1. Реактивы.....	61
2.2. Синтез соединений.....	61
2.3. Рентгеноструктурное исследование	65
2.4. Магнитометрия.....	67
2.4.1. Магнитные свойства в постоянном магнитном поле.....	67
2.4.2. Магнитные свойства в переменном магнитном поле	68
2.5. Методика квантово-химических расчетов	68
3. Обсуждение результатов.....	70
3.1. Корреляция аксиального параметра магнитной анизотропии и формы координационного полиэдра	70
3.2. Комплексные соединения Co(II) на основе L^I и L^{II}	79
3.2.1. Синтез комплексных соединений на основе L^I и L^{II}	81
3.2.2. Строение комплексов на основе L^I и L^{II}	84

3.2.3. Магнитные свойства I-III в постоянном магнитном поле	91
3.2.4. Магнитные свойства в переменном магнитном поле	96
3.2.5. Теоретическое моделирование	103
3.3. Комплексное соединение Co(II) на основе L ^{III}	107
3.3.1. Синтез комплексного соединения на основе L ^{III}	108
3.3.2. Строение комплекса на основе L ^{III}	109
3.3.3. Магнитные свойства в постоянном магнитном поле	112
3.3.4. Магнитные свойства в переменном магнитном поле	113
3.3.5. Теоретическое моделирование	114
4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	118
5. Список литературы	119
6. ПРИЛОЖЕНИЕ 1	135
7. ПРИЛОЖЕНИЕ 2	147

ГЛОССАРИЙ

- AILFT – *ab initio* ligand field theory – теория лигандного поля
- CASSCF – complete active space self-consistent field – метод многоконфигурационного самосогласованного поля с полным активным пространством
- CSD – Cambridge structural database - Кембриджская база структурных данных
- CShM – continuous shape measure – непрерывная мера формы
- CSM – continuous symmetry measure – непрерывная мера симметрии
- DFT – density functional theory – теория функционала плотности
- NEVPT2 – second-order n-electron valence state perturbation theory – теория возмущений второго порядка N-электронных валентных состояний
- OC6 – мера отклонения от идеального октаэдра
- QDPT – quasi-degenerate perturbation theory – квази-вырожденная теория возмущений
- RSS – residual sum of squares – остаточная сумма квадратов
- SIM – single-ion magnet – моно-ионный магнетик
- SMM – single molecule magnet – мономолекулярный магнетик
- SOC – spin-orbital coupling – спин-орбитальное взаимодействие
- SOCI – second-order configuration interaction – конфигурационное взаимодействие второго порядка
- SO-SI – Spin-Orbit State Interaction – взаимодействие спин-орбитальных состояний
- TPR6 – мера отклонения от идеальной тригональной призмы
- ZFS – zero-field splitting – расщепление в нулевом поле
- KTH – квантовое туннелирование намагниченности
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ТА-KTH – термически активированное KTH
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность темы исследования. Одной из наиболее актуальных технологических задач, решаемых современной наукой, является увеличение плотности записи и объема хранения данных. Информация в современных записывающих устройствах, хранится в виде бинарного кода, то есть комбинации 1 и 0, которые представляют собой один бит. Эти устройства основаны на ферро- и ферритмагнитных материалах, в которых магнитные свойства возникают на уровне доменов. Чем меньше будет размер домена, отвечающего 1 или 0, тем больше информации будет возможным записать на такое устройство. Соответственно при уменьшении размера доменов, увеличивается плотность хранения информации. Однако существует нижний предел подобной дискретизации, обусловленный явлением суперпарамагнетизма [1], за которым становится уже невозможным сколько-нибудь длительное хранение информации вследствие утраты способности к реализации остаточной намагниченности. Для классических магнитных материалов этот предел составляет порядка нескольких десятков нанометров и очевидно, что дальше уменьшать размер доменов не представляется возможным. Однако в 90-е годы двадцатого столетия было открыто явление мономолекулярного магнетизма [2], при котором магнитные свойства возникают не на доменном уровне как в классических магнитных материалах, а на молекулярном, что потенциально в сотни раз увеличивает плотность записываемой информации. Соединения проявляющие такие свойства относят к классу мономолекулярных магнетиков (SMM, Single-molecule magnets).

Целью исследования является поиск и изучение наиболее перспективных систем проявляющих свойства мономолекулярных магнетиков.

Задачи исследования:

- Выявление факторов, влияющих на аксиальный параметр магнитной анизотропии в комплексах Co(II).
- Установление магнето-структурных корреляций между строением координационного полиэдра и параметром магнитной анизотропии
- Молекулярный дизайн комплексных соединений Co(II) с большими значениями энергии расщепления в нулевом поле для их использования в качестве мономолекулярных магнетиков.
- Установление магнето-структурных корреляций между природой аксиальных лигандов, и механизмами магнитной релаксации для комплексов Co(II) на основе гетарилгидразонов.
- Определение влияния ферроценового фрагмента на строение координационного узла, а также на величину и знак параметра магнитной анизотропии в комплексе на основе Co(II).

Научная новизна работы

Новизна исследования заключается в установлении количественной зависимости аксиального параметра магнитной анизотропии от численной характеристики формы координационного полиэдра.

Синтезированы новые комплексные соединения Co(II), проявляющие свойства индуцированных полем моно-ионных магнетиков. Строение комплексов установлено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Обнаружена магнитная анизотропия в комплексах кобальта(II) на основе гетарилгидразонов и установлена ее природа.

Для интерпретации данных магнетохимического исследования координационных соединений проведены квантово-химические расчеты параметров магнитной анизотропии с использованием метода CASSCF в приближении многодетерминантной волновой функции с учетом теории возмущений второго порядка. Совместное использование экспериментальных и

теоретических методов позволило однозначно установить основные факторы, влияющие на характер магнитного поведения в исследуемых металл-хелатах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическую значимость диссертационного исследования имеют сформулированные в работе магнито-структурные корреляции для исследованных систематических рядов соединений. Они способствуют более глубокому пониманию закономерностей, определяющих взаимосвязь структурных и электронных особенностей строения металл-хелатов с их магнитными свойствами, что вносит фундаментальный вклад в развитие магнетохимии координационных соединений. Магнито-структурные корреляции получены сочетанием экспериментальных данных с результатами высокоуровневого квантово-химического моделирования.

В практическом плане выявление магнито-структурных корреляций способствует получению металл-хелатов, проявляющих заданные магнитные свойства и служащие основой для получения материалов, которые могут быть использованы в современных устройствах записи, хранения и обработки информации. Разработанные методы получения и выделения соединений могут быть использованы в практике научных исследований для получения новых функциональных соединений данных классов.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза новых координационных соединений кобальта(II) с производными 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина, 2-гидразинохинолина, диацетилферроцена;
2. Результаты физико-химического исследования строения соединений методами ^1H ЯМР, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа;
3. Данные о кристаллических структурах четырех соединений;
4. Результаты исследования магнитных свойств координационных соединений кобальта(II) на основе 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина, 2-

гидразинохинолина и диацетилферроцена в постоянном (в интервале температур 2 К – 100 К) и переменном магнитном поле;

5. Зависимость величины и знака параметра аксиальной магнитной анизотропии от параметров CShM, таких как TPR6 и OC6.

6. Результаты квантово-химических расчетов методом CASSCF/NEVPT2 параметров магнитной анизотропии комплексов, кобальта(II), и сопоставление с экспериментальными данными;

7. Результаты исследования электронных и геометрических факторов, влияющих на механизмы магнитной релаксации в синтезированных металл-хелатах.

8. Выводы о влиянии ферроценового фрагмента на величину и знак аксиального параметра магнитной анизотропии.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, разработаны методы получения координационных соединений и осуществлен синтез исходных веществ (2-гидразино-4,6-диметилпиримидина, 2-гидразинхинолина), гетарилгидразонов 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина и диацетила, 1,1'-диацетилферроцендигидразона и 2-пиридинкарбоксальдегида, а также комплексов на их основе. Для установления строения полученных соединений автор осуществил подбор условий для выращивания монокристаллов комплексов. Диссертант принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, в обработке и интерпретации результатов физико-химических исследований соединений, занимался квантово-химическим моделированием строения и магнитных свойств комплексов. Совместно с научным руководителем и соавторами проводилась подготовка статей и тезисов докладов к публикации. Рентгеноструктурные исследования выполнены в ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН к.ф.-м.н. ведущим научным сотрудником Ткачевым В. В., магнетохимические измерения выполнены в ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН к.х.н., ведущим научным

сотрудником Корчагиным Д. В., д.ф.-м.н., главным научным сотрудником Моргуновым Р. Б.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались на международных и российских конференциях: XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2020, г. Туапсе), VI Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы» (2021, г. Ростов-на-Дону), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2021, г. Туапсе).

Публикации

Результаты работы представлены в пяти статьях в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Опубликовано тезисы девяти докладов на всероссийских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования

Высокую достоверность исследования подтверждает применение адекватных и современных методов физико-химического исследования, высокоуровневых методов квантово-химического моделирования, согласованность их результатов, корреляция с литературными и теоретическими данными, а также апробация результатов в рамках всероссийских и международных научных конференций и наличие публикаций в международных и российских рецензируемых научных журналах. Строение четырех соединений установлено методом РСА.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационное исследование отвечает требованиям паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим критериям: 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».

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 78 рисунков и 18 таблиц. Работа состоит из введения, анализа литературных данных (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (132 наименования) и приложений на 15 страницах, в которых приведены дополнительные данные по диссертационной работе.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении Южный федеральный университет (ЮФУ) на кафедре физической и коллоидной химии имени профессора В. А. Когана химического факультета. Исследование было поддержано Стипендией в области физической химии имени В. А. Когана (2020 г.).

1. Литературный обзор

1.1. Природа моно-молекулярного магнетизма

Магнитные материалы занимают важное место в нашей повседневной жизни, от технологий хранения информации до устройств связи и медицинского оборудования. Традиционно спрос на эти материалы удовлетворялся за счет редкоземельных интерметаллидов, таких как SmCo_5 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые являются одними из самых мощных магнитов, известных на сегодняшний день. Однако растущее стремление к миниатюризации технологий в сочетании с нестабильностью рынков лантаноидов потребовало изучения новых подходов к разработке более компактных и дешевых альтернатив. Одним из возможных методов достижения этой цели является использование молекулярного подхода к разработке магнитных материалов - «bottom-up». Мономолекулярные магнетики (SMMs – Single-molecule magnets) — это соединения, в которых медленная релаксация намагниченности возникает на уровне одной молекулы. Когда комплекс проявляет такое поведение, но содержит только один ион металла, его относят к подклассу моно-ионных магнетиков (SIMs – Single-ion magnets). SMMs обладают свойствами, которые характерны для объемных магнитных материалов: они могут намагничиваться под действием приложенного магнитного поля и способны сохранять свою намагниченность в течение определенного периода времени при определенной температуре после снятия магнитного поля. Основным и наиболее важным отличием SMM от классических магнитных материалов является то, что в случае SMM магнитные свойства возникают на уровне одной молекулы, тогда как в классических магнитных материалах эти же свойства возникают на уровне доменов.

Медленная релаксация намагниченности, является самым интересным аспектом SMM, поскольку ее наличие подразумевает, то, что при определенных условиях эти системы могут быть пригодны для хранения информации высокой плотности. Процессы намагничивания и релаксации в моно-молекулярных магнетиках [3], можно описать на примере «двухъямной» диаграммы [4], которая

представлена на рисунке 1, где состояния с проекцией спина $\pm S$ расположены по разные стороны потенциального барьера и в отсутствии внешнего магнитного поля заселены равномерно. При помещении молекулы во внешнее постоянное магнитное поле, которое приложено параллельно оси намагничивания, энергия состояний с проекцией спина $M_S = -S$ будет понижаться, а энергия состояний с проекцией спина $M_S = +S$ повышаться. Когда намагниченность системы достигает своего насыщения, заселенными остаются только состояния с проекцией спина $-S$. После снятия внешнего магнитного поля заселенности уровней с $M_S = \pm S$ выравниваются не сразу, так как прямой переход между этими состояниями запрещен квантово-механическими правилами отбора, в связи с чем возникает энергетический барьер U . Вследствие этого системе необходимо будет сделать ряд шагов, чтобы вернуться в равновесное состояние, изображенных на рисунке 1, а это приводит к тому, что молекула сохраняет намагниченность подобно постоянному магниту. Таким образом, чем больше барьер перемагничивания U , тем больше времени потребуется системе, чтобы вернуться к начальному равновесному состоянию, соответственно тем больше будет время релаксации. Поэтому барьер U является наиболее важным и определяющим фактором для наблюдения эффекта мономолекулярного магнетизма.

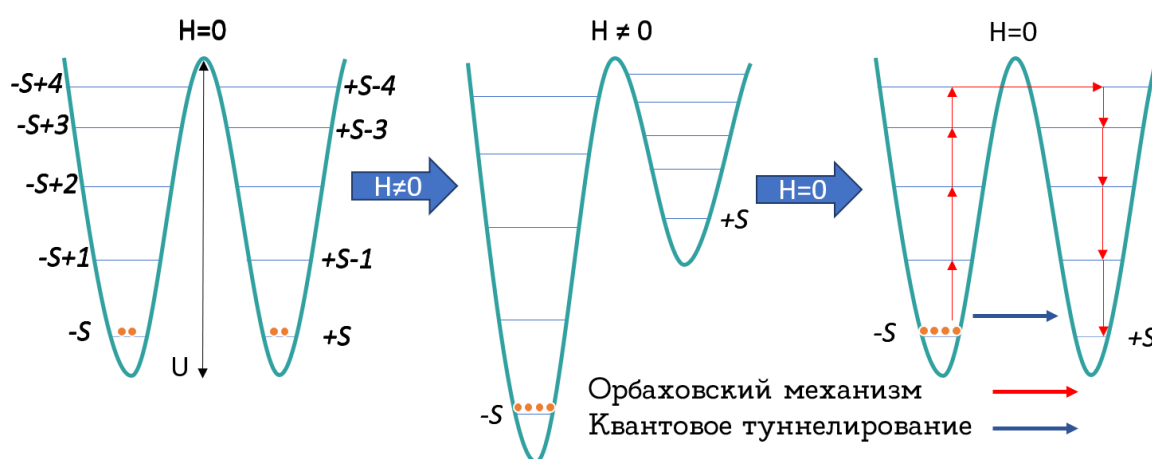


Рисунок 1 – Намагничивание и магнитная релаксация

Магнитное поведение моно-молекулярных магнетиков определяется параметрами расщепления в нулевом поле (ZFS – zero-field splitting) D и E [5], в соответствии с гамильтонианом:

$$\hat{H} = DS_Z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

где D и E это соответственно аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле, которые отражают тип симметрии парамагнитного центра. В случае кубической симметрии оба параметра D и E равняются нулю, в то время как в случае аксиальной симметрии только параметр E равен нулю. Знак параметра D является основополагающим, так как он определяет тип магнитной анизотропии. Положительный знак параметра D (анизотропия легкой плоскости намагничивания) означает, что состояния с наименьшей проекцией спина являются самыми низкими по энергии и в этом случае, орбаховский механизм релаксации намагниченности наблюдаться не будет (рисунок 2).



Рисунок 2 - Механизм магнитной релаксации при $D > 0$ и $D < 0$ на примере системы с $S = 3/2$

Реализуемая, для ряда комплексов гексакоординированного Co(II) с положительным значением параметра D, медленная релаксация намагниченности, как было показано в 2012 году Вальехо с сотр. [28], связана с реализацией иных релаксационных механизмов. Это явление коротко будет рассмотрено в главе 1.2. .

Отрицательное значение параметра D (анизотропия легкой оси намагничивания) означает, что $M_s = \pm S$ состояния с наибольшей проекцией спина, будут самыми устойчивыми. Условие $D < 0$ является фундаментальным для моно-

молекулярных магнитов, поскольку именно в этом случае возникает барьер перемагничивания.

Известно, что величина барьера связана с параметром магнитной анизотропии и полным спином системы уравнением:

$$U = |D|S^2 \quad (2)$$

$$U = |D|\left(S^2 - \frac{1}{4}\right) \quad (3)$$

где S обозначает спиновый момент основного состояния молекулы: (2) - для систем с четным числом неспаренных электронов, (3) - для систем с нечетным числом. Очевидно, что в соответствии с данными уравнениями для создания эффективного мономолекулярного магнетика необходимы высокие значения D и S , но важно отметить, что попытки повысить S через повышение ядерности системы приводят к уменьшению D [6, 7]. Зачастую это связано с тем, что локальная ось анизотропии для отдельно взятого иона в полиядерном комплексе не сонаправлена с осью другого иона в этом же комплексе, что приводит к снижению общей анизотропии [8, 9].

Таким образом, для того чтобы контролировать магнитные свойства мономолекулярных магнетиков, необходимо учитывать множество аспектов состава и структуры комплексов [10], так как они напрямую влияют и на параметры магнитной анизотропии (D и E) и на полный спин основного состояния системы (S).

1.2. Механизмы магнитной релаксации

Механизмы релаксации разнообразны, сложны и чрезвычайно чувствительны к многочисленным факторам, таким как температура, напряженность магнитного поля, наличие сверхтонких (взаимодействия между электронными и ядерными спинами) и межмолекулярных взаимодействий. Наиболее распространенными процессами релаксации, действующими в мономолекулярных магнетиках, являются те, которые происходят за счет спин-фононного взаимодействия (процессы Орбаха, комбинационного рассеяния и

прямые процессы), или те, которые обусловлены квантовыми эффектами (квантовое туннелирование намагниченности (КТН), и термически активированное КТН (ТА-КТН) [11, 12, 13]. Для объяснения релаксационных процессов, мономолекулярные магнетики можно представить как системы, состоящие из двух подсистем: спиновой и решеточной (фононы). Спиновая подсистема и фононы взаимодействуют между собой и за счет данных взаимодействий происходит релаксация намагниченности (рисунок 3).

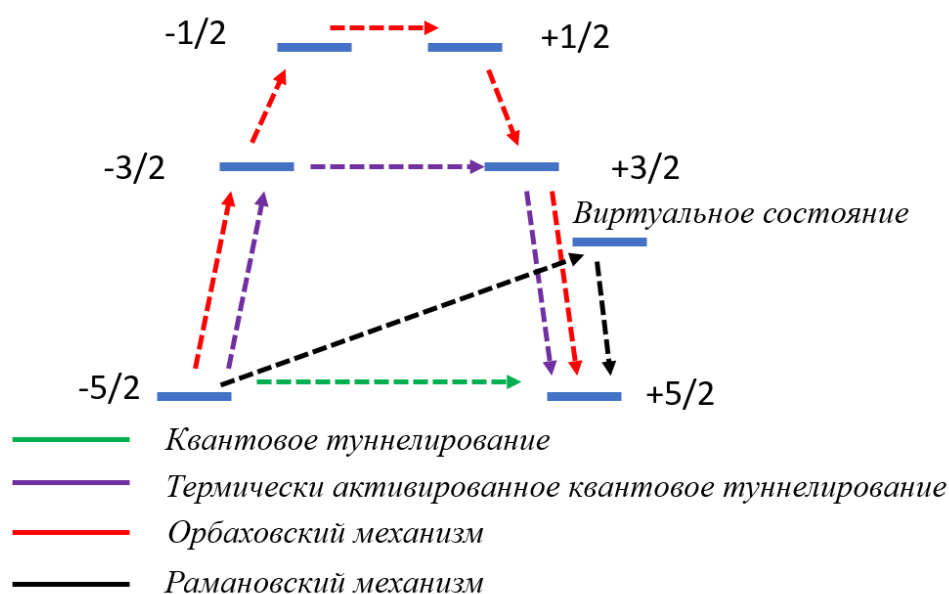


Рисунок 3 – Механизмы магнитной релаксации

Релаксация по механизму Орбаха протекает путем поглощения серии фононов спиновой системой (в состоянии с $M_S = -S$) с последовательным возбуждением до состояния с $M_S = 0$ и возвратом в основное состояние ($M_S = +S$) с испусканием фононов такой же энергии. Уровень с $M_S = 0$ обладает наибольшей энергией и является эффективным переходным состоянием для процесса Орбаха (рисунок 4) [14]. Для осуществления такого процесса должны быть доступны фононы с энергией, соответствующей энергии возбуждения в переходное состояние.

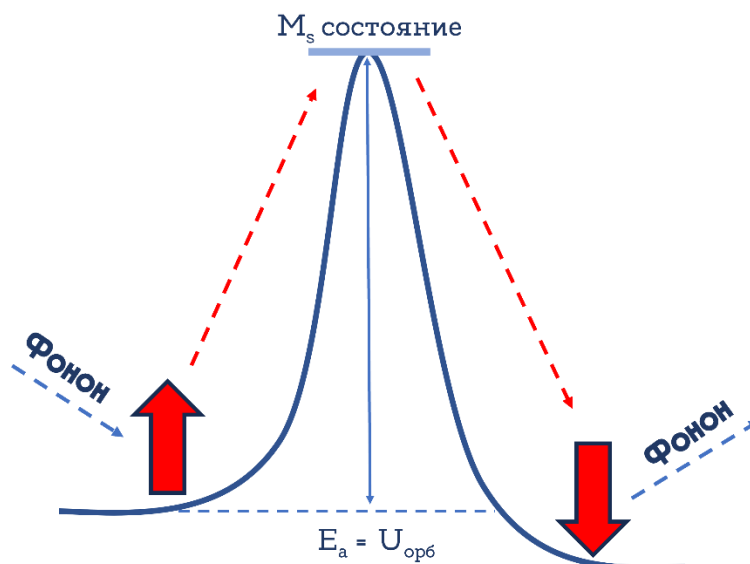


Рисунок 4 – Орбаховский механизм магнитной релаксации

Для молекул с полным спином $S = 1/2$ релаксация намагниченности по механизму Орбаха невозможна, поскольку в этом случае существует только два состояния с различными m_S ($m_S = \pm 1/2$) и, следовательно, нет разделяющего их переходного состояния. Время релаксации для орбаховского механизма описывается формулой:

$$\frac{1}{\tau} = \tau_0 e^{\left(\frac{U_{orb}}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

Это уравнение соответствует закону Аррениуса, где $1/\tau$ - константа скорости релаксации, τ_0 - предэкспоненциальный множитель (также обозначается как A_{orb}). Величина τ_0 определяется несколькими факторами: она уменьшается с увеличением доступности фононов и, как правило, увеличивается с увеличением барьера перемагничивания [15]. Зачастую, τ_0 оценивают из экспериментальных данных. Величина τ_0 обычно составляет от 10^{-2} до 10^{-10} с^{-1} [15,16]. Параметр U_{orb} представляет собой барьер перемагничивания (аналогичен аррениусовской энергии активации).

Прямой процесс — это процесс, для которого не характерна энергия активации. В этом процессе переход от начальной ориентации спина к конечной происходит при поглощении/испускании фонона решетки с энергией точно равной разнице между энергиями спиновых состояний (рисунок 5) [17,18].

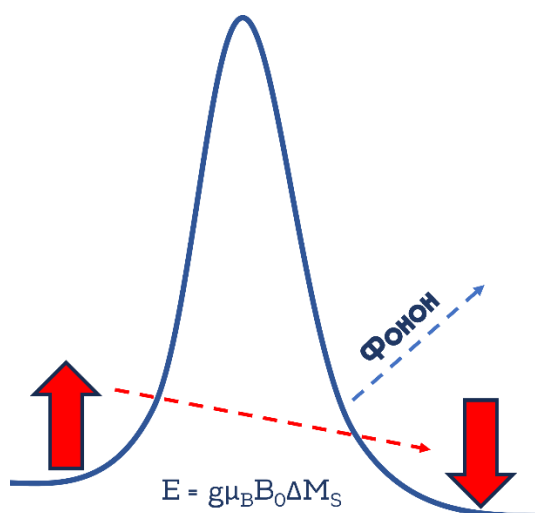


Рисунок 5 - Прямой механизм магнитной релаксации

Прямой процесс аналогичен испусканию фотона в фосфоресценции. Релаксация от возбужденного триплета к основному синглету происходит без энергии активации и сопровождается испусканием фотона. Однако, в отличие от излучения люминофора, которое включает в себя изменение числа неспаренных электронов, прямой релаксационный процесс представляет собой просто изменение ориентации спинового момента молекулы. Время релаксации для прямого процесса имеет характерную зависимость от напряженности магнитного поля и температуры:

$$\frac{1}{\tau} = A_{dir} B^4 T \quad (5)$$

где B – напряженность приложенного магнитного поля, T - температура.

Множитель A_{dir} связан со многими особенностями окружения релаксирующей молекулы, в частности с количеством доступных фононов, которые соответствуют разности энергий ΔE состояний с начальной/конечной ориентацией спина и скорости распространения фонона в кристаллической решетке [19,20]. Подобно τ_0 , A_{dir} обычно рассматривается как коэффициент, характеризующий вклад этого процесса в релаксацию намагниченности при заданном поле и температуре. Для прямого процесса характерны линейная зависимость скорости релаксации от температуры и степенная зависимость от

напряженности поля. Прямой процесс обычно доминирует при низких температурах (около 10 К), когда доступные фононы имеют малую энергию [21].

Рамановский механизм магнитной релаксации протекает, когда спиновая система одновременно поглощает и испускает фононы различной энергии. Это действие принципиально отличается от прямого процесса, в котором участвует только один фонон, или процесса Орбаха, который включает последовательное поглощение нескольких фононов с последующим их испусканием. Разница в энергиях между двумя фононами рамановского процесса должна соответствовать разнице в энергии между состояниями с начальной и конечной ориентацией спина системы. Тот факт, что эти фононы обладают определенными энергиями, предполагает, что происходит поглощение в четко определенном промежуточном состоянии и из него. Однако для рамановского процесса это «состояние» является суперпозицией колебаний решетки и на самом деле не существует, и его обычно называют «виртуальным состоянием» (рисунок 6) [15,17,22].

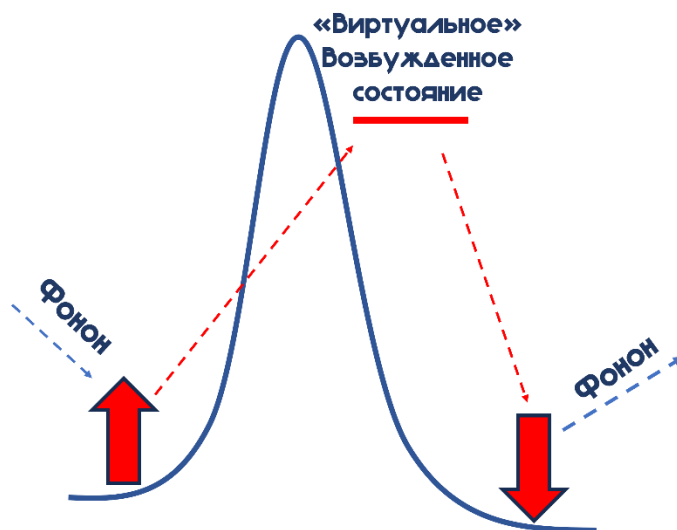


Рисунок 6 – Рамановский механизм магнитной релаксации

Время релаксации в рамановском процессе описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\tau} = A_{Ram} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n J_8 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (6)$$

где T - температура, θ_D - температура Дебая, n - показатель степени, зависящий от природы релаксирующей системы. A_{Ram} — это экспериментально определенный множитель, такой как A_{dir} и τ_0 [19], подобно этим коэффициентам, он также описывает вклад комбинационного рассеяния в суммарную скорость релаксации; J_8 – интеграл переноса.

$$J_8\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^8 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7)$$

Интеграл переноса описывает распределение энергии фононов в кристаллической решетке [23]. Качественно интеграл переноса и температура Дебая (θ_D) показывают, что среда с широким распределением доступных колебаний решетки будет лучше способствовать одновременному процессу поглощения/испускания, который управляет рамановским процессом. Время релаксации, определяемое рамановским процессом имеет характерную температурную зависимость. Теоретически, скорость релаксации должна увеличиваться как T^9 ($n = 9$) для соединений с полуцелочисленным спиновым состоянием и T^7 ($n = 7$) для целочисленного спинового состояния. Однако на практике часто одновременно реализуются несколько релаксационных процессов, и, таким образом, кажущийся показатель степени, полученный аппроксимацией экспериментальных данных, является нецелочисленным значением и может уменьшаться до диапазона от $n = 2$ до 3 [24]. Рамановский механизм обычно реализуется при тех температурах, когда решетка не имеет доступных фононов достаточной энергии для переориентации спина и система переходит в фактическое переходное состояние для процесса релаксации.

Квантовое туннелирование намагниченности. Все ранее описанные релаксационные механизмы протекают с поглощением/испусканием энергии посредством взаимодействия с фононной подсистемой. Однако есть два процесса, которые обходят это требование, «прокладывая туннель» прямо через активационный барьер. Именно по этой причине эти процессы называются процессами квантового туннелирования намагниченности (КТН) (рисунок 7) [25].

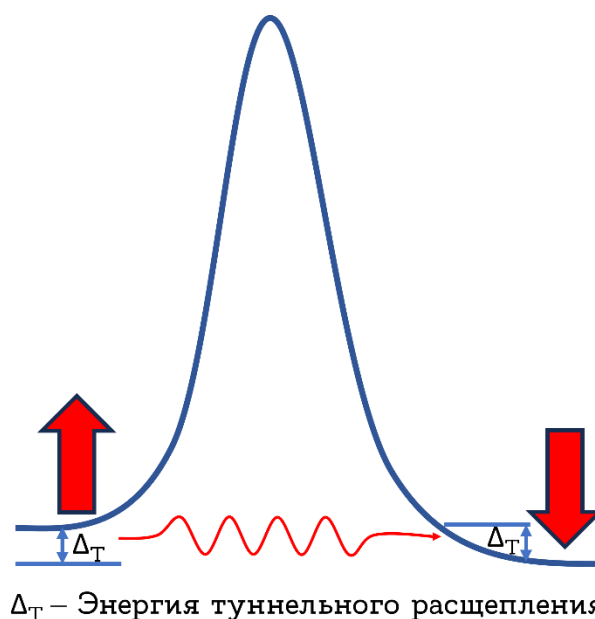


Рисунок 7 – Квантовое туннелирование намагниченности

Существует два процесса, основанных на КТН. Один из них возникает непосредственно между состояниями с начальной и конечной ориентацией спина, без какого-либо возбуждения, и называется КТН «основного состояния». Этот тип квантового туннелирования работает, если существует магнитное взаимодействие между волновыми функциями состояний с начальной и конечной ориентацией спинового момента, которое «открывает» в барьере энергетическую щель (Δ_T , рисунок 7). Точно так же, как электрон туннелирует, поскольку его пространственная волновая функция может существовать по обе стороны непроницаемого барьера, спиновая волновая функция системы может существовать по обе стороны активационного барьера для переориентации. Оптимальные условия для КТН складываются в нулевом приложенном магнитном поле, поскольку вероятность КТН сильно зависит от разницы энергий состояний с противоположной ориентацией проекции спинового момента, достигая максимума в случае равенства их энергий. Время релаксации, как правило, не зависит от температуры, поскольку механизм туннелирования не требует поглощения фононов для преодоления барьера. Зачастую туннелирование доминирует только

при самых низких температурах, когда доступным фононам не хватает энергии, достаточной для осуществления любого из прочих рассмотренных процессов.

Термически активированное КТН. Этот механизм включает в себя первоначальное возбуждение (через фонон) из состояния с начальной ориентацией спина на более высокий энергетический уровень M_5 . Для процесса с термической активацией этот уровень ниже самого высокого энергетического уровня M_s (рисунок 8).

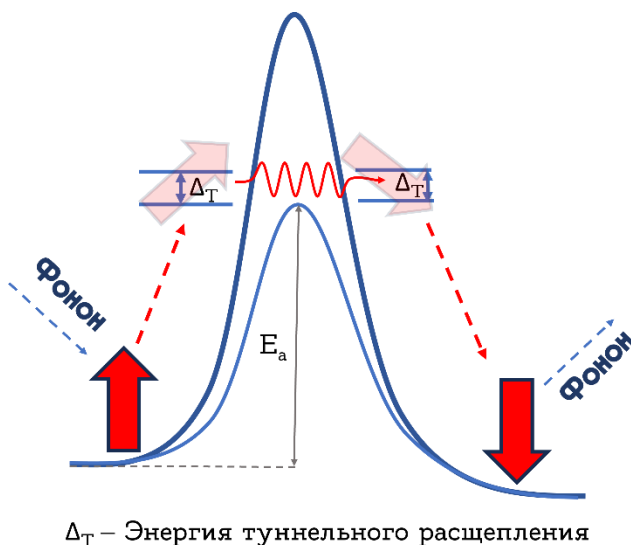


Рисунок 8 – Термически активированное КТН

После возбуждения система туннелирует через барьер на другой уровень M_s , с которого она переходит к равновесному состоянию, испуская фонон(ы). Термически активированное КТН (ТА-КТН) напоминает процесс Орбаха из-за поглощения и испускания фононов, следовательно ТА-КТН можно представить как комбинацию Орбаховского механизма и КТН.

Большая чувствительность туннельных процессов к изменениям молекулярной симметрии является одной из главных причин, лежащих в основе стремления химиков-синтетиков контролировать координационное число, геометрию и, следовательно, молекулярную симметрию мономолекулярных магнетиков или моно-ионных магнетиков. В дополнение к перечисленному, а также использованию магнитного разбавления одним из общепринятых подходов к минимизации квантового туннелирования является использование крамерсовых

[26] ионов (ионы с нечетным количеством электронов, например Co(II)), для которых $\pm M_s$ состояния вырождены и, следовательно, в строго нулевом поле квантовое туннелирование формально запрещено [27].

Магнитная релаксация в соединениях Co(II) с положительными значениями параметра магнитной анизотропии

Важно отметить, что медленная релаксация намагниченности наблюдается и в гексакоординированных комплексах Co(II) с положительным значением параметра магнитной анизотропии D. Первым таким соединением, с положительным значением аксиального параметра магнитной анизотропии, в котором наблюдали медленную релаксацию намагниченности, является комплекс **43** на основе гексакоординированного Co(II), изображенный на рисунке 9[28].

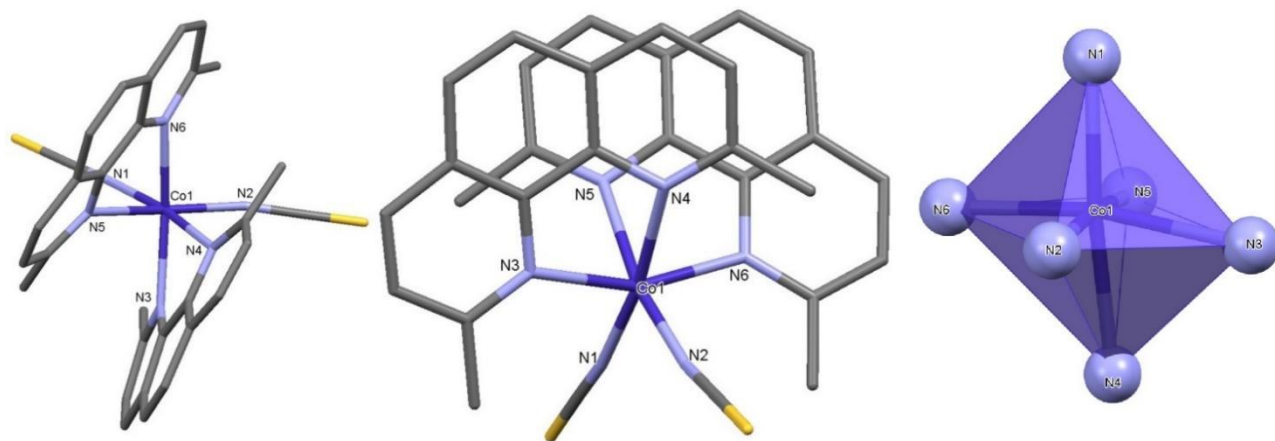


Рисунок 9 – Структура и координационный полиэдр соединения *cis*-
[Co(dmphen)₂(NCS)₂]·0,25EtOH

Вальехо с сотр. обнаружили что комплекс **43** ведет себя как моно-ионный магнетик, то есть проявляет медленную релаксацию намагниченности. Это можно наблюдать на графиках зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от температуры (рисунок 10).

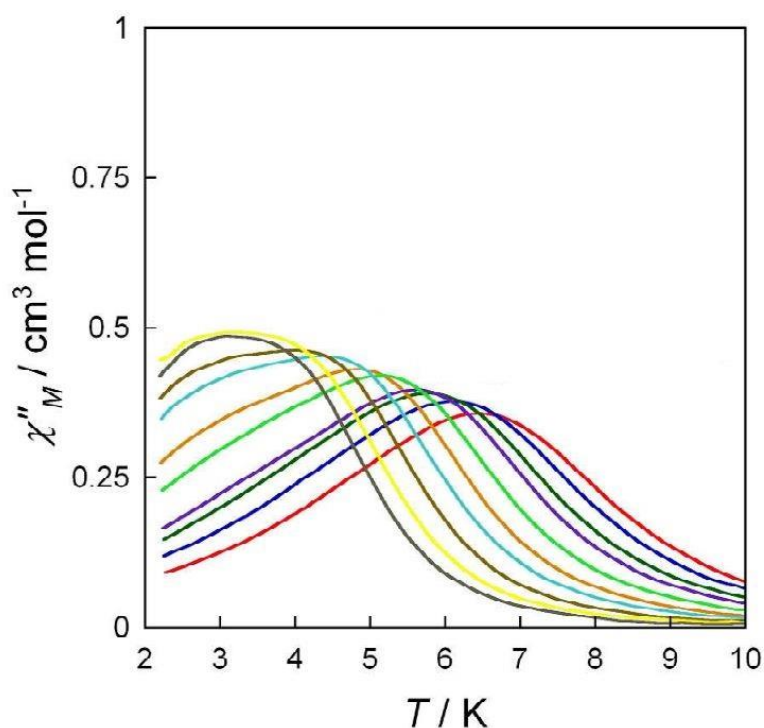


Рисунок 10 – Температурная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости в статическом поле 2,5 кГ и переменном 4 кГ в интервале частот 0,1 (серая кривая) – 10 (красная кривая) кГц.

Строение координационной сферы двухвалентного кобальта, приводит к высоким и положительным значениям параметра магнитной анизотропии ($D = +98,0 \text{ cm}^{-1}$) и малой ромбичности ($E = +8,4 \text{ cm}^{-1}$). В оригинальной работе, авторы объясняют наличие медленной релаксации намагниченности в этом комплексе энергетическим барьером, обусловленным поперечной анизотропией, которая связана с ромбическим параметром E .

Однако, Сильвия Гомес-Кока с сотр. опубликовали работу о природе медленной магнитной релаксации в комплексах крамерсовых ионов с неаксиальной магнитной анизотропией [26]. В этой работе делаются выводы о том, что медленная спин-решеточная релаксация в комплексах на основе Co(II) с магнитной анизотропией типа легкой плоскости намагничивания является совокупностью двух факторов:

- наличие очень сильной магнитной анизотропии, которая, независимо от ее знака, приводит к тому, что Крамерсовый дублет основного

состояния отделен от первого возбужденного состояния зазором, большим, чем типичные энергии акустических фононов.

- формальной невозможностью прямых фонон-индуцированных переходов между компонентами основного крамерсового дублета, а также процессов квантового туннелирования между этими состояниями согласно правилу запрета Ван Флека [13].

1.3. Числовая характеристика формы координационного полиэдра

Важным фактором, влияющим на параметр магнитной анизотропии, а также механизмы магнитной релаксации моно-молекулярных магнетиков является строение координационной сферы атома металла. Известно, что свойства координационных соединений d-металлов, в том числе и магнитные, зависят от симметрии расположения донорных атомов в координационном полиэдре металлоцентра, так как именно оно определяет относительную энергию (расщепление) и форму граничных 3d-атомных орбиталей (АО). Существуют структурные характеристики, используемые для количественного описания искажения конкретных координационных полиэдров, например, длина аксиальных связей в искаженном октаэдре, валентные углы в тригонально-бипирамидальных и квадратно-пирамидальных структурах и проч. Недостатком таких характеристик для построения магнетоструктурных корреляций в широких рядах соединений является их ограниченность конкретным типом искажения.

Более интересной может быть «синтетическая» характеристика, универсально характеризующая, в виде скалярного значения, степень отклонения рассматриваемого координационного полиэдра от выбранной «эталонной» симметрии (точечной группы симметрии **G**). (рисунок 11). К таким метрикам относится непрерывная мера формы (CShM, Continuous Shape Measure), метод расчета которой был разработан Забродским, Пелегом и Анвиром [29].

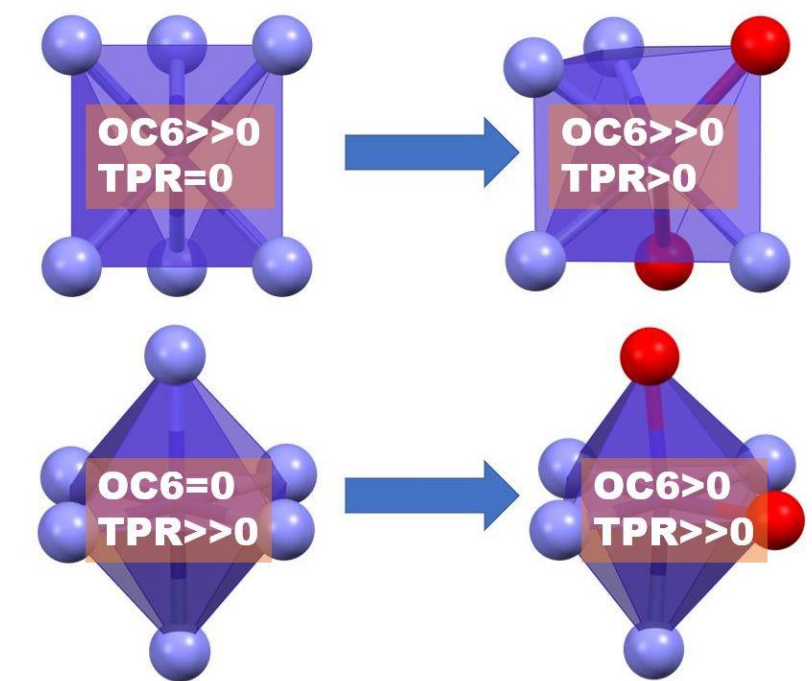


Рисунок 11 – Искаженные (справа) и «идеальные» (слева) структуры октаэдрической и тригональнопризматической формы

Они предложили использовать в качестве характеристики отклонения кратчайшее расстояние вдоль гипотетического пути непрерывной трансформации изучаемого полиэдра к эталонной симметрии. Нулевое значение этой метрики означает принадлежность изучаемого полиэдра выбранной группе симметрии, а при увеличении степени отклонения ее от эталона она монотонно возрастает. Величина CShM [32] успешно использовались в ряде работ для определения влияния строения координационного полиэдра на различные структурные характеристики и физико-химические свойства соединений, например спиновое состояние металла в тетракоординированных структурах [33], искажение координационного полиэдра [34] и многое другое [35].

Для вычисления CShM используется алгоритм [29], описанный в оригинальных работах [29-32]. Исходная структура, для которой необходимо рассчитать CShM, задается как объект, характеризуемый набором векторов: $\bar{Q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$), указывающих на ион металла и донорные атомы ближайшего окружения (N – количество атомов). Затем для выбранной точечной группы симметрии G

определяется набор векторов $\bar{W}_i$ описывающий координаты атомов G -симметричного объекта, расположенного на кратчайшем расстоянии от исходного объекта. Метрика отклонения исследуемого полиэдра от эталонной симметрии G вычисляется по формуле (8):

$$CShM(G) = \min \frac{\sum_{i=1}^N |\bar{Q}_i - \bar{W}_i|^2}{\sum_{i=1}^N |\bar{Q}_i - \bar{Q}_0|^2} \cdot 100 \quad (8)$$

где $\bar{W}_i$ — набор векторов, представляющих координаты ближайшего объекта, который обладает симметрией типа G , $\bar{Q}_0$ является геометрическим центром исходной структуры. Результатом является число от 0 до 100, причем $CShM(G) = 0$ соответствует тому, что исходный объект характеризуется идеальной симметрией G , а по мере отхода исходного объекта от идеальной симметрии происходит увеличение этого значения. Для каждой выбранной группы симметрии G вычисленные значения изучаемого полиэдра $CShM(G)$ будут различными.

Основой методологии и наиболее трудной вычислительной задачей является алгоритм нахождения координат ближайшего к заданной структуре симметричного объекта $\bar{W}_i$, который априори неизвестен. Его подробное описание может быть найдено в работах [29-32, 36-39]. В 2011 году метод CShM был обобщен и представлен общий алгоритм поиска ближайшего симметричного объекта [40-43].

Похожим математическим аппаратом обладает метод CSM (Continuous Symmetry Measure), который был разработан на 6 лет раньше Забродским, Пелегом и Анвиром [29]. В отличие от CShM данный метод позволяет количественно оценить степень соответствия строения объекта определенной операции симметрии.

Для вычисления CShM может быть использована программа SHAPE2.1 [44]. Для гексакоординированных ионов 3d-металлов в качестве идеальных полиэдров можно выбрать октаэдр (группа симметрии O_h) и тригональную призму (группа симметрии D_{3h}). Соответствующие характеристики формы координационного полиэдра далее в работе обозначаются как $OC6 = CShM(O_h)$ и $TPR6 = CShM(D_{3h})$, соответственно (рисунок 11).

1.4. Моно-ионные магнетики на основе гексакоординированного Co(II)

Как было сказано ранее, одним из ключевых параметров, определяющих свойства мономолекулярных и моноионных магнетиков является аксиальный параметр магнитной анизотропии D , величина и знак которого зависят от симметрии координационного узла, силы поля лигандов и спин-орбитального взаимодействия [45]. Анализ литературных данных показал, что для высокоспиновых комплексов гексакоординированного Co(II) (электронная конфигурация d^7 , слабое поле лигандов) в зависимости от строения координационного полиэдра [46] могут реализоваться как положительные, так и отрицательные значения параметра D [47]. Гомез-Кока с сотр. [48] было теоретически предсказано, что в случае координационных соединений гексакоординированного иона Co(II) в наиболее распространенных тригонально-призматической и октаэдрической конфигурации лигандного окружения следует ожидать только отрицательного или произвольного (как положительного, так и отрицательного) знака D , соответственно.

Чтобы проследить изменение величины и знака аксиального параметра магнитной анизотропии D при плавном переходе от октаэдрической к тригонально-призматической геометрии координационного полиэдра, рассматриваемые в обзоре комплексы представлены в последовательности, отражающей эволюцию геометрической конфигурации координационного узла от октаэдра к тригональной призме (в соответствии с вычисленными на основании данных РСА метриками ОС6 и TPR6).

1.4.1. Соединения с октаэдрическим и искаженно-октаэдрическим строением координационного узла

Начнем рассмотрение с соединений, в которых координационный полиэдр иона Co(II) близок к октаэдрическому, о чем свидетельствуют малые значения метрики ОС6 и большие значения TPR6.

На основе гексафторацетилацетонатного лиганда (**hfac**) были получены четыре комплекса Co(II) состава $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{MeCN})_2]$ (**1**), $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{Spy})_2]$ (**2**),

[Co(hfac)₂(MBIm)₂] (**3**), [Co(hfac)₂(DMF)₂] (**4**), которые характеризуются сильной анизотропией легкой плоскости намагничивания с положительными значениями параметра D: +64,46 см⁻¹ (**1**), +59,78 см⁻¹ (**2**), +67,65 см⁻¹ (**3**), +71,47 см⁻¹ (**4**) [49]. Эти данные были получены при аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости, при использовании спинового гамильтониана (1). Проведенные авторами расчеты параметров магнитной анизотропии методом CASSCF/NEVPT2 в этом случае дают следующие результаты: D = +98,8 см⁻¹, D = +94,4 см⁻¹, D = +79,2 см⁻¹, D = +116,2 см⁻¹, для **1** - **4** соответственно.

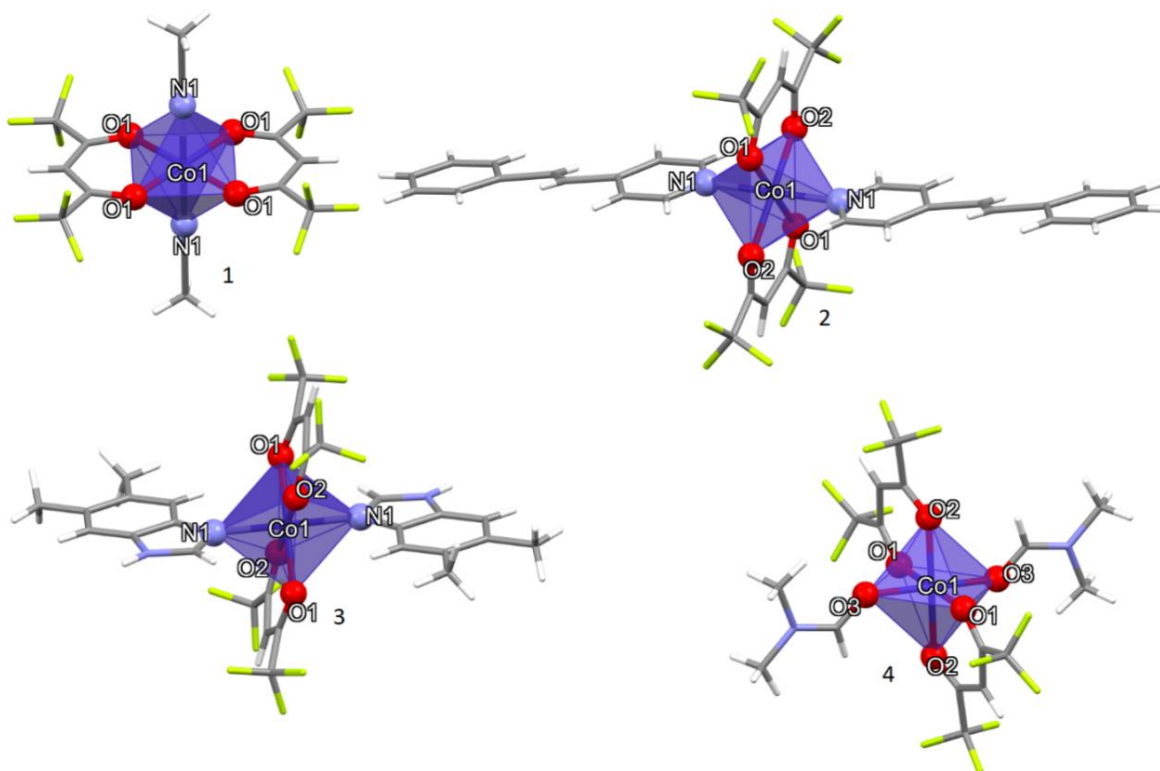


Рисунок 12 – Строение соединений **1** – **4**

Строение координационного полиэдра соответствует слабо искаженному октаэдру (рисунок 12) (здесь и далее, вычисление метрик ОС6 и TPR проведено для структур, полученных методом PCA, с использованием программы SHAPE 2.1 (таблица 1). Значения ОС6 для всех комплексов **1** – **4** не превышает 0,1.

Таблица 1 – Значения параметра магнитной анизотропии D , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1), и значения метрик ОС6 и TPR для соединений **1** – **4**.

Соединение	ОС6	TPR6	D , см^{-1}
1	0,062	16,578	+64,46
2	0,051	16,464	+59,78
3	0,096	16,158	+67,65
4	0,093	16,236	+71,47

В нулевом магнитном поле на графиках частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости ни для одного из четырех комплексов максимумы зафиксированы не были. Это связано с сильным квантовым туннелированием намагниченности, вызванным дипольными и сверхтонкими взаимодействиями. При приложении слабого постоянного магнитного поля, на графиках зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты, появляется максимум, который свидетельствует о наличии медленной магнитной релаксации, рисунок 13.

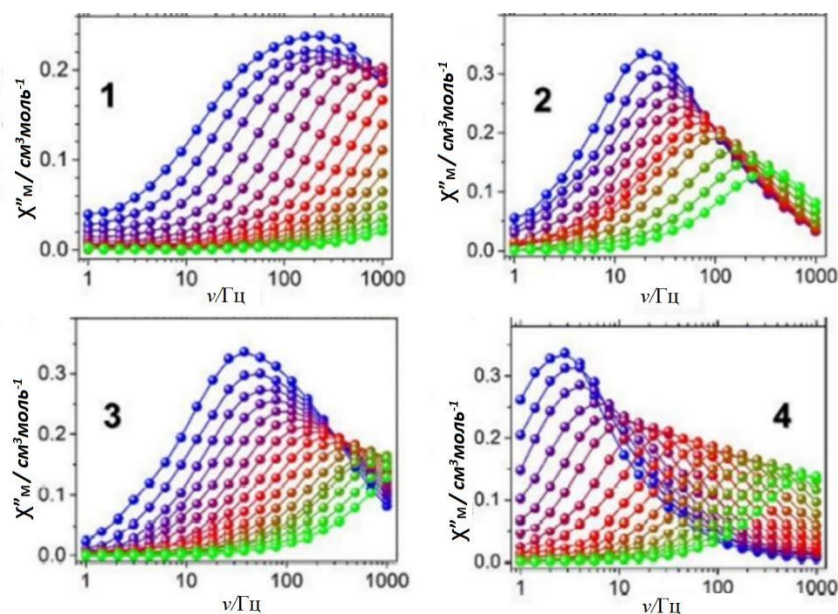


Рисунок 13 – Графики зависимости χ''_m от частоты для комплексов **1** – **4**

В комплексных соединениях **1** - **4** реализуется комбинированный механизм магнитной релаксации, который включает в себя вклады прямого, рамановского механизмов и КТН.

В исследовании, проведенном Дэнгом с сотр. [50], в качестве экваториальных лигандов для соединений **5** - **7** были выбраны молекулы пиридина, а природа аксиальных лигандов варьировалась (NCS^- для **5**, Cl^- для **6** и Br^- для **7**). Такой подход позволяет проследить влияние аксиальных лигандов на изменение значения параметров магнитной анизотропии в координационных соединениях **5** - **7**. Структура комплексов представлена на рисунке 14.

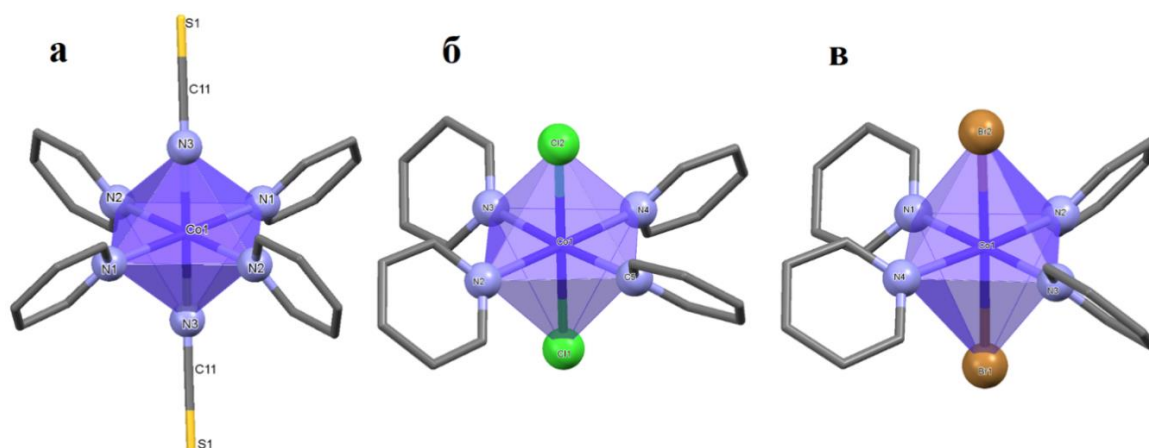


Рисунок 14 – Структура соединений **5** (а), **6** (б) и **7** (в)

Строение координационного центра в соединениях **5** - **7** можно охарактеризовать как слабо искаженный октаэдр, данные CShM представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что значения ОСб для соединений **5** – **7** больше, чем для комплексов **1** – **4**, что указывает на большее отклонение строения координационного полиэдра от идеального октаэдра. Интересно отметить, что для данного ряда соединений, с уменьшением величины TPR6 увеличивается значение аксиального параметра магнитной анизотропии.

Таблица 2 – Метрики CShM и значения параметра магнитной анизотропии D для соединений 5 - 7

Соединение	OC6	TPR6	D, см ⁻¹
5	0,103	16,399	+46,8
6	0,344	15,533	+68,2
7	0,881	16,104	+61,5

На рисунке 15 представлены результаты низкотемпературного магнитного исследования.

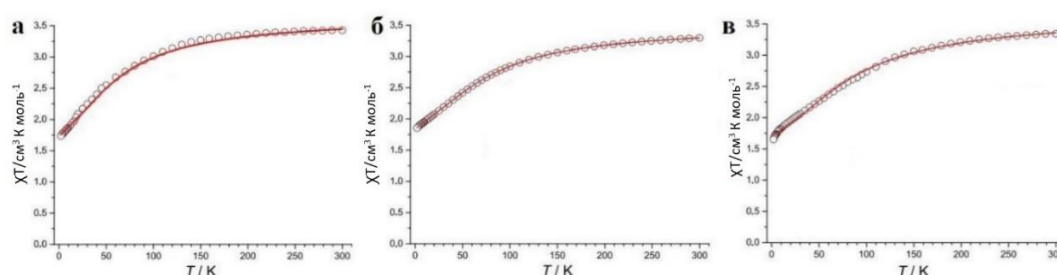


Рисунок 15 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная при $H_{DC} = 1000$ Э для 5-7 (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1)

Значения параметров магнитной анизотропии, полученные при аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости: $D = +46,8(3)$ см⁻¹, $|E| = 1,42(4)$ см⁻¹; $D = +68,2(5)$ см⁻¹, $|E| = 2,74(3)$ см⁻¹; $D = +61,5(4)$ см⁻¹, $|E| = 2,42(2)$ см⁻¹ для соединений 5 - 7 соответственно.

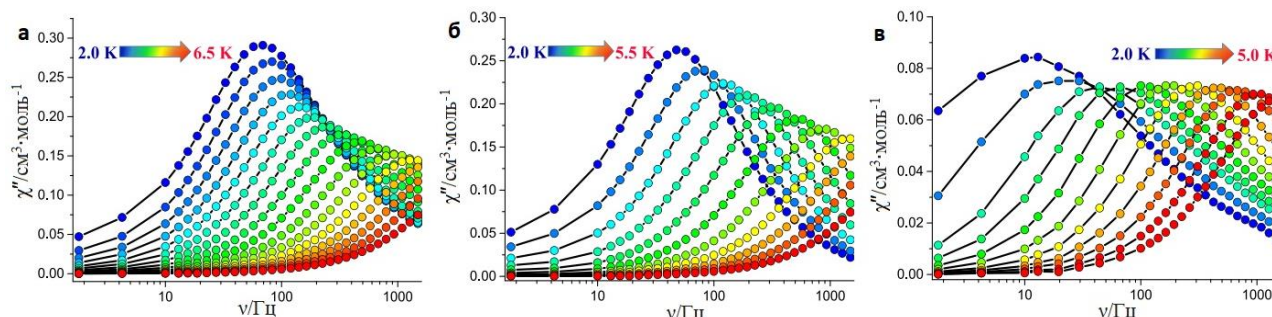


Рисунок 16 - Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости в приложенном поле 1000 Э для 5 (а), 1500 Э для 6 (б), и 500 Э для 7 (в)

В отсутствии внешнего постоянного магнитного поля комплексы **5** - **7** не демонстрировали медленную релаксацию намагниченности, в связи со значительным КТН (рисунок 16). Медленная релаксация намагниченности в соединениях **5** – **7** возникает только при приложении внешнего постоянного магнитного поля (1000 Э для **5**, 1500 Э для **6**, 500 Э для **7**) и реализуется преимущественно через рамановский механизм во всех трех случаях.

Строение координационного полиэдра в комплексе кобальта **8** на основе 3-финилпиразола $[\text{Co}(\text{phpl})_4(\text{NO}_3)_2]$ также можно отнести к слабо искажённо-октаэдрическому [51]. Структура соединения представлена на рисунке 17а (CShM: OC6 = 0,168, TPR6 = 15,787).

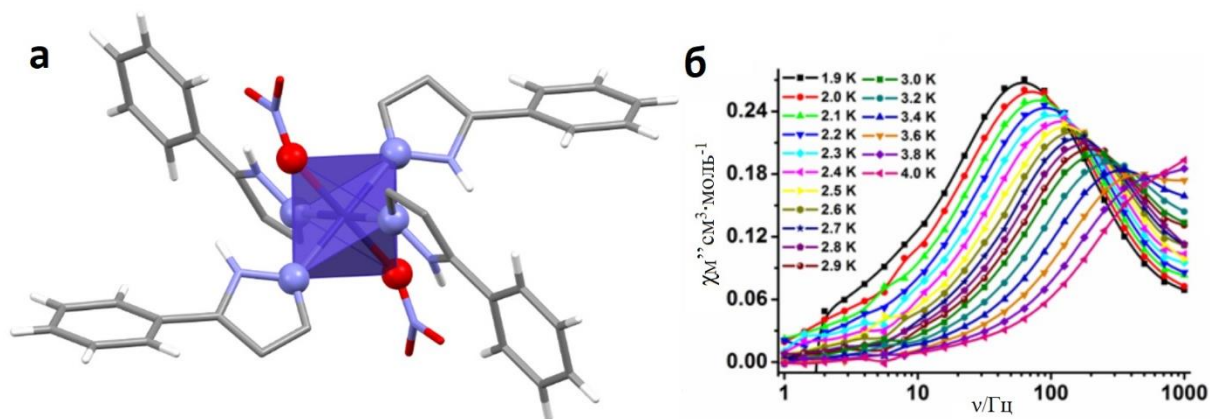


Рисунок 17 - Строение соединения **8** (а) и частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (б)

Величина аксиального параметра магнитной анизотропии $D = +71,4 \text{ см}^{-1}$. Медленная релаксация намагниченности в нулевом поле не наблюдалась. При приложении постоянного магнитного поля $H = 1000 \text{ Э}$ появляется максимум частотной зависимости χ''_m при частоте 73,2 Гц, рисунок 17б.

Комплекс Co(II) на основе 4-амино-3,5-бис(2-пиридил)-1,2,4-триазола характеризуется сильной ромбичностью: $E/D = 0,27$ [52]. Значение аксиального параметра магнитной анизотропии: $D = +48(2) \text{ см}^{-1}$. Структура соединения **9** представлена на рисунке 18а, строение координационного полиэдра можно

охарактеризовать как слабо искаженно-октаэдрическое (CShM: OC6 = 0,855; TPR6 = 15,67).

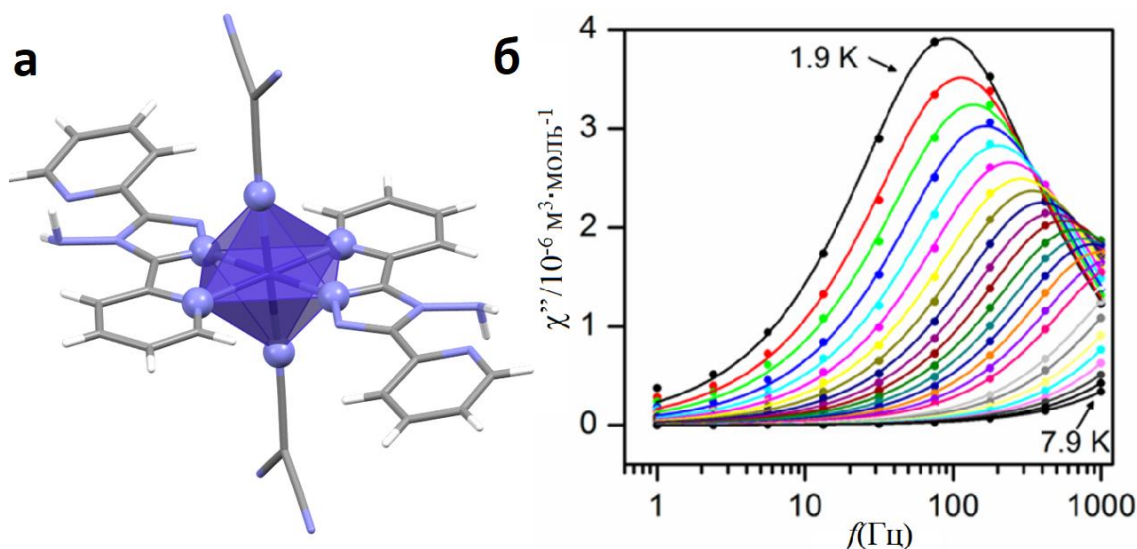


Рисунок 18 – Строение соединения **9** (а) и частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (б)

Значения D и E , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости хорошо коррелируют с рассчитанными методом CASSCF/NEVPT2: $D = +53,7 \text{ см}^{-1}$ и $E/D = 0,29$. Соединение **9** проявляет свойства моноионного магнетика, только в приложенном постоянном магнитном поле 3000 Э, рисунок 18б. Релаксация намагниченности в данном комплексе реализуется за счет комбинации прямого, рамановского и орбаховского механизмов магнитной релаксации.

Работа проделанная Палием с сотр. заслуживает особого внимания, так как параметры магнитной анизотропии для соединения **10** состава $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ были получены несколькими способами [53]. Структура комплекса и температурная зависимость магнитной восприимчивости (2 – 300 K) приведены на рисунке 19. Строение координационного узла представляет собой искаженный октаэдр (CShM: OC6 = 0,182; TPR6 = 14,539)

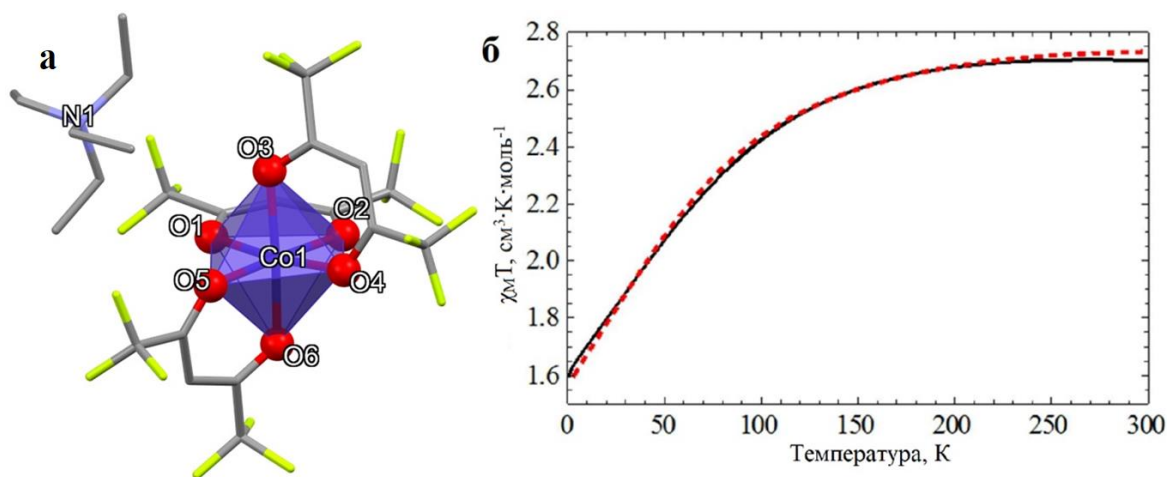


Рисунок 19 – Структура соединения **10** (а) и сравнение температурной зависимости $\chi_M T$ рассчитанная при $H_{DC}=1000$ Э с применением двух наборов параметров: $\Delta_{ax} = 428,29 \text{ см}^{-1}$, $k = 0,72$ пунктирная линия красного цвета, $\Delta_{ax} = -421,7 \text{ см}^{-1}$, $k = 0,679$ кривая линия черного цвета, в обоих случаях $\lambda = -180 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{rh} = 0$ (б)

Для описания свойств соединения в постоянном магнитном поле авторы используют гамильтониан Гриффитса-Фиггиса (9), который учитывает вклад орбитального углового момента иона Co(II) [54]:

$$\hat{H} = -\frac{3}{2}k\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta_{ax}\left[\hat{L}_Z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)\right] + \Delta_{rh}(\hat{L}_X^2 + \hat{L}_Y^2) + \mu_B B \left(g_e\hat{S} - \frac{3}{2}k\hat{L}\right) \quad (9)$$

где k – масштабирующий множитель орбитального углового момента, λ – параметр спин–орбитального взаимодействия, $\hat{L}$ – оператор орбитального углового момента, μ_B – магнетон Бора, B – напряженность магнитного поля, $\hat{S}$ – оператор локального спинового момента, Δ_{ax} – аксиальный параметр кристаллического поля, Δ_{rh} – ромбический параметр кристаллического поля, g_e – электронный g-фактор.

Авторы отмечают, что очень похожие аппроксимации экспериментально наблюдаемой зависимости $\chi_M T$ от T (визуально почти неразличимые) могут быть получены как с положительными, так и с отрицательными значениями Δ_{ax} и лишь незначительно отличающимися остальными параметрами. На рисунке 19б кривая красного цвета построена при положительном значении $\Delta_{ax} = 428,29 \text{ см}^{-1}$, а кривая

черного цвета – при отрицательном $\Delta_{ax} = -421,7 \text{ см}^{-1}$, причем в обоих случаях $\lambda = -180 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{rh} = 0$.

Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости для комплекса **10** измерялась в статическом магнитном поле 1000 Э (рисунок 20) в интервале температур 1,8–3,3 К. Магнитная релаксация в данном соединении протекает за счет комбинации вкладов орбаховского, рамановского и прямого процессов.

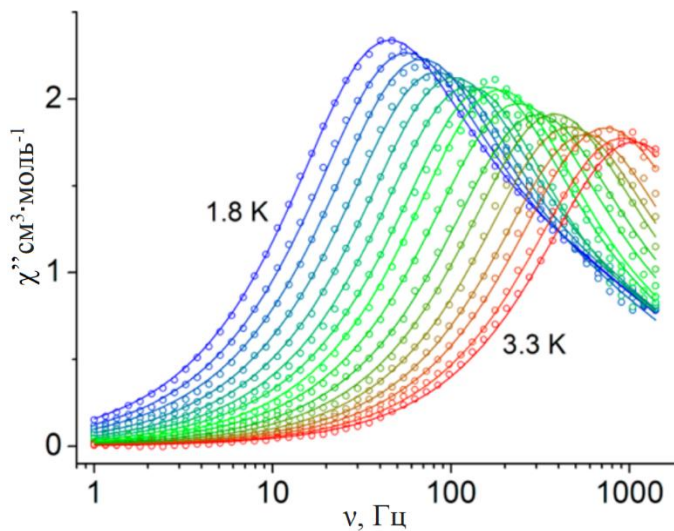


Рисунок 20 – Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости соединения **10**

Параметры магнитной анизотропии для данного комплекса были получены из ЭПР исследования [55]: $D = +117,8 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,0853$. Расчеты SACSSCF/NEVPT2 основанные на теории эффективного гамильтониана [56], также показали большое положительное значение D ($D \approx +121,2 \text{ см}^{-1}$) при значительной ромбичности ($E/D \approx 0,12$). Авторы отмечают, что широко используемый подход QDPT (quasi-degenerate perturbation theory) [57] дает в этом случае отличающиеся значения параметров магнитной анизотропии ($D = -194,6 \text{ см}^{-1}$ и $E/D = 0,26$), как по величине, так и по знаку.

Комплексное соединение **11** состава $[\text{Co}(\text{biq})(\mu_{1,5}\text{-dca})_2]_n$, имеет полимерное строение, рисунок 21 [58].

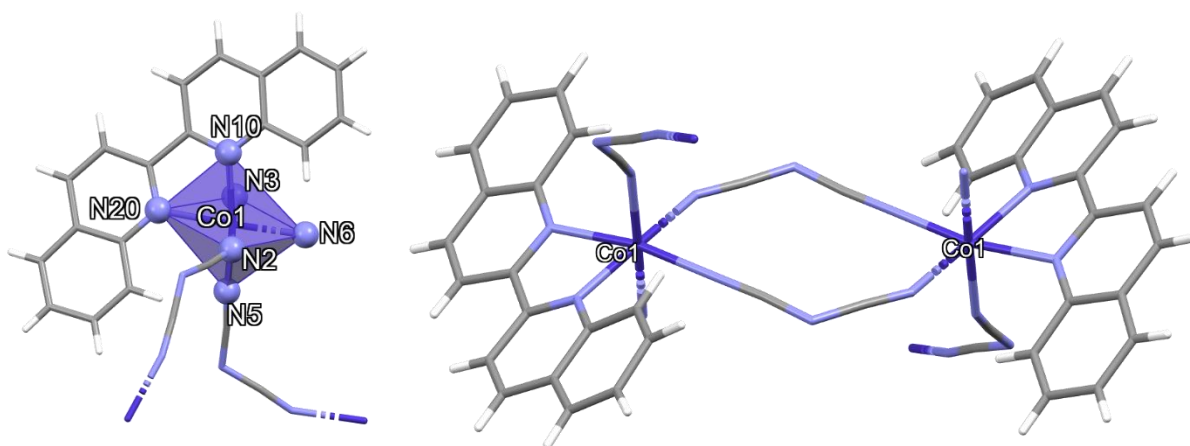


Рисунок 21 – Строение соединения **11**

Координационный полиэдр иона Co(II) характеризуется искаженным октаэдрическим строением (CShM: OC6 = 0,665; TPR6 = 14,31). При аппроксимации зависимости μ_{eff} от T (рисунок 22а), были получены следующие значения параметров спинового гамильтониана (1): $D = +66,4 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,14$, $g_x = 2.63$, $g_y = 2.66$, $g_z = 2.19$. Значения компонентов g -фактора говорят о том, что данное соединение характеризуется анизотропией типа легкой плоскости намагничивания.

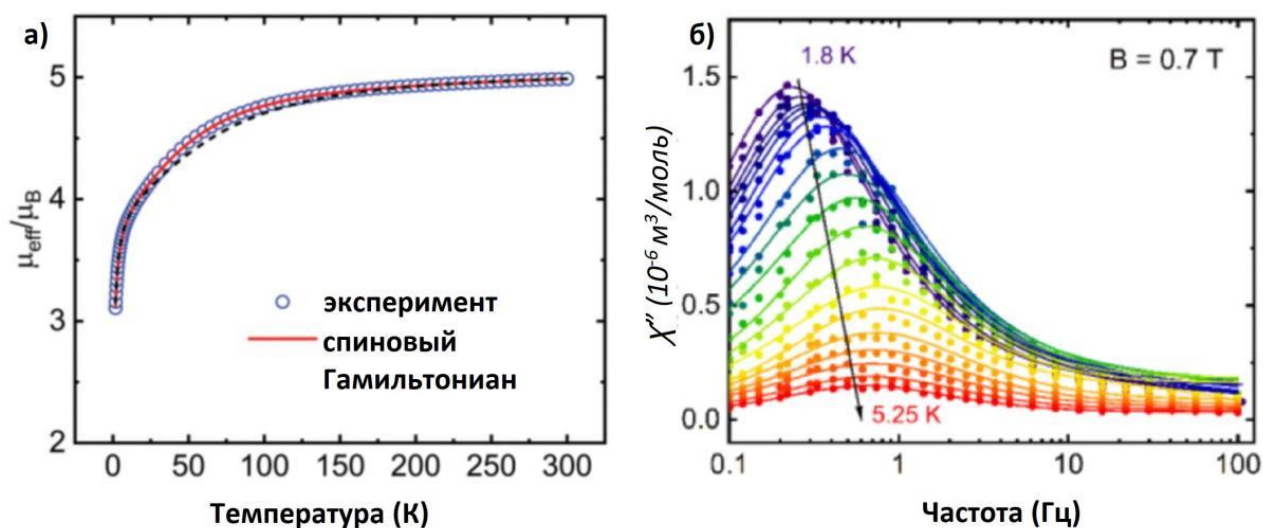


Рисунок 22 – зависимость эффективного магнитного момента (μ_{eff}) от T при $H_{\text{DC}} = 7000 \text{ Э}$ (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (а), частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости, $H_{\text{DC}} = 7000 \text{ Э}$ (б)

Результаты магнетохимического исследования в переменном магнитном поле (рисунок 22б) показали, что комплекс **11** демонстрирует медленную магнитную релаксацию намагниченности только в приложенном внешнем поле.

Заметно большим искажением октаэдрической структуры координационного узла характеризуется соединение **12** на основе 8-метоксихинолина, состава $[\text{Co}(\text{mtxqn})_2(\text{SCN})_2]$, структура которого изображена на рисунке 23а (CShM: OC6 = 1,231; TPR6 = 14,134) [59].

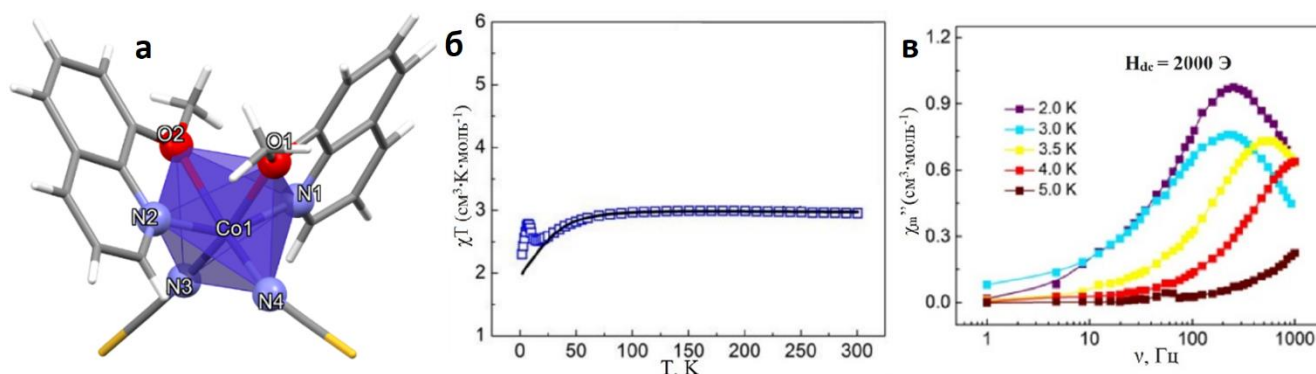


Рисунок 23 - Строение соединения **12** (а), зависимость χT от T , в приложенном поле $H_{DC}=1000$ Э (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б), частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (в)

Величина и знак параметра магнитной анизотропии $D = +36,61 \text{ см}^{-1}$. Данный комплекс проявляет медленную магнитную релаксацию только в приложенном постоянном магнитном поле 2000 Э, рисунок 23в.

На основе упомянутой ранее лигандной системы **hfac** был синтезирован еще один комплекс состава $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{bpy})]$ (**13**) с искаженно-октаэдрическим строением координационного полиэдра [60], его структура изображена на рисунке 24а (CShM: OC6 = 0,677; TPR6 = 13,863).

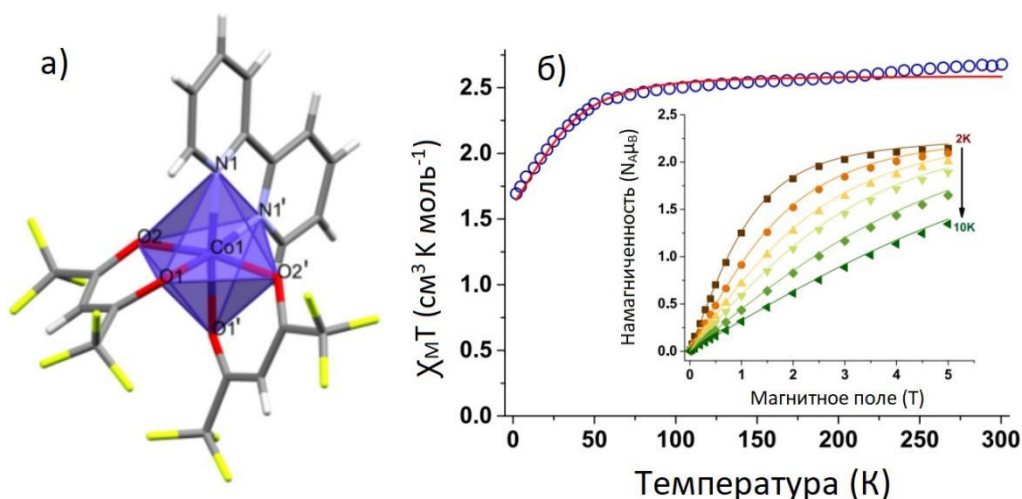


Рисунок 24 - Строение соединения **13** (а), зависимость $\chi_M T$ от T , в приложенном поле $H_{DC}=1000$ Э (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б)

Величина параметра магнитной анизотропии $D = +37,13 \text{ см}^{-1}$, полученная при аппроксимации зависимости магнитной восприимчивости от температуры (рисунок 24б), хорошо коррелирует с рассчитанным значением ($D = +48,2 \text{ см}^{-1}$) методом CASSCF/NEVPT2.

Следует отметить, что для соединений **11-13** отклонение симметрии координационного окружения иона Co(II) от октаэдрического приводит к заметному закономерному уменьшению положительного значения D по сравнению с комплексами с меньшим значением метрики OC6 .

В недавно опубликованной работе [61] описаны 2 гексакоординированных комплекса кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{bbp})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{DMF}$ (**14**) и $[\text{Co}(\text{bbp})(\text{NCS})_2(\text{DMF})] \cdot 2\text{DMF}$ (**15**). Строение координационного полиэдра можно описать как искаженно-октаэдрическое (CShM : $\text{OC6} = 4,718$; $\text{TPR6} = 9,286$; $\text{OC6} = 1,395$; $\text{TPR6} = 13,483$ для **14** и **15** соответственно), рисунок 25.

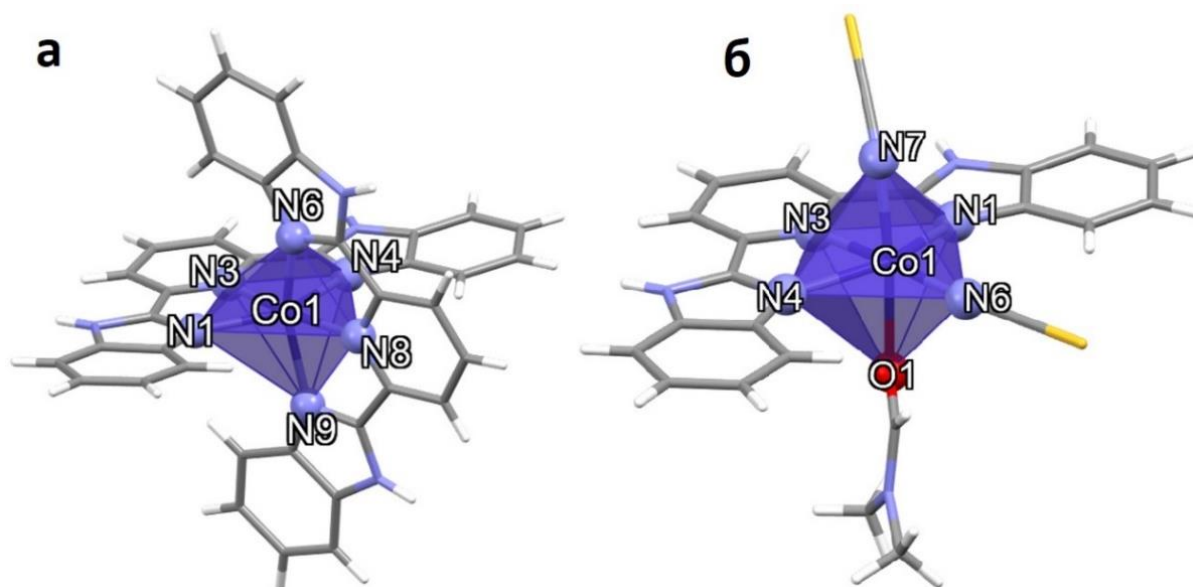


Рисунок 25 – Строение соединений **14** (а) и **15** (б)

Аппроксимация зависимости $\chi_m T$ от T дает следующие значения параметра магнитной анизотропии $D = +39,0 \text{ см}^{-1}$ для **14** и $D = +69,5 \text{ см}^{-1}$ для **15**. Также значения параметра магнитной анизотропии были получены с помощью квантово-химических расчетов методом CASSCF/NEVPT2 $D = +46,7 \text{ см}^{-1}$ для **14** и $D = +96,6 \text{ см}^{-1}$ для **15**. Магнето-химическое исследование данных комплексов показало, что комплекс **14** даже при приложении постоянного поля 6000 Э не обладает медленной релаксацией намагниченности. Комплекс **15** при приложении внешнего магнитного поля демонстрирует максимум на графиках зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты, что свидетельствует о наличии медленной магнитной релаксации.

Комплекс **16** состава $[\text{Co}(\text{dimphen})(\text{NCS})_2]$ с еще большим значением параметра магнитной анизотропии ($D = +82,9 \text{ см}^{-1}$) был получен также совсем недавно [62]. Структура соединения представлена на рисунок 26а (CShM: OC6 = 2,143; TPR6 = 13,281).

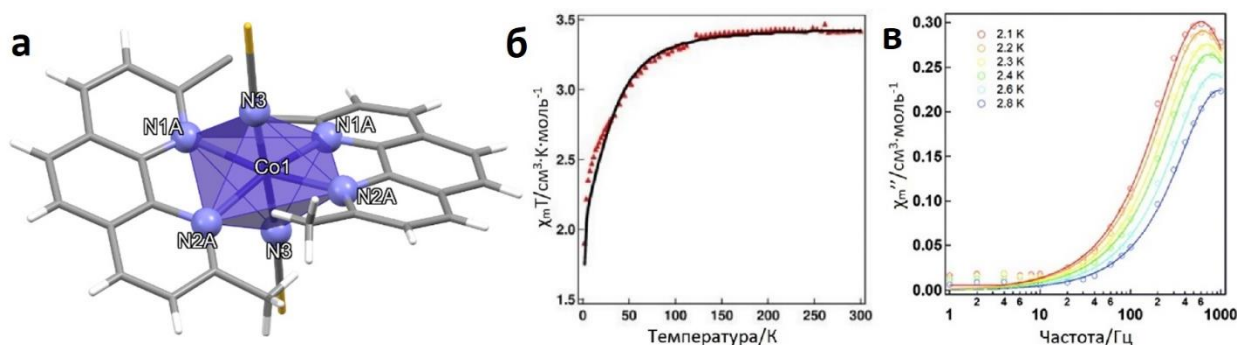


Рисунок 26 – Строение соединения **16** (а), зависимость $\chi_m T$ от T в приложенном поле $H_{DC}=50000$ Э (точки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б), частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (в)

Исследование данного комплекса в переменном магнитном поле, говорит о наличии медленной магнитной релаксации при 1000 Э, рисунок 26б. В нулевом поле максимумов на графиках частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости не наблюдалось, это так же, как и в рассмотренных ранее соединениях, связано с сильным квантовым туннелированием намагниченности.

Следующие пять комплексов [63] состава $[\text{Co}(\text{ddoyr})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**17**), $[\text{Co}(\text{dmoyp})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**18**), $[\text{Co}(\text{dmoyp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**19**), $[\text{Co}(\text{ddoyr})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**), $[\text{Co}(\text{ddoyb})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) также имеют искаженное октаэдрическое строение координационного узла (рисунок 27, значения CShM представлены в таблице 3).

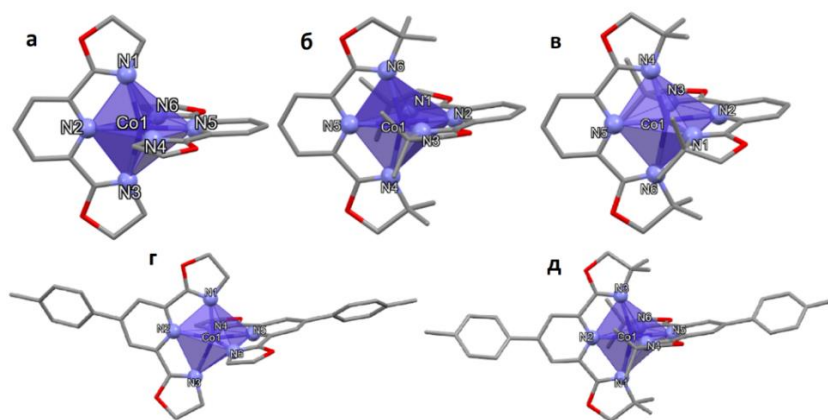


Рисунок 27 – Строение соединений **17**(а), **18**(б), **19**(в), **20**(г), **21**(д)

Экспериментальные значения параметров магнитной анизотропии, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения параметров магнитной анизотропии D и E/D, полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1), значение CShM для соединений 17 – 21

Соединение	OC6	TPR6	D (см ⁻¹)	E/D
17	4,206	10,950	+61,1	0,09
18	4,085	10,882	+68,1	0,084
19	4,368	10,742	+56,4	0,186
20	4,311	11,486	+62,9	0,038
21	4,043	11,405	+74,9	0,036

Результаты исследования поведения комплексов в переменном магнитном поле показали, что все соединения 17 - 21 в постоянном магнитном поле 2000 Э проявляют медленную магнитную релаксацию, рисунок 28.

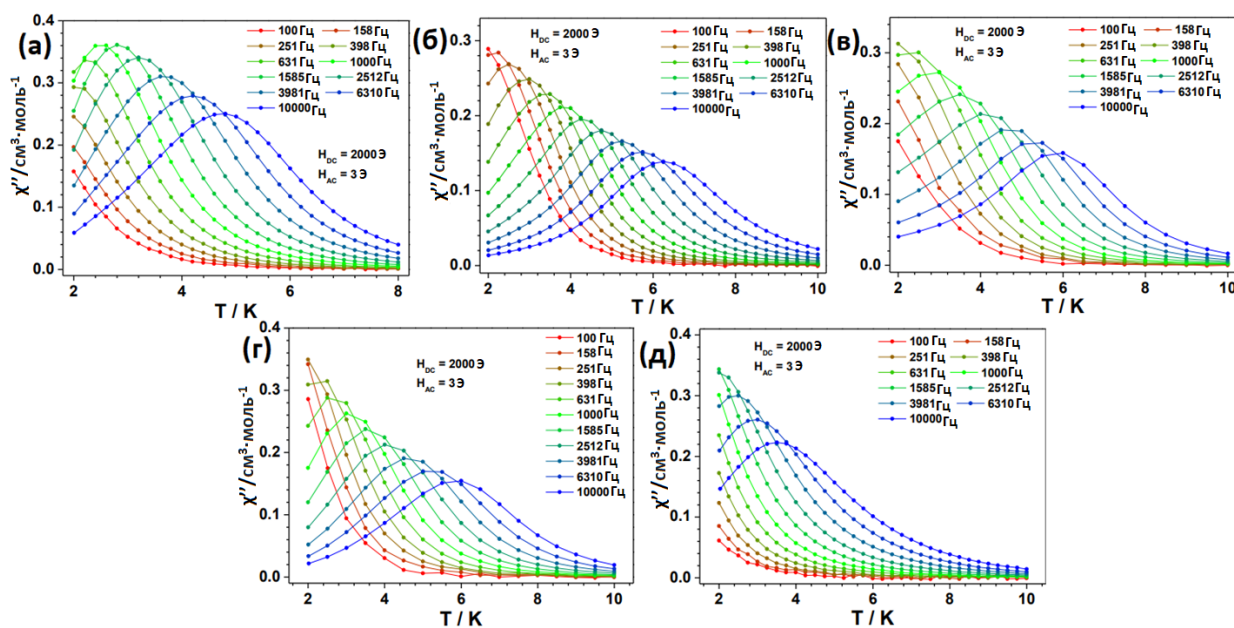


Рисунок 28 - зависимость χ'' от T при частоте от 100 до 1000 Гц для соединений 17-21 (а-д)

Некоторое сомнение вызывают результаты, полученные в [64] для соединения 22 состава $[\text{Co}(\text{HATN})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (строение показано на рисунке 29). При небольшом отклонении от октаэдрического строения координационного

узла (CShM: $OC6 = 1,8$; $TPR6 = 10,495$) авторы путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости, используя гамильтониан (1), получают отрицательное значение аксиального параметра магнитной анизотропии $D = -60,0 \text{ см}^{-1}$.

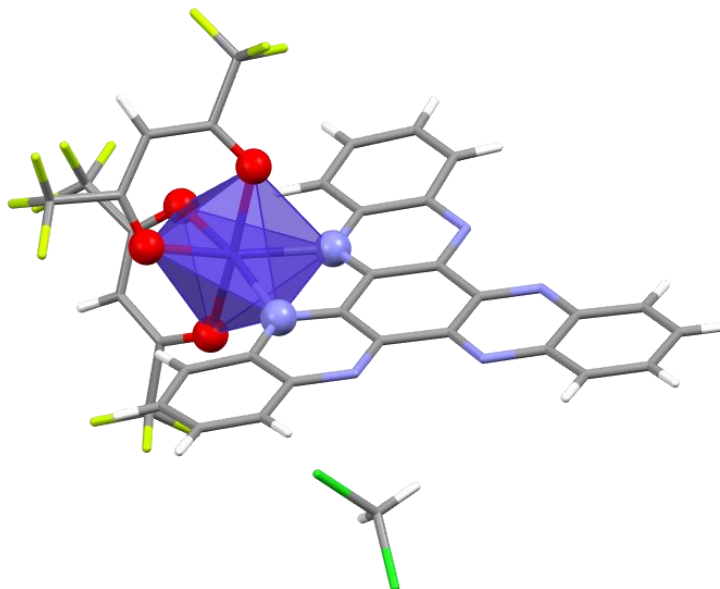


Рисунок 29 – Строение соединения 22

Действительно, рассмотренные выше комплексы с искаженным октаэдрическим окружением иона $Co(II)$ характеризуются исключительно положительными значениями D . Если учесть, что аппроксимацией гладких зависимостей $\chi_m T$ от T при использовании различных приближений, можно получить близкие значения параметров спин-гамильтониана как с отрицательным, так и с положительным значением D , возможно, полученный результат является недостоверным. Дополнительным доводом в пользу правильности выбора знака D принято считать результаты квантово-химического моделирования. Однако, в данной работе, расчеты D выполнены не были.

Для восполнения этого пробела в рамках метода CASSCF был проведен расчет, результат которого приведен в Приложении 2 и обсуждается в главе 3. . Забегая вперед, можно отметить, что сомнения полностью подтвердились, соединение 22 должно характеризоваться легкой плоскостью намагничивания ($D > 0$).

Еще одним примером комплекса на основе октаэдрического Co(II) может служить соединение **23** [Co(2-Himar)₂] на основе *o*-[(1H-имидазол-2-ил)метиленденамино]фенола [65]. Координационный узел соединения **23** можно описать как искаженно-октаэдрический, рисунок 30 (CShM: OC6 = 3,243; TPR6 = 9,508).

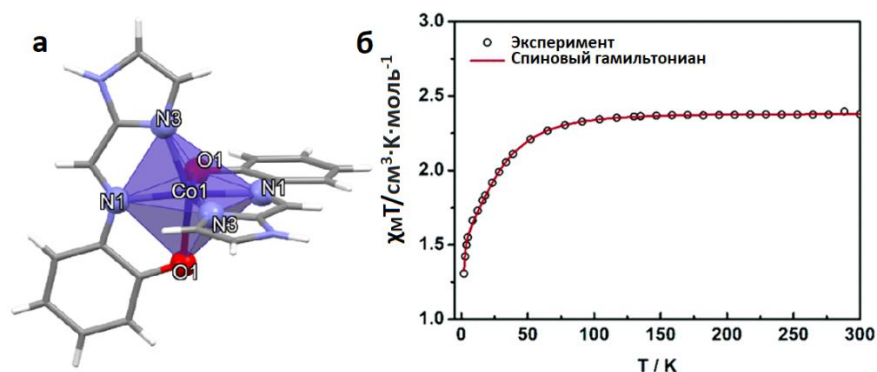


Рисунок 30 – Строение соединения **23** (а), зависимость $\chi_M T$ от T , в приложенном поле $H_{DC}=10000$ Э (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б)

Данный комплекс характеризуется положительной аксиальной магнитной анизотропией $D = +36,7 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 30б). Знак параметра магнитной анизотропии подтверждается авторами расчетом в рамках метода CASSCF/NEVPT2 ($D_{\text{выч.}} = +39,3 \text{ см}^{-1}$). Соединение **23** демонстрирует медленную магнитную релаксацию только в приложенном постоянном магнитном поле 2000 Э.

1.4.2. Соединения с координационным узлом переходного строения

Следующая группа комплексов характеризуется значительным отклонением как от октаэдрической, так и тригонально-призматической симметрии координационного узла иона Co(II).

Комплекс **24** состава [Co(pyrtpy)₂](BPh₄)₂ значительно отклоняется от октаэдрического строения координационного окружения (CShM: OC6 = 4,476, TPR6 = 9,1), но все еще может классифицироваться как искаженный октаэдр,

значение метрики TPR6 значительно больше, чем OC6 [66]. Структура соединения изображена на рисунке 31а.

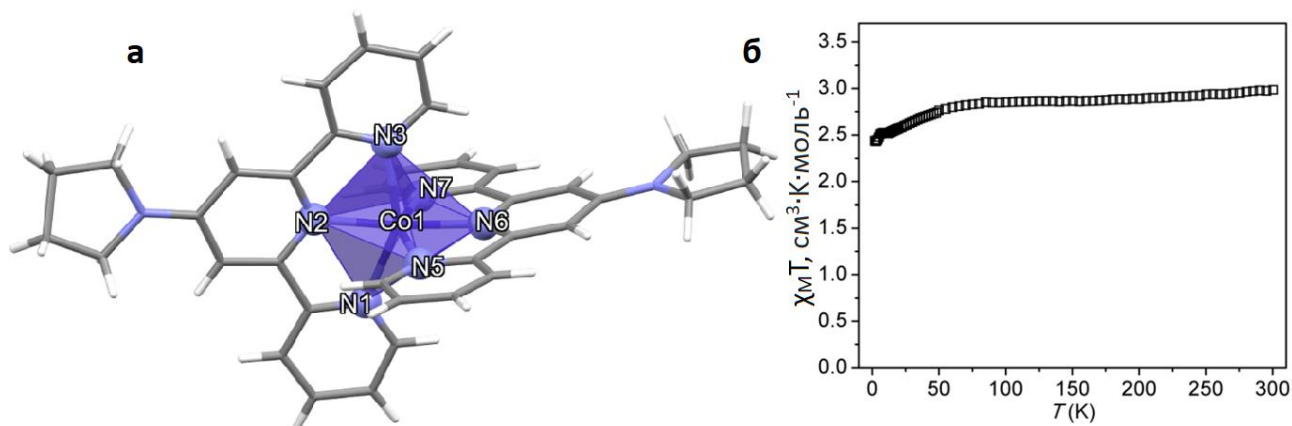


Рисунок 31 – Строение соединения **24** (а), зависимость $\chi_M T$ от T (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б)

Значения параметров магнитной анизотропии, полученные путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости: $D = -53,6 \text{ см}^{-1}$, $E = 5,53 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 31б). Отход от октаэдрического и приближение к тригонально-призматическому строению сопровождается изменением знака параметра D от положительного к отрицательному. Так как для этого соединения квантово-химическое моделирование так же, как и для **22** не проводилось, расчет параметра D был проведен в рамках настоящей работы. Результаты расчета представлены в Приложении 2 и подробно обсуждены в главе 3.1. В отличие от соединения **22** расчет подтвердил отрицательное значение параметра аксиальной магнитной анизотропии в соединении **24**.

Как будет показано далее, последующее изменение симметрии координационного узла в сторону тригональной призмы (и отклонение от октаэдра), приводит к тому, что аксиальный параметр магнитной анизотропии принимает исключительно отрицательные значения. Соединение **24**, таким образом, является переходным.

В работе [67] описаны три комплексных соединения Co(II) $[\text{Co}(\text{hch})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**25**), $[\text{Co}(\text{nah})_2]$ (**26**), и $[\text{hbaH})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**27**) (где hch, nah, и hbaH - гидразид 3-гидрокси-нафталин-2-карбоновой кислоты (6-гидроксиметилпиридин-2-ил-метил), гидразид никотиновой кислоты (6-гидроксиметилпиридин-2-ил-метил), и гидразид 2-гидроксibenзойной кислоты (6-гидроксиметилпиридин-2-ил-метил), соответственно). Структуры комплексов представлены на рисунке 32.

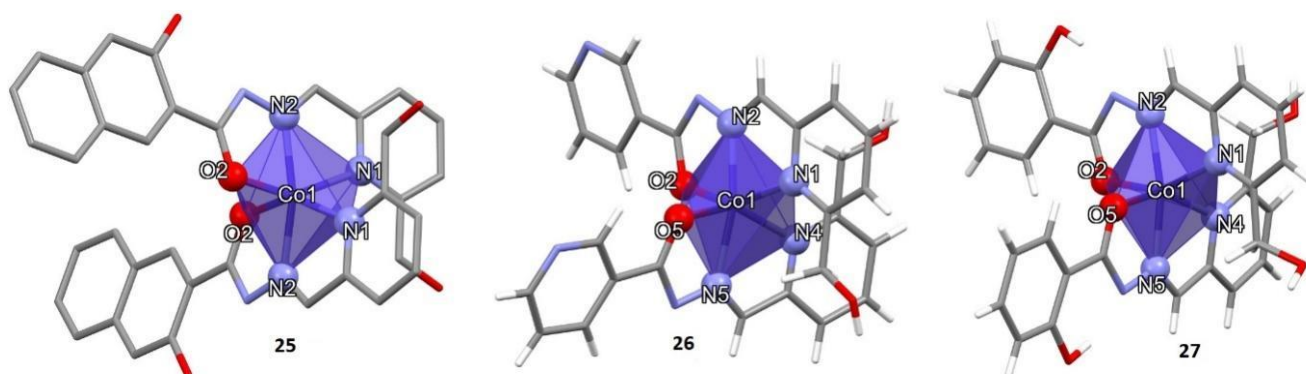


Рисунок 32 – Строение соединений **25-27**

Экспериментальные значения аксиального параметра магнитной анизотропии: $D = -30,4 \text{ см}^{-1}$, $D = -18,4 \text{ см}^{-1}$, $D = -27,4 \text{ см}^{-1}$ для **25** - **27** соответственно, квантово-химические расчеты методом CASSCF (SOC) дают значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными: $D = -46,2 \text{ см}^{-1}$, $D = -36,1 \text{ см}^{-1}$, $D = -50,6 \text{ см}^{-1}$. В нулевом поле максимумы на графиках частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости не наблюдалось, из-за сильного квантового туннелирования намагниченности, которое возникает, по мнению авторов, вследствие сверхтонких и/или дипольных взаимодействий. При приложении постоянного магнитного поля 1000 Э реализуется медленная релаксация намагниченности. В таблице 4 представлены величины CShM для комплексов **25** – **27**.

Таблица 4 – Значения параметра магнитной анизотропии D , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1) и CShM и для соединений **25** – **27**

Соединение	OC6	TPR6	$D, \text{см}^{-1}$
25	5,54	7,10	-30,4
26	5,91	6,56	-18,4
27	4,99	7,82	-27,4

Примером полимерного комплекса с отрицательным значением D может служить соединение **28** (CShM: OC6 = 6,818; TPR6 = 7,269) [68]. Строение комплекса изображено на рисунке 33.

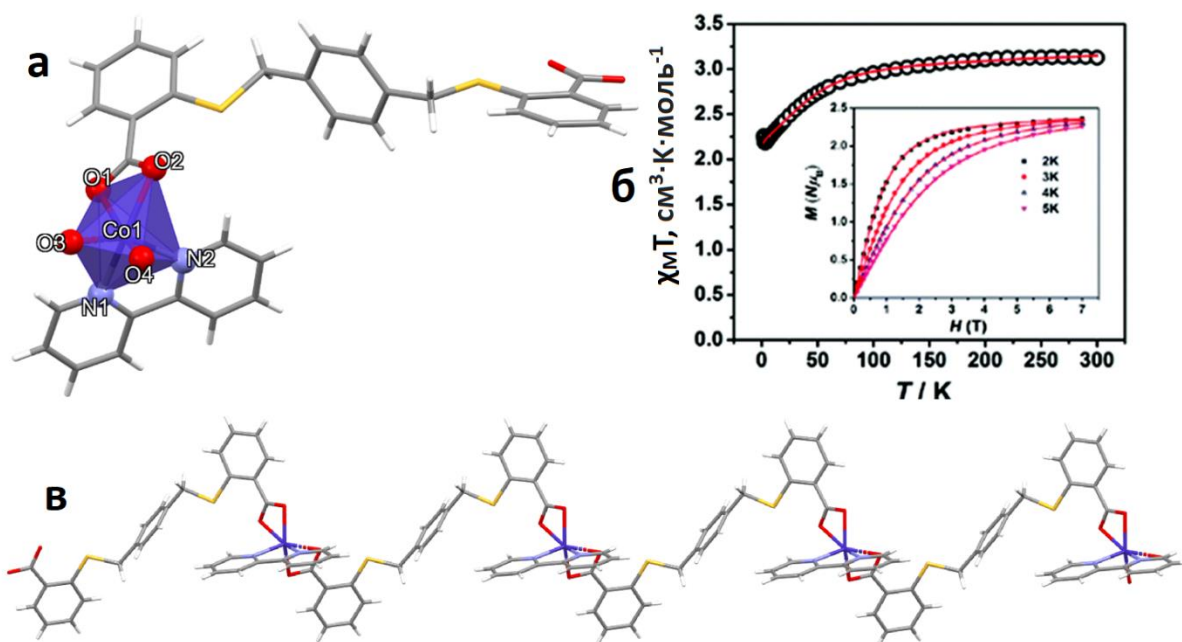


Рисунок 33 – Строение соединения **28** (а, в), зависимость $\chi_M T$ от T (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б)

Значения параметров магнитной анизотропии и главных компонент g -тензора: $D = -56,2(2) \text{ см}^{-1}$, $|E| = 16,4(2) \text{ см}^{-1}$, $g_x = g_y = 2,26(2)$, $g_z = 2,85(2)$ (рисунок

336). Медленная релаксация намагниченности для соединения **28** наблюдается только в приложенном постоянном магнитном поле 2000 Э.

В следующем исследовании [63] был получен комплекс кобальта с сильно искаженной геометрией координационного узла (CShM: OC6 = 5,89; TPR6 = 6,352), рисунок 34.

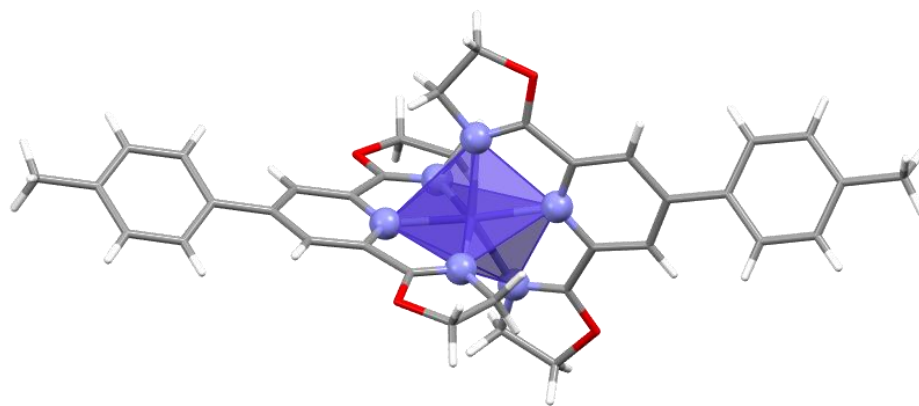


Рисунок 34 – Строение соединения **29**

Величина аксиального параметра магнитной анизотропии, полученная из экспериментальных данных, составляет $-66,4 \text{ см}^{-1}$. Значения, полученные с помощью метода CASPT2/RASSI хорошо согласуются с экспериментальными $D = -71,6 \text{ см}^{-1}$. Медленная релаксация намагниченности наблюдается только в приложенном поле 2000 Э. В данном случае механизм магнитной релаксации представляет из себя комбинацию рамановского и прямого механизмов, причем прямой механизм возникает исключительно при высокой напряженности внешнего магнитного поля.

Комплекс **30** состава $[\text{Co}(\text{pntdt})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ имеет уже не искаженно-октаэдрическое строение, а искаженно-тригонально-призматическое (CShM: OC6 = 12,849; TPR6 = 5,14) [69]. Структура соединения изображена на рисунке 35а.

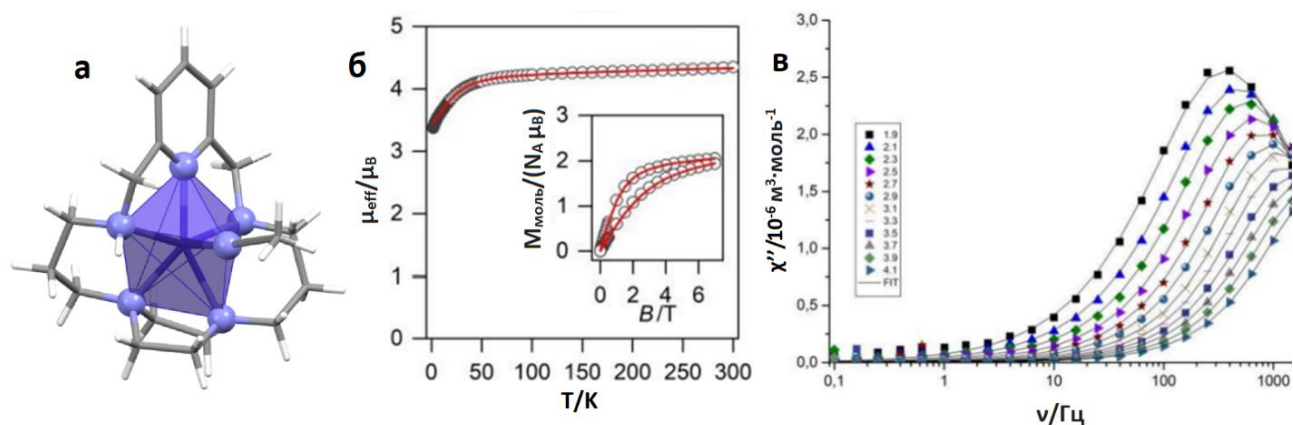


Рисунок 35 – Строение соединения **30** (а), зависимость μ_{eff}/μ_B от T (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б), частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (в)

Значения спинового гамильтониана (1), полученные аппроксимацией температурной зависимости μ_{eff}/μ_B : $D = -25,8 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,3$, $g_x = g_y = 2,08$ $g_z = 2,3$. Магнетохимическое исследование показало, что в нулевом поле на графике частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости, максимумов не наблюдалось из-за сильного квантового туннелирования намагниченности, но при постоянном поле $H_{\text{DC}} = 1000 \text{ Э}$, на графиках появляются максимумы, что указывает на наличие медленной релаксации намагниченности.

1.4.3. Соединения с тригонально-призматическим и искаженно-тригонально-призматическим строением координационного узла

При дальнейшей трансформации геометрии координационного полиэдра от октаэдрической в сторону тригонально-призматической соединения начинают демонстрировать медленную магнитную релаксацию в отсутствие внешнего магнитного поля [70]. Например, в следующей работе [71] были получены комплексы состава $[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hpmp})_6]^-$ (31), $[\text{H}(\text{DBU})]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hpmp})_6]^-$ (32), $[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hprpp})_6]^-$ (33). Строение комплексов изображено на рисунке 36, значения CShM приведены в таблице 5.

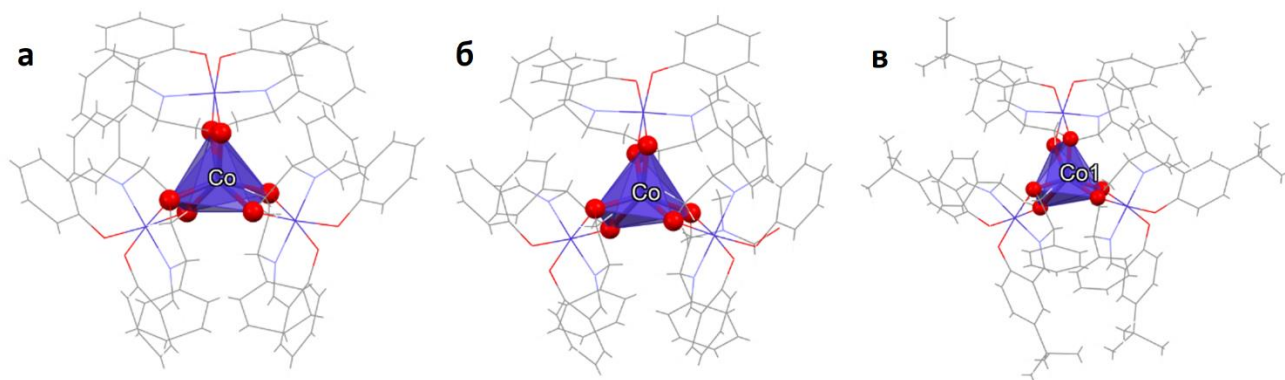


Рисунок 36 – Строение соединений **31-33** (а-в)

При аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости, были получены следующие значения параметров магнитной анизотропии: $D = -24,7 \text{ см}^{-1}$ (**31**), $D = -35,2 \text{ см}^{-1}$ (**32**), $D = -21,6 \text{ см}^{-1}$ (**33**). Было обнаружено, что все соединения проявляют медленную магнитную релаксацию в нулевом поле, в отличие от соединений, рассмотренных ранее.

Таблица 5 - Значения параметра магнитной анизотропии D , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1) и CShM и для соединений **31 – 33**

Соединение	OC6	TPR6	$D, \text{ см}^{-1}$
31	7,778	3,171	-24,7
32	7,521	3,339	-35,2
33	7,248	4,406	-21,6

Интересно рассмотреть следующие тригонально-призматические комплексы состава $[\text{Co}(\text{ctam})][\text{CoCl}_4]$ (**34**), $\{\text{Na}[\text{Co}(\text{ctam})]\}(\text{BPh}_4)_3$ (**35**) [72]. Строение комплексов изображено на рисунке 37.

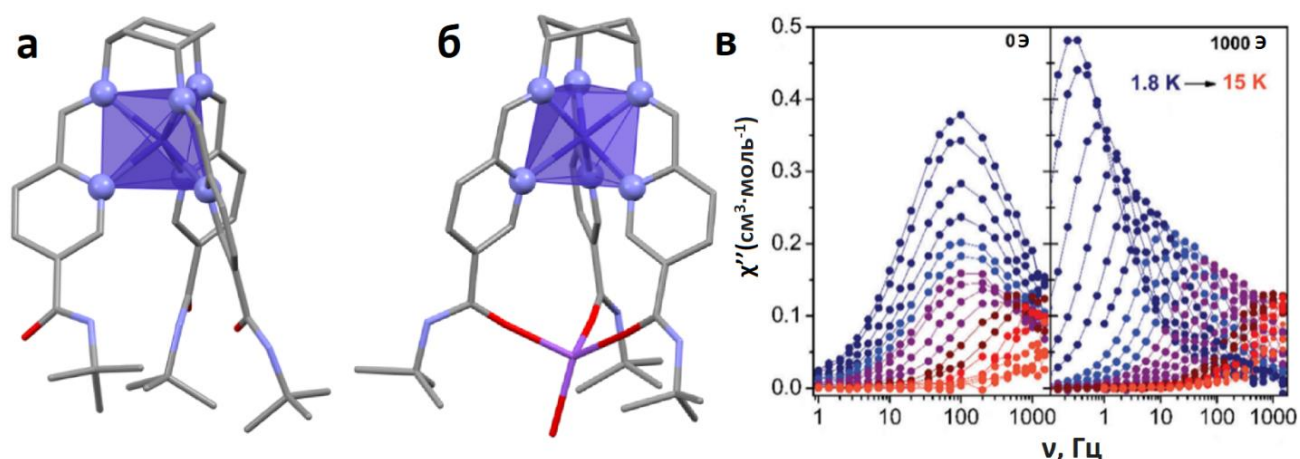


Рисунок 37 – Строение соединений **34** (а) и **35** (б), частотная зависимость χ'' для **35**(в)

Интересно отметить то, что наличие катиона натрия в структуре комплекса стабилизирует тригонально-призматическое строение координационного узла (это видно из значений CShM, представленных в таблице 6), как следствие увеличивается и значение параметра магнитной анизотропии.

Таблица 6 - Значения параметра магнитной анизотропии D , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1) и CShM и для соединений **34** и **35**

Соединение	OC6	TPR6	D , см^{-1}
34	6,789	3,24	-11,0
35	9,293	1,793	-75,8

Значения параметров магнитной анизотропии: $D = -11,0 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,00077$ для **34**, $D = -75,8 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,000012$ для **35**. Интересно то, что соединение **34** не обладает медленной магнитной релаксацией в связи с сильным магнитным диполь-дипольным взаимодействием между катионом кобальта и тетрахлоркобальтат-анионом. Соединение **35** даже в отсутствии постоянного магнитного поля демонстрирует медленную магнитную релаксацию.

Доминирующий рамановский механизм магнитной релаксации был обнаружен в работе [73] в которой обсуждаются два мооядерных комплексных

соединения Co(II) **36** ($[\text{Co}(\text{tppm})][\text{BPh}_4]_2$) и **37** ($[\text{Co}(\text{hpy})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$) с тригонально-призматической геометрией координационного узла. Эти соединения необходимо рассмотреть подробно, так как на их примере отчетливо видно, как незначительные искажения геометрии координационного узла влияют на магнитные свойства, что также подробно будет рассматриваться в главе 3.

Таблица 7 - Значения параметра магнитной анизотропии D , полученные аппроксимацией температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью гамильтониана (1) и CShM и для соединений **36** и **37**

Соединение	OC6	TPR6	D , cm^{-1}
36	15,893	0,554	-97,2
37	8,237	2,471	-107,5

Из рисунка 38 видно, что строение комплексов практически идентично, однако, геометрия координационного узла в комплексе **36** близка к идеальной тригональной призме, что нельзя сказать о комплексе **37**, в котором координационный узел имеет искаженное тригонально-призматическое строение (таблица 7).

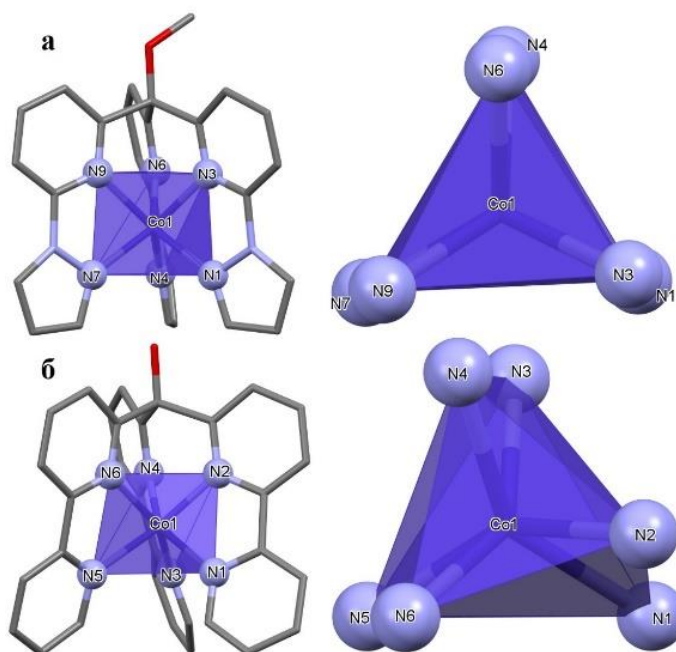


Рисунок 38 – Структура комплексов **36** (а) и **37** (б)

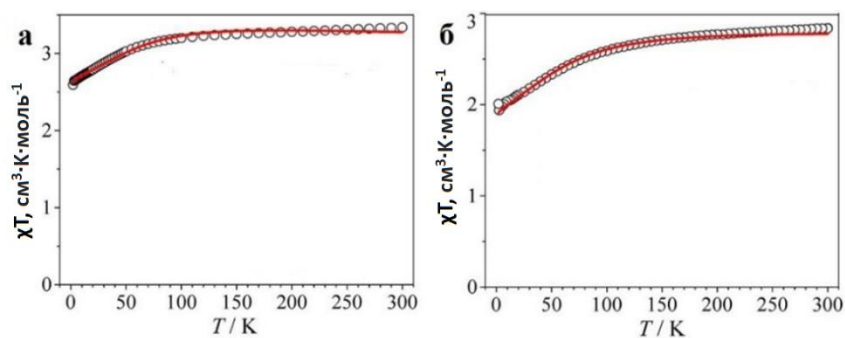


Рисунок 39 – Зависимость $\chi_M T$ от температуры для **36** (а) и **37** (б) (кружки), линии соответствуют наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1)

Аппроксимация температурной зависимости $\chi_M T$ (рисунок 39) показала в обоих случаях сильную аксиальную магнитную анизотропию, (наилучшая сходимость была достигнута, используя гамильтониан (1) при следующих значениях параметров: $g_x = g_y = 2,30(2)$, $g_z = 3,06(3)$, $D = -97,2(2)$ см⁻¹, $|E| = 9,3(1) \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ для **36**; $g_x = g_y = 2,43(3)$, $g_z = 2,59(2)$, $D = -107,5(4)$ см⁻¹, $|E| = 3,5(3)$ см⁻¹ для **37**; но при этом динамические магнитные свойства комплексов значительно отличаются (рисунок 40).

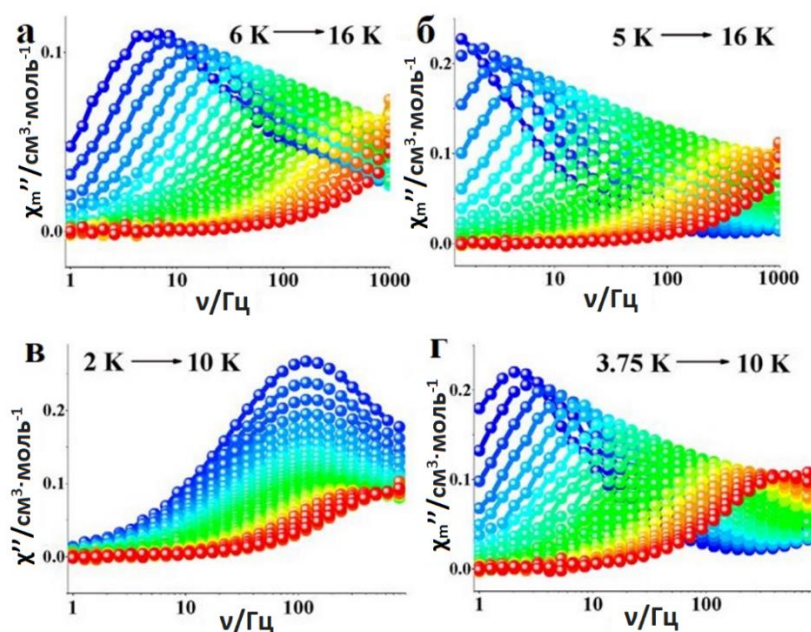


Рисунок 40 - Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (χ'') от температуры для **36** (а, б) и **37** (в, г) при нулевом и постоянном поле 1000 Э соответственно

Интересно, что соединения **36** и **37** так же, как и соединение **35**, проявляет медленную магнитную релаксацию в отсутствие внешнего магнитного поля (Рисунок 40 а, в). Медленная релаксация намагниченности в соединении **36** (Рисунок 40 а, б) реализуется по механизму Орбаха с эффективным энергетическим барьером $U_{\text{эфф}} = 192 \text{ см}^{-1}$, что является одним из лучших показателей для моноионных магнетиков на основе переходных металлов и примерно в 10 раз больше, чем у комплекса **37**, для которого величина эффективного барьера всего 20 см^{-1} ($U_{\text{эфф}} = 20 \text{ см}^{-1}$). Такая выраженная разница объясняется доминированием рамановского процесса и квантового туннелирования намагниченности в соединении **37** (рисунок 33 в, г), которое возникает вследствие структурных искажений и понижения локальной симметрии до C_3 , в то время как комплекс **36** характеризуется практически идеальной тригонально-призматической геометрией (локальная симметрия D_3). Это также подтверждают *ab initio* расчеты методом CASSCF/NEVPT2. Значения параметров магнитной анизотропии ($D = -97,3 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,2 \text{ см}^{-1}$ для **36** и $D = -113,6 \text{ см}^{-1}$, $E = 2,6 \text{ см}^{-1}$ для **37**) полученные этим методом, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Результаты расчетов подкрепляют тезис о том, что уменьшение эффективного барьера связано с эффектом туннелирования намагниченности, так как ромбический параметр магнитной анизотропии в случае комплекса **36** имеет практически нулевое значение ($E = 0,2 \text{ см}^{-1}$), в то время как в комплексе **37** он в 13 раз больше ($E = 2,6 \text{ см}^{-1}$).

На рисунке 41а изображен клатрохелат кобальта(II) **38** состава $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AcPyOx})_3\text{BC}_6\text{H}_5]\text{ClO}_4$ [74]. Значения CShM свидетельствуют о том, что координационный узел имеет строение искаженной тригональной призмы (CShM: OS6 = 10,042; TPR6 = 2,006).

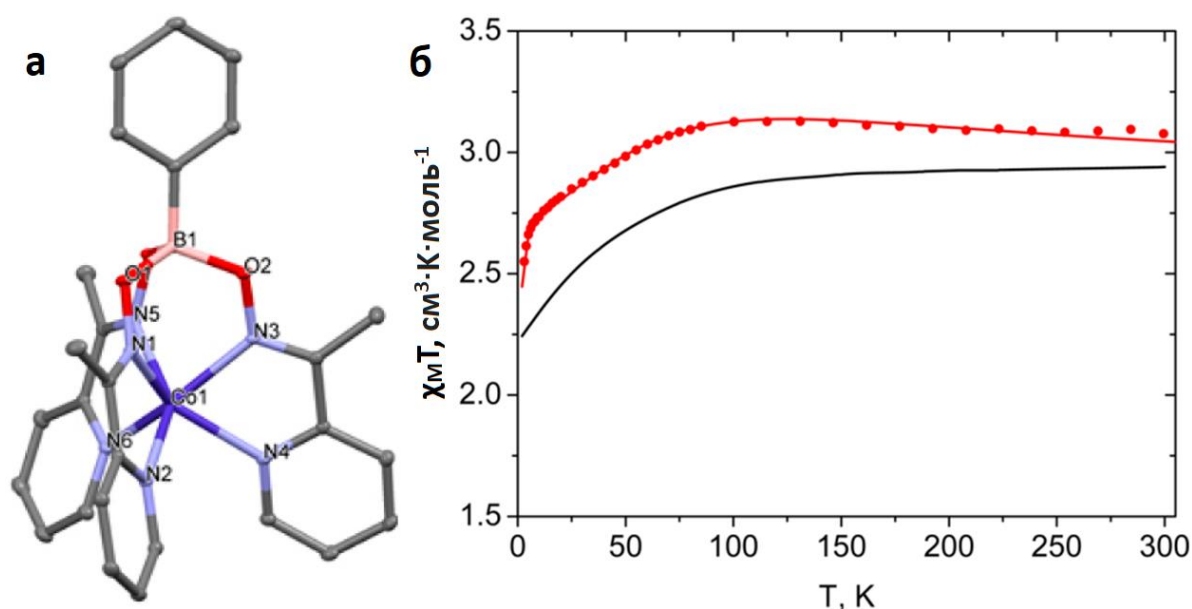


Рисунок 41 - Строение соединения **38** (а), зависимость $\chi_M T$ от T (б) (кружки), красная линия соответствует наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1), черная линия представляет данные, полученные в соответствии с расчётами CASSCF

Параметры магнитной анизотропии и значения главных компонент g -тензора были получены как методом спектроскопии ^1H ЯМР ($g_{\perp} = 2,22$, $g_{\parallel} = 2,86$, $D = -95 \text{ см}^{-1}$), так и аппроксимацией зависимости $\chi_M T$ от T (рисунок 41б) с использованием спинового гамильтониана (1) ($g_{\perp} = 2,08$, $g_{\parallel} = 3,09$, $D = -86 \text{ см}^{-1}$). Можно отметить весьма близкие значения, полученные различными экспериментальными методами, и их хорошую корреляцию с результатами квантовохимического моделирования методом CASSCF: $g_x = 2,03$, $g_y = 2,05$, $g_z = 2,92$, $D = -78 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,019$.

Соединение **39** состава $(\text{HNEt}_3)^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{bhpm})_6]^-$ обладает сильной отрицательной аксиальной магнитной анизотропией ($D = -115 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,024$, $g = 3,05$) [75]. Структура комплекса изображена на рисунке 42.

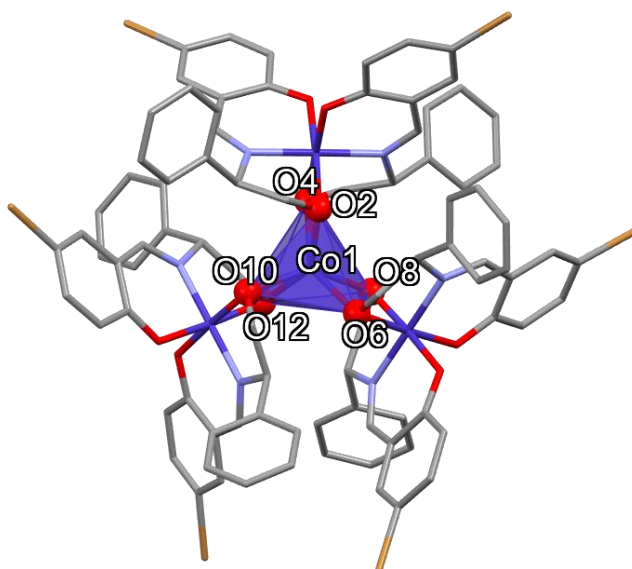


Рисунок 42 - Строение соединения **39**

Координационный полиэдр иона Co имеет строение искаженной тригональной призмы ($\text{OC6} = 9,548$; $\text{TPR6} = 2,221$).

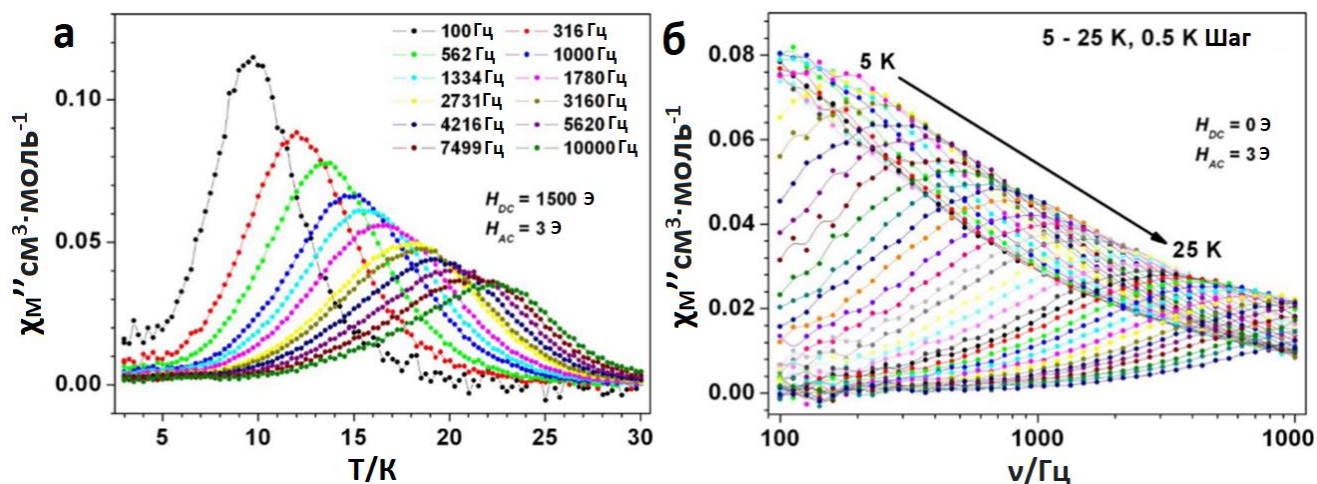


Рисунок 43 – Зависимость χ'' от T при различных частотах переменного магнитного поля при $H_{\text{DC}} = 1500$ Э (а), частотная зависимость χ'' при различной температуре (5 – 25 К) при $H_{\text{DC}} = 0$ Э (б)

Комплекс **39** характеризуется медленной магнитной релаксацией как в приложенном постоянном магнитном поле 1500 Э (Рисунок 43 а), так и в его отсутствии (Рисунок 43 б).

Тригонально-призматической геометрией [76] координационного узла (CShM: OC6 = 10,866; TPR6 = 1,382) характеризуется соединение **40** состава [Co(pprz)]. Структура соединения представлена на рисунке 44.

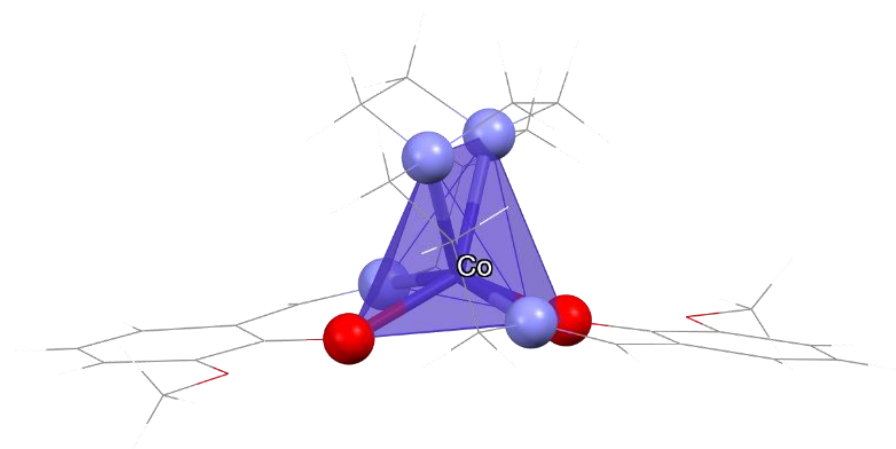


Рисунок 44 – Строение соединения **40**

Наилучшее описание экспериментальной зависимости получено при следующих значениях параметров магнитной анизотропии и изотропного g – фактора: $D = -31 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0,000013$, $g = 2,47$ (Рисунок 45а).

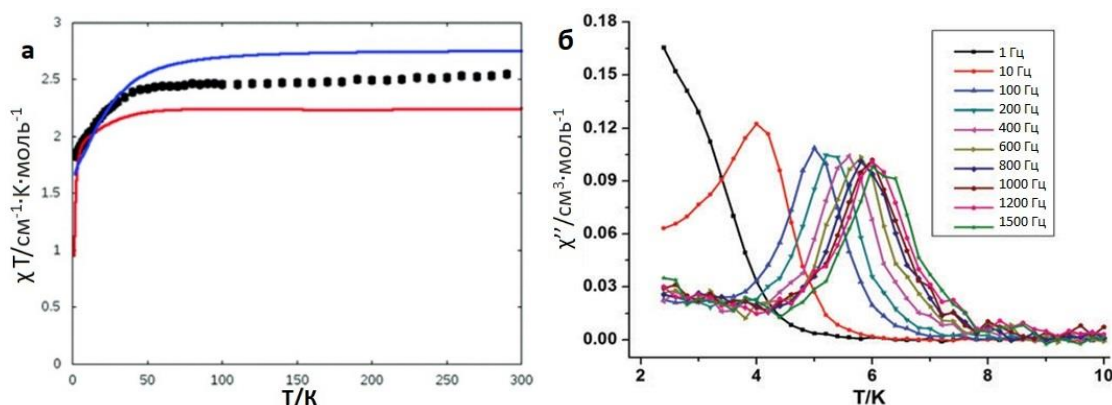


Рисунок 45 – температурная зависимость χT (точки), синяя линия соответствует наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1), красная линия представляет данные, полученные в соответствии с расчётами CASSCF (а), температурная зависимость χ'' при различных частотах (б)

Чтобы получить дальнейшее представление и исследовать динамическое магнитное поведение, измерения магнитной восприимчивости в переменном поле

были выполнены в диапазоне температур 1,8–10 К при нулевом постоянном поле и переменном магнитном поле 3,0 Э, с частотами от 1 до 1500 Гц. Зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты (рисунок 45б) наблюдается на графике зависимости χ'' от Т ниже 10 К, что свидетельствует о медленной релаксации намагниченности.

Комплекс **41** [77] состава $[\text{Co}(\text{AcMeImd})_3\text{BPh}]\text{ClO}_4$ имеет тригонально-призматическое строение координационного узла (CShM: OC6 = 13,462; TPR6 = 0,905).

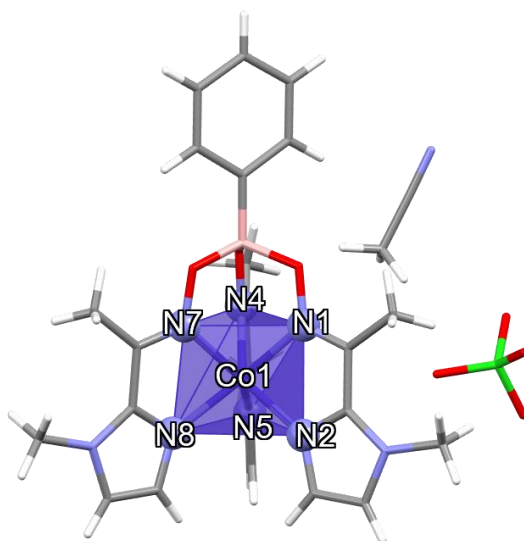


Рисунок 46 - Строение соединения **41**

Величина аксиального параметра магнитной анизотропии для соединения **41** составляет $-102,5 \text{ см}^{-1}$. Для комплекса **41** характерна медленная магнитная релаксация как в отсутствии внешнего магнитного поля, так и при 1000 Э.

Еще одним примером клатрохелатного моно-ионного магнетика может служить соединение **42** состава $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$, полученное Новиковым с сотр. [78], которое характеризуется тригонально-призматической геометрией координационного узла (CShM: OC6 = 16,272; TPR6 = 0,828). Строение комплекса и температурная зависимость $\chi_{\text{M}}T$ (2 – 300 К) приведены на рисунке 47.

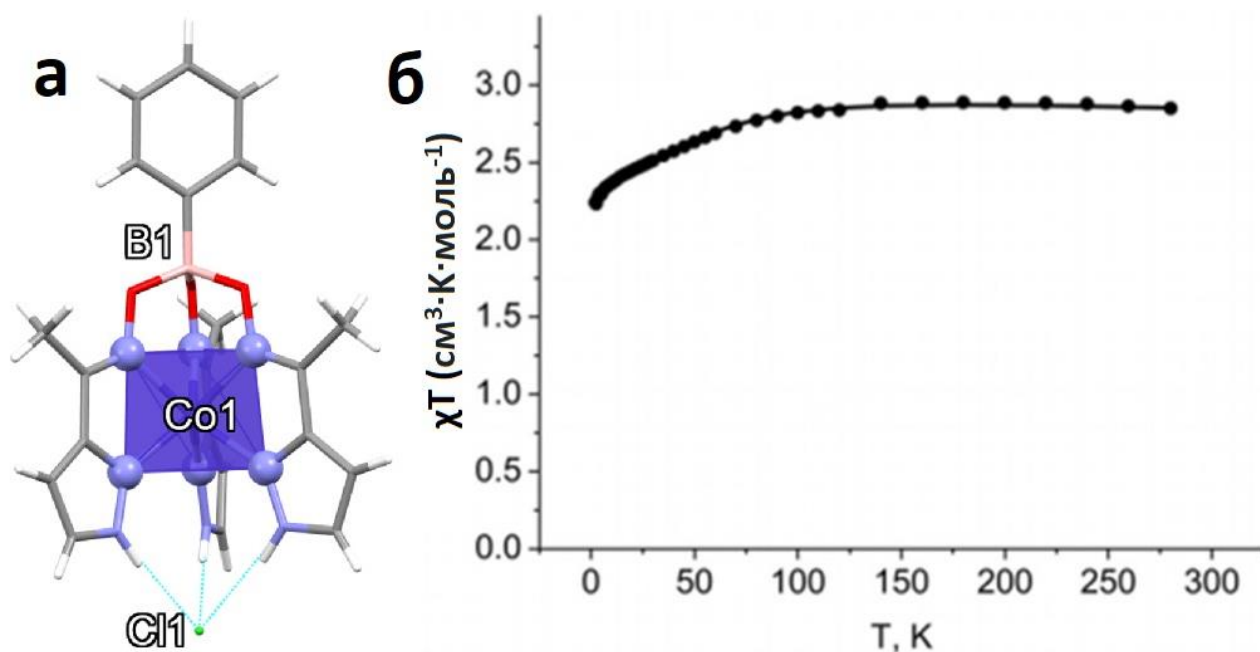


Рисунок 47 – Строение $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$ (а) и зависимость $\chi_{\text{M}}T$ от T (точки), черная линия соответствует наилучшей аппроксимации в рамках модели спинового гамильтониана (1) (б)

Значения параметров магнитной анизотропии: $D = -82 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,003$. Приемлемая подгонка достигается только при отрицательном значении аксиального параметра магнитной анизотропии D . Кроме этого, параметр магнитной анизотропии был получен с помощью метода ЯМР $D = -109 \text{ cm}^{-1}$, используя гамильтониан (1). Данные, полученные с помощью низкотемпературного магнетохимического анализа и ядерного магнитного резонанса, хорошо согласуются. Параметры магнитной анизотропии, полученные с использованием приближения CASSCF/NEVTP2 ($D = -110 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,004$), также хорошо согласуются с экспериментальными.

Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости в переменном поле для комплекса **42** измерялась в отсутствии внешнего постоянного магнитного поля (рисунок 48а) и в приложенном поле 1500 Э (рисунок 48б).

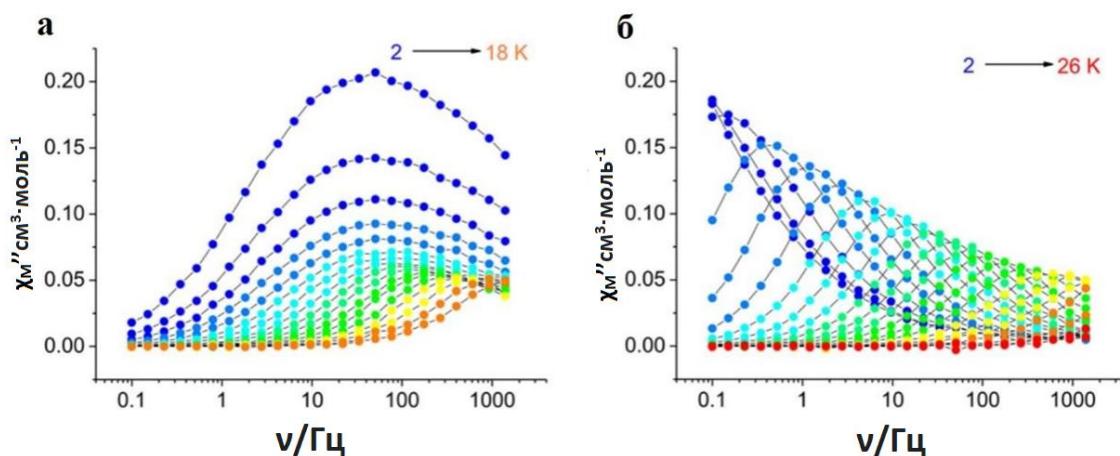


Рисунок 48 – Частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости при различных температурах в отсутствии внешнего постоянного магнитного поля (а) и в приложенном поле $H_{DC} = 1500$ Э (б)

Соединение **42** в отсутствии внешнего магнитного поля демонстрирует медленную магнитную релаксацию (рисунок 48а). В обоих случаях, при низких температурах доминирующим релаксационным процессом является квантовое туннелирование. Как в отсутствии внешнего постоянного магнитного поля, так и при 1500 Э рамановский механизм релаксации преобладает при больших температурах, а релаксация по механизму Орбаха вносит свой вклад только при самых высоких температурах. Тем не менее, рамановский процесс сильно влияет на время релаксации, поэтому наблюдаемый эффективный барьер перемагничивания ($U_{эфф} = 101$ см⁻¹) намного ниже, чем орбаховский барьер ($U_{Орб} = 152$ см⁻¹).

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать вывод, что октаэдрическая геометрия координационного полиэдра способствует реализации легкой плоскости намагничивания (положительным значениям аксиального параметра магнитной анизотропии D). Отсюда также видно, что тригонально-призматическая геометрия обеспечивает отрицательные и большие по величине значения D , а также, что очень важно, абсолютное большинство комплексов в отсутствии внешнего магнитного поля демонстрируют медленную магнитную релаксацию, что в случае октаэдрических комплексов не встречается. Но необходимо отметить и то, что даже

при положительных значениях D , соединения Co(II) могут вести себя как моноионные магнетики, а механизмы релаксации в таких комплексах заслуживают особого внимания и более подробного изучения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы

Для синтеза соединений использовали коммерчески доступные реактивы и растворители без дополнительной очистки: дициандиамид ($C_2H_4N_4$) «х.ч.», нитрат аммония NH_4NO_3 «ч.д.а.», ацетилацетон ($C_5H_8O_2$) «х.ч.», гидразин гидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$, 100%), диацетилмоноксим $C_4H_7NO_2$ (99%, Alfa Aesar), перхлорат кобальта(II) гексагидрат $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Alfa Aesar), хлорид кобальта(II) $CoCl_2$ (99%, Alfa Aesar), роданид калия $KNCS$ (99%, Alfa Aesar).

2.2. Синтез соединений

Синтез 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина осуществляли в 4 стадии в соответствии со схемой 1 [79].

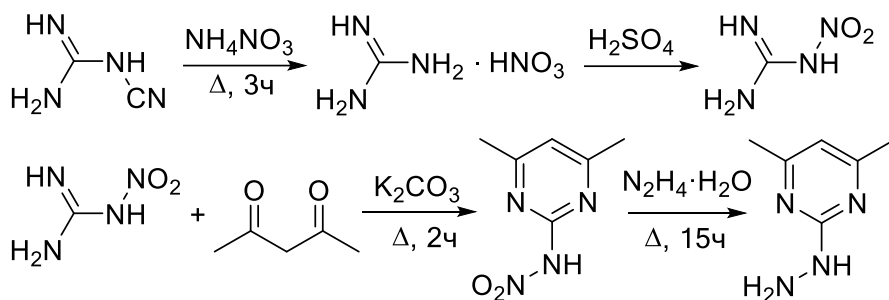


Схема 1 – Синтез 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина

2,2'-((Бутан-2,3-диилиден)бис(гидразин-1-ил-2-илиден))бис(4,6-диметилпиримидин) (L^I)

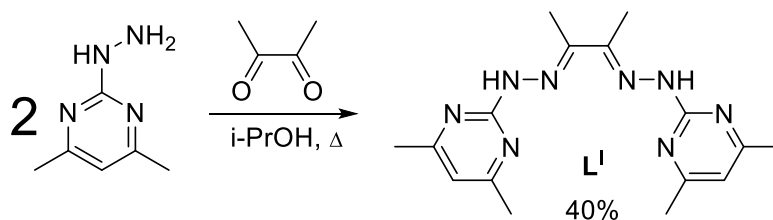


Схема 2 – Синтез L^I

Горячий раствор диацетила (0,25 г, 0,029 моль) в изопропанолe (2 мл) добавляли к кипящему раствору 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина (0,83 г, 0,0058 моль) в изопропанолe (15 мл). Затем приливали уксусную кислоту (три капли) и раствор и кипятили в течение 4 часов. После испарения одной трети

раствора от первоначального объема образовывался светло-желтый кристаллический осадок, который затем отделяли фильтрованием. Твердое вещество промывали изопропанолом и перекристаллизовывали из *n*-бутанола. Выход: 0,38 г (40%). $T_{пл} > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_8$ вычислено: С, 58.88; Н, 6.79; N, 34.33%; Найдено: С, 59.4; Н, 6.40; N, 34.6%

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3368 $\nu(\text{NH})$, 3346 $\nu(\text{NH})$, 1723 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1705 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1591, 1557, 1516, 1335, 1177, 1154, 1100, 1060, 1012, 984, 943, 827, 787, 776, 722.

Спектр ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц, δ , м.д.) δ 9.79 (2H, с, NH), 6.65 (2H, с, $\text{H}_{\text{аром}}$), 2.30 (12H, с, CH_3), 2.21 (6H, с, CH_3).

2,2'-(Бутан-2,3-диилиден)бис(гидразин-1-ил-2-илиден))дихинолин (L^{II})

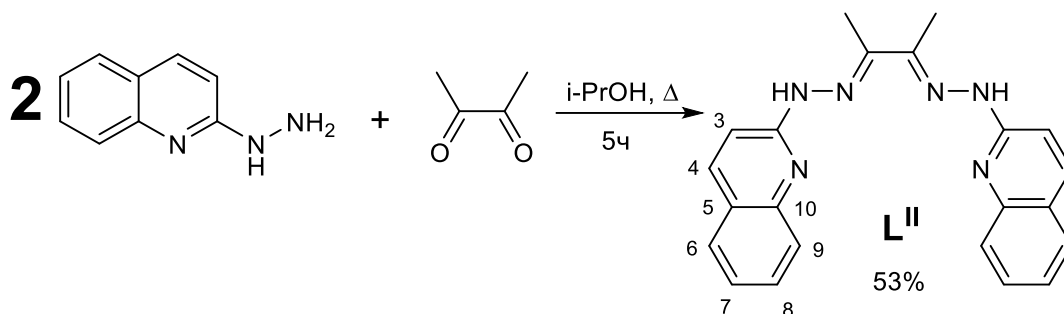


Схема 3 – Синтез L^{II}

К горячему раствору 0,64 г (4 ммоль) 2-гидразинхинолина в 8 мл изопропанола приливали раствор 0,17 г (2 ммоль) диацетила в изопропанол. Реакционную смесь нагревали в течение 4.5 ч с обратным холодильником. Выпавший кристаллический желтый осадок отфильтровывали и промывали изопропанолом. Полученный гидразон перекристаллизовывали из бутанола. Выход: 53%. $T_{пл} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6$ вычислено % С, 71.72 Н, 5.47 N, 22.81, найдено % С, 71.6 Н, 5.51 N, 22.5.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3337 $\nu(\text{NH})$, 1616, 1606 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1572, 1463, 1429, 1377, 1287, 1244, 1154, 1135, 1120, 1017, 985, 944, 903, 828, 783, 760.

Спектр ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д. (J, Гц)): 2.32 (с, 6H, CH_3), 7.29 (т, 2H, $\text{H}^7_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0), 7.59 (т, 2H, $\text{H}^8_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0), 7.63 (м, 4H, $\text{H}^{4,6}_{\text{аром}}$), 7.78 (д., 2H, $\text{H}^9_{\text{аром}}$, $^2J_{\text{HH}}$ 6.0), 8.18 (д., 2H, $\text{H}^3_{\text{аром}}$, $^2J_{\text{HH}}$ 6.0), 10.21 (с., 2H, NH).

1,1'-Бис(1-((пирид-2-илметилден)гидразон)этил)ферроцен (L^{III})

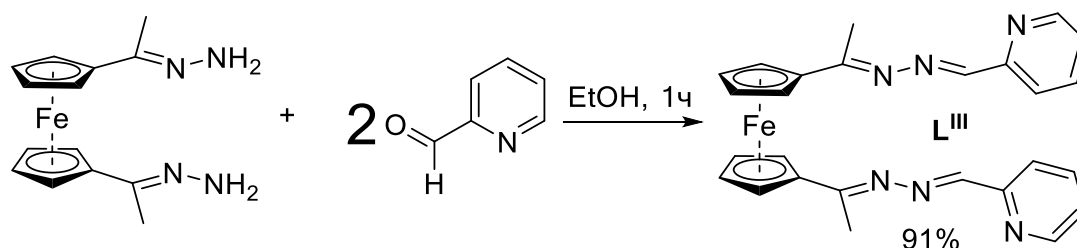


Схема 4 – Синтез L^{III}

Синтез проводился по модифицированной методике [80]. Смесь 1,1'-диацетилферроцендигидразона (1,2 г, 4 ммоль) и 2-пиридинкарбоксальдегида (0,86 г, 8 ммоль) в абсолютном этаноле перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Красный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Выход: 91%. $T_{\text{пл}} > 200$ °С. Для $C_{26}H_{24}N_6Fe$ вычислено: С, 65,5; Н, 5,7; N, 16,4%; Найдено: С, 65,9; Н, 5,3; N, 16,6%

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3052 $\nu(\text{C-H})$, 2863, 1610 $\nu(\text{C=N})$, 1580, 1478, 1449 $\nu(\text{C=C})$, 1271 $\nu(\text{N-N})$, 753 $\delta(\text{C-H})$.

Спектр ^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 300 МГц, δ , м.д.) δ 8.61 (2H, с, CH=N), 8.36 (2H, с, пиридил H^6), 8.00 (2H, д, пиридил H^3), 7.74 (2H, т, пиридил H^5), 7.40 (2H, д, пиридил H^4), 4.94 (4H, цикlopentadiенил H_a), 4.54 (4H, цикlopentadiенил H_β), 2.39 (6H, с, CH_3).

$[\text{CoL}(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMCO}$ (**I**)

Горячий раствор $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,28 г, 0,07 ммоль) в метаноле (3 мл) приливали к кипящему раствору L^{I} (0,2 г, 0,7 ммоль) в метаноле (5 мл). Через 5 мин к образовавшемуся темно-красному раствору добавляли кристаллический KSCN (0,15 г, 3,00 ммоль). Сразу образовался кристаллический осадок. Реакционную смесь кипятили 1 час. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из ДМСО. Через три дня из раствора выпадали темно-красные кристаллы соединения **I**. Выход: 0,30 г (68%). $T_{\text{пл}} > 260$ °С. Для $C_{20}H_{28}\text{CoN}_{10}\text{OS}_3$ вычислено: С, 41,44; Н, 4,87; Co, 10,17, N, 24,17, O, 2,76; S, 16,59 %. Найдено: С, 41,6; Н, 5,24; N, 23,9; Co, 9,91%.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3146 $\nu(\text{NH})$, 2069 $\nu(\text{NCS}^-)$, 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1601 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1552, 1433, 1387, 1232, 1199, 1178, 1131, 1016, 931, 842, 770, 702, 631, 570, 532, 507, 475, 433.

[CoLCl₂] $\cdot$ H₂O (II)

Горячий раствор $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,14 г, 0,006 моль) в метаноле (3 мл) добавляли к кипящему раствору **L^I** (0,2 г, 0,006 моль) также в метаноле (5 мл). Раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов и оставили на ночь после охлаждения. Образовавшийся красный кристаллический осадок соединения **II** промывали метанолом и сушили в вакууме. Выход: 0,10 г (37%). $T_{\text{пл}} > 260^\circ\text{C}$. Для $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CoN}_8\text{O}$ вычислено: С, 40,52; Н, 5,10; Cl, 14,95, Co, 12,43, N, 23,63, O, 3,27%; Найдено: С, 41,0; Н, 4,60; N, 23,2%.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3500 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3174 $\nu(\text{NH})$, 1633 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1595 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1540, 1427, 1352, 1262, 1238, 1205, 1115, 975, 851, 835, 782, 711, 675, 630, 530.

[CoL^{II}(NCS)₂] $\cdot$ 2DMCO (III)

Горячий раствор $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12 г, 0,3 ммоль) в метаноле (3 мл) добавляли к кипящему раствору **L^{II}** (0,11 г, 0,8 ммоль) в метаноле (10 мл). Спустя 2 минуты, в светло-коричневый раствор добавляли твердый KSCN (0,06 г, 0,6 ммоль), образовывался кристаллический осадок. Реакционную смесь кипятили 2 часа с обратным холодильником. Осадок фильтровали и перекристаллизовывали из смеси ДМСО – этанол (1:1 об.). Через два дня в растворе образовались коричневые кристаллы комплекса **III**. Выход: 0,14 г (70%). $T_{\text{пл}} > 260^\circ\text{C}$. Для $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{CoN}_8\text{O}_2\text{S}_4$ вычислено: С, 48,06; Н, 4,61; Co, 8,42, N, 16,01, O, 4,57; S, 18,33 %. Найдено: С, 48,2; Н, 4,4; N, 16,1.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3133 $\nu(\text{NH})$, 2087 $\nu(\text{NCS}^-)$, 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1617 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1602 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1521, 1483, 1424, 1386, 1310, 1276, 1242, 1226, 1172, 1141, 1034, 970, 942, 862, 832, 815, 797, 772, 749, 728, 645, 634, 632, 554, 525, 506, 483, 471, 445, 416.

[CoL^{III}Cl₂] $\cdot$ 0.1H₂O (IV)

Горячий раствор 0,084 г (0,00031 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл метанола добавляли к горячему раствору 0,15 г (0,00031 моль) **L^{III}** в 5 мл метанола. Полученный вишнево-красный раствор кипятили с обратным холодильником в

течение 3 часов. При стоянии в течение 3 суток образовывались темно-красные кристаллы соединения **IV**. Выход: 0,10 г (82%). $T_{пл} > 250^{\circ} \text{C}$. Для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CoFeN}_6$ вычислено: C, 51.15; H, 3.96; Cl, 14.95, Co, 9.72, Fe, 9.20, N, 13.86%; Найдено: C, 51.4; H, 4.4; N, 13.6%.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3550 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 1633 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1622 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1598, 1468, 1348, 1286, 1183, 1115, 1048, 927, 810, 760, 736, 694, 622.

2.3. Рентгеноструктурное исследование

Дифракционные данные для монокристаллов **I-IV** были собраны на дифрактометре CCD Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England), источник излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 с использованием программы SHELXTL [81]. Координаты всех атомов, за исключением водорода, уточнены с анизотропными тепловыми параметрами. Положения атомов водорода были получены при помощи разностных преобразований Фурье и уточнены в рамках модели «наездника». Информация о структурах **I-IV** представлена в Кембриджской структурной базе данных (CCDC).

Таблица 8 - Кристаллографические данные для соединений **I-IV**.

Соединение	I [CoL ^I (NCS) ₂]·Д MCO	II [CoL ^I Cl ₂]·H ₂ O	III [CoL ^{II} (NCS) ₂]·Д MCO	IV [CoL ^{III} Cl ₂]·0.1H ₂ O
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₂₂ CoN ₁₀ S ₂ , C ₂ H ₆ OS	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ CoN ₈ , H ₂ O	C ₂₃ H ₂₀ CoN ₈ S ₂ , 2(C ₂ H ₆ OS)	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ CoFeN ₆ O _{0.0} 9
T, K	100.0(1)	150.0(1)	293	100.0(1)
Кристаллографическая система,	Триклинная, P1	Триклинная, P1	Моноклинная, C2/c	Тетрагональная, P4 ₁ 2 ₁ 2

Соединение	I [CoL ^I (NCS) ₂]·Д MCO	II [CoL ^I Cl ₂]·H ₂ O	III [CoL ^{II} (NCS) ₂]·Д MCO	IV [CoL ^{III} Cl ₂]·0.1H ₂ O
пространствен ная группа				
Элементарная ячейка <i>a</i> , Å	10.1416 (4)	7.3262(3)	14.6399(8)	13.1248(2)
<i>b</i> , Å	10.5317(4)	9.4868(5)	13.9674(5)	13.1248(2)
<i>c</i> , Å	12.8558(4)	15.4805(6)	17.1940(16)	14.3338(2)
α, град	84.312(3)	103.132(4)	90.0	90.0
β, град	89.222(3)	90.420(3)	114.285(5)	90.0
γ, град	70.123(3)	103.849(4)	90.0	90.0
Мин. и макс. остаточная плотность [e/Å ³]	-0.49, 0.52	-0.45, 0.45	-0.58, 1.03	-0.34, 0.48
Число параметров	419	253	233	171
Объем, Å ³	1284.64 (8)	1015.17(8)	3204.738	2469.15(8)
<i>Z</i>	2	2	4	4
Вычисленная плотность	1.498	1.552	1.436	1.635
Коэф. поглощения, см ⁻¹	0.947	1.134	0.836	1.505
F(000)	602	490	1452	1239
Размер кристалла, мм	0.40x0.37x0.36	0.35x0.31x0.27	0.37x0.15x0.15	0.35x0.15x0.15

Соединение	I [CoL ^I (NCS) ₂]·Д MCO	II [CoL ^I Cl ₂]·H ₂ O	III [CoL ^{II} (NCS) ₂]·Д MCO	IV [CoL ^{III} Cl ₂]·0.1H ₂ O
Диапазон θ	3.19-29.07	2.86-31.41	3.0-32.1	3.10-29.05
Диапазон индексов	-13 $\leq$ h $\leq$ 13, -14 $\leq$ k $\leq$ 14, -16 $\leq$ l $\leq$ 17	-9 $\leq$ h $\leq$ 9, -12 $\leq$ k $\leq$ 12, -21 $\leq$ l $\leq$ 17	-21 $\leq$ h $\leq$ 19, -20 $\leq$ k $\leq$ 20, -25 $\leq$ l $\leq$ 24	-13 $\leq$ h $\leq$ 17, -17 $\leq$ k $\leq$ 12, -17 $\leq$ l $\leq$ 19
Отражений всего/уник.	11023, 6832	9329, 5352	22062, 5545	9188, 3260
Полнота до θ = max	0.993	0.996	0.992	0.998
Значение R индексов [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.03995	R ₁ =0.0405, wR ₂ =0.0784	R ₁ = 0.0544, wR ₂ = 0.1156	R ₁ = 0.0258, wR ₂ = 0.0598
R индексы (все данные)	R ₁ = 0.0733, wR ₂ = 0.0788	R ₁ =0.0572, wR ₂ =0.0841	R ₁ = 0.0640, wR ₂ = 0.0624	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0624
CCDC	1896735	2018579	2020491	2043152

2.4. Магнитометрия

Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллических образцов была получена с использованием SQUID-магнитометра (MPMS-5XL, Quantum Design) и системы измерения физических свойств PPMS-9, для измерения магнитной восприимчивости при постоянном и переменном поле.

2.4.1. Магнитные свойства в постоянном магнитном поле

Температурная зависимость магнитной восприимчивости измерялась на поликристаллических образцах **I-IV** в интервале температур 2–300 К в приложенном магнитном поле 1000 Э.

Диамагнитные поправки учитывались с использованием констант Паскаля. Намагниченность измеряли при T = 2 и 5 К для **I**, T = 2, 4, 5,5, 10 К для **II**, T = 2, 3,

5,5 К для **III**, T = 2, 3, 4, 5,5 и 10 К для **IV**. Для расчета параметров спинного гамильтониана использовалась программа PH1 [82].

Параметры магнитного обменного взаимодействия были рассчитаны в приближении молекулярного поля [83] при помощи уравнения:

$$\chi_m' = \frac{\chi_m}{1 - \frac{zJ}{N_A \mu_B^2} \chi_m} \quad (10)$$

где χ_m - молярная магнитная восприимчивость магнитоизолированного комплекса, N_A - постоянная Авогадро, а zJ - параметр межмолекулярного обменного взаимодействия, μ_B – магнетон Бора.

2.4.2. Магнитные свойства в переменном магнитном поле

Динамическая магнитная восприимчивость была измерена в переменном поле с амплитудой 4 Э в отсутствии внешнего постоянного поля и в приложенных полях напряженностью 1000 и 3200 Э в диапазоне частот 10-10 000 Гц при температурах 2–7 К для **I**, от 1 до 1400 Гц в диапазоне температур от 2 до 7 К для **II**, от 1 до 1400 Гц в диапазоне температур от 1,8 до 4 К для **III**, от 1 до 1400 Гц в диапазоне температур от 1,8 до 4,5 К для **IV**. Полученные данные аппроксимировались для каждого значения температуры с помощью программы SS-FIT [84].

2.5. Методика квантово-химических расчетов

Квантовохимические расчеты электронной структуры комплексов **I-IV** были выполнены с использованием многодетерминантной волновой функции, в рамках метода полного активного пространства с усреднением по состояниям (SA-CASSCF) [85, 86, 87], с последующим уточнением по теории возмущения второго порядка N-электронных валентных состояний (NEVPT2) [88-91]. Для учета скалярных релятивистских эффектов использовалась стандартная процедура Дугласа – Кролла – Гесса (DKH) второго порядка [92]. Для всех атомов использовалась сегментированная полностью релятивистски сжатая версия [93] поляризованного трехэкспонентного базисного набора гауссовых функций группы

Альрихса def2-TZVP [93-95]. Для сокращения времени вычислений использовалось приближение тождественного приближения (resolution of identity) с разложением электронной плотности по дополнительному базисному набору [96]. Спин-орбитальное взаимодействие было учтено в рамках квазивыврожденной теории возмущений (quasi-degenerate perturbation theory - QDPT) [97]. Активное пространство для расчетов методом CASSCF было построено из 5 молекулярных орбиталей с преобладающим вкладом 3d-атомных орбиталей атома кобальта и 7 электронов - CAS(7,5). В разложение волновой функции были включены все возможные мультиплетные состояния, порождаемые в электронной конфигурации d^7 , а именно 10 квартетных и 40 дублетных состояний.

Для всех расчетов координаты ядер неводородных атомов были взяты из данных PCA, а положения атомов водорода оптимизированы с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом BP86 и базисным набором def2-TZVP [94, 95, 98]. Расчеты проводились в программе ORCA [99, 100].

Квантово-химические расчеты параметров гамильтониана Гриффитса Δ_{ax} и Δ_{rh} для соединений **I-III** проводились в программе MOLCAS с использованием метода CASSCF, с поправками по теории возмущений второго порядка (CASPT2) для учета как статической [101], так и динамической электронной корреляции [102]. Активное пространство включало семь d-электронов (Co^{II}), распределенных на пяти 3d-орбиталях. Для учета скалярных релятивистских эффектов использовалась стандартная процедура Дугласа – Кролла – Гесса (DKH) второго порядка [92]. В качестве расчетного базиса использовался ANO-RCC со следующей схемой сжатия: 6s5p3d2f1g для Co, 4s3p2d1f для Cl, 4s3p2d для C и N и 2s для H. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в приближении SO-SI (Spin-Orbit State Interaction) [103].

3. Обсуждение результатов

3.1. Корреляция аксиального параметра магнитной анизотропии и формы координационного полиэдра

На основе литературного обзора, можно сделать предварительный вывод о том, что наблюдается по крайней мере качественная зависимость между величиной (знаком) параметра магнитной анизотропии и геометрией (симметрией) координационного полиэдра гексакоординированного иона Co(II) для широкого ряда соединений, строение и магнитные свойства которых обсуждены в разделе 1.4. . Близость к тригонально-призматическому строению характерна для соединений с отрицательным по знаку параметром аксиальной магнитной анизотропии D , в то время как близость к октаэдрическому строению чаще всего способствует положительному значению параметра D . Как было показано в разделе 1.3. , CShM позволяет количественно описать близость координационной сферы к эталонной симметрии. Ранее CShM был применен рядом авторов для сравнения небольших рядов близких по строению соединений Co(II) [70,104]. Использование параметра позволяет привести к общему знаменателю многие структурные характеристики координационного узла, такие как валентные углы, длины связей и координаты атомов. Параметр CShM является интегральной характеристикой отклонения структуры от выбранной идеальной формы, приводя к общему знаменателю изменения многих структурных характеристик координационного узла, таких как валентные углы и длины связей.

В таблице 9 собраны значения D , полученные аппроксимацией экспериментальных данных магнитной восприимчивости с использованием гамильтонина (1), для ранее изученных мооядерных комплексных соединений с гексакоординированным ионом Co(II) , проявляющие свойства SIM, вместе с вычисленными значениями CShM, характеризующие степень отклонения координационного полиэдра от идеальной тригонально-призматической (CShM TPR6) и октаэдрической (CShM OC6) симметрии. Для этого использовали алгоритм, предложенный Пински и Анвиром [32], в программе SHAPE2.1 [44] (в

таблице П5 Приложения, перечислены коды регистрации CSD соответствующих соединений в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных [105] и названия лигандов, на основе которых были синтезированы выбранные координационные соединения).

Таблица 9 - значения $D_{\text{эксп}}$ (см^{-1}), полученные аппроксимацией экспериментальных данных температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием гамильтониана (1) для серии гексакоординированных мооядерных координационных соединений Co(II) , вычисленные значения TPR6, OC6, номера соединений в литературном обзоре и ссылки на соответствующие публикации.

Соединение	$D_{\text{эксп}}$	TPR6	OC6	№	Ссылка
$\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_2$	-65	0,557	12,431	-	[106]
$[\text{Co}(\text{tppm})][\text{BPh}_4]_2$	-97,2	0,554	15,893	36	[73]
$\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_{16}\text{H}_{33})_2$	-65	0,128	15,720	-	[106]
$[\text{Co}(\text{tppm})][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-80,7	0,588	14,920	-	[107]
$[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$	-82	0,828	16,272	42	[78]
$[\text{Co}(\text{AcPzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)\text{DMF}]_2(\text{B}_{10}\text{Cl}_{10})$	-85	0,862	15,245	-	[108]
$[\text{Co}(\text{TFIMTH})](\text{NO}_3)_2$	-72	0,866	11,882	-	[70]
$[\text{Co}(\text{AcMeImd})_3\text{BPh}]\text{ClO}_4$	-102,5	0,905	13,462	41	[77]
$[\text{Co}(\text{pprz})]$	-31	1,382	10,866	40	[76]
$\{\text{Na}[\text{Co}(\text{ctam})]\}(\text{BPh}_4)_3$	-75,8	1,793	9,293	35	[72]
$[\text{Co}(\text{AcPyOx})_3\text{BC}_6\text{H}_5]\text{ClO}_4$	-86	2,006	10,042	38	[74]
$[\text{HNEt}_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{bhpm})_6]$	-115	2,221	9,548	39	[75]
$[\text{Co}(\text{hpy})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-107,5	2,471	8,237	37	[73]
$[\text{Co}(\text{tlt})](\text{BF}_4^-)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	-127,6	2,757	7,373	-	[109]
$[\text{Co}(\text{tlt})](\text{ClO}_4^-)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	-116,0	3,016	7,301	-	[109]
$[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hpmp})_6]^-$	-24,7	3,171	7,778	31	[71]
$[\text{Co}(\text{tlt})]\text{ZnCl}_4^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	-87,20	3,185	6,875	-	[109]
$[\text{Co}(\text{ctam})][\text{CoCl}_4]$	-11	3,240	6,789	34	[72]
$[\text{H}(\text{DBU})]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hpmp})_6]^-$	-35,2	3,339	7,521	32	[71]
$[\text{Co}(\text{tlt})]\text{CoCl}_4^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	-60,60	3,835	5,833	-	[109]
$[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hppp})_6]^-$	-21,6	4,406	7,248	33	[71]

Соединение	D _{exp}	TPR6	OC6	№	Ссылка
[Co(pntdt)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	-25,80	5,14	12,849	30	[69]
[Co(bggg)(NCS) ₂]·DMCO	-78,7	5,4	10,11	I	[123]
[Co(bggg)Cl ₂]·H ₂ O	-68,4	6,15	11,29	II	[122]
[Co(doym) ₂](ClO ₄) ₂	-66,4	6,352	5,89	39	[63]
[Co(nah) ₂]	-18,4	6,559	5,906	26	[67]
[Co(hch) ₂]·2THF	-30,4	7,109	5,539	25	[67]
{[Co(bmb)(2,2'-bipy)]·0.5DMF} _n	-56,2	7,269	6,818	28	[68]
[Co(hbah) ₂]·CH ₂ Cl ₂	-27,4	7,823	4,991	27	[67]
[Co(pyrtpy) ₂](BPh ₄) ₂	-53,6	9,1	4,476	24	[66]
[Co(bbp) ₂][Co(NCS) ₄]·4DMF	39,00	9,286	4,718	14	[61]
[Co(C _n -terpy) ₂](BF ₄) ₂	47,50	9,389	4,11	-	[110]
[Co(2-Himap) ₂]	36,70	13,552	0,736	23	[65]
[Co(HATN)(hfac) ₂]·(CH ₂ Cl ₂)	-60,00 ^a	10,495	1,8	22	[64]
[Co(dmoyp) ₂](ClO ₄) ₂ ·MeCN	56,40	10,742	4,368	19	[63]
[Co(dmoyp) ₂](ClO ₄) ₂	68,10	10,882	4,085	18	[63]
[Co(ddoy) ₂](ClO ₄) ₂	61,10	10,95	4,206	17	[63]
[Co(ddoyb) ₂](ClO ₄) ₂	74,90	11,405	4,043	21	[63]
[Co(ddoym) ₂](ClO ₄) ₂	62,90	11,486	4,311	20	[63]
[Co(phf)Cl ₂]	35,2	11,82	1,853	IV	[130]
[Co(tlt)(NCS) ₂]	34,70	12,039	1,799	-	[109]
[Co(dimphen)(NCS) ₂]	82,90	13,281	2,143	16	[62]
[Co(mtpd) ₄ (NO ₃) ₂]	71,50	13,376	1,075	-	[111]
[Co(bbp)(NCS) ₂ (DMF)]·2DMF	69,50	13,483	1,395	15	[61]
[Co(hfac) ₂ (bpy)]	37,10	13,863	0,677	13	[60]
[Co(mtxqn) ₂ (SCN) ₂]	36,60	14,134	1,231	12	[59]
[Co(biq)(μ _{1,5} -dca) ₂] _n	66,40	14,310	0,665	11	[58]
Et ₄ N[Co(hfac) ₃]	117,80	14,539	0,182	10	[53]
[Co(^{Me} bik) ₂ (NCSe) ₂]	66,32	14,784	0,169	-	[112]
[Co(^{Me} bik) ₂ (NCS) ₂]	59,84	14,787	0,11	-	[112]
[Co(bmim) ₄ (tcm) ₂]	80,10	15,082	0,16	-	[113]

^a Не учитывается при расчете коэффициентов корреляции, так как вероятна ошибка при аппроксимации экспериментальных данных авторами работы [64] (см. приложение 2).

Соединение	D _{exp}	TPR6	OC6	№	Ссылка
[Co(py) ₄ (Cl) ₂]·H ₂ O	68,20	15,533	0,344	6	[50]
[Co(abpt) ₂ (tcm) ₂]	48,00	15,670	0,855	9	[52]
[Co(phpl) ₄ (NO ₃) ₂]	71,40	15,787	0,168	8	[51]
<i>Цис</i> -[Co(dmphe) ₂ (NCS) ₂]·0,25EtOH	98,00	15,977	0,908	43	[28]
[Co(py) ₄ (Br) ₂]	61,50	16,104	0,881	7	[50]
[Co(hfac) ₂ (MBIm) ₂]	67,65	16,185	0,096	3	[49]
[Co(hfac) ₂ (DMF) ₂]	71,47	16,236	0,093	4	[49]
{[Co(bimb)(H ₂ O) ₄]·(pmb)·2DMF} _n	57,5	16,266	0,134	-	[114]
[Co(bim) ₄ (tcm) ₂]	46,10	16,349	0,078	-	[113]
[Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	57,00	16,369	0,149	-	[115]
[Co(py) ₄ (SCN) ₂]	46,80	16,399	0,103	5	[50]
[Co(hfac) ₂ (Spy) ₂]	59,78	16,464	0,051	2	[49]
[Co(hfac) ₂ (MeCN) ₂]	64,46	16,578	0,062	1	[49]

Для зависимостей D – TPR6 (рисунок 49), D – OC6 (рисунок Рисунок 50) были рассчитаны коэффициенты корреляции. Наилучшая корреляция была установлена между параметром аксиальной анизотропии D и CShM TPR6, представленная на рисунке 49.

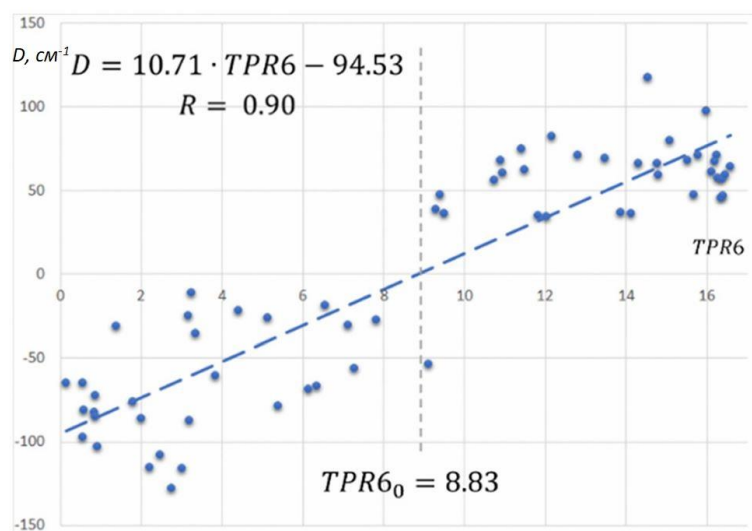


Рисунок 49 – зависимость (коэффициент корреляции R = 0.90) аксиального параметра магнитной анизотропии D от TPR6 (значение ноль соответствует идеальной тригонально-призматической симметрии). График построен на основе 64 соединений, представленных в таблице 9).

Из рисунка 49 видно, что соединения довольно равномерно распределены по диапазону значений TPR6, и значения D хорошо сгруппированы вокруг полученной линии тренда зависимости D от TPR6.

Зависимость параметра D от CShM OC6 (рисунок 50) характеризуется значительно меньшим коэффициентом корреляции и заметно большим разбросом значений вокруг линии тренда, особенно при больших значениях OC6.

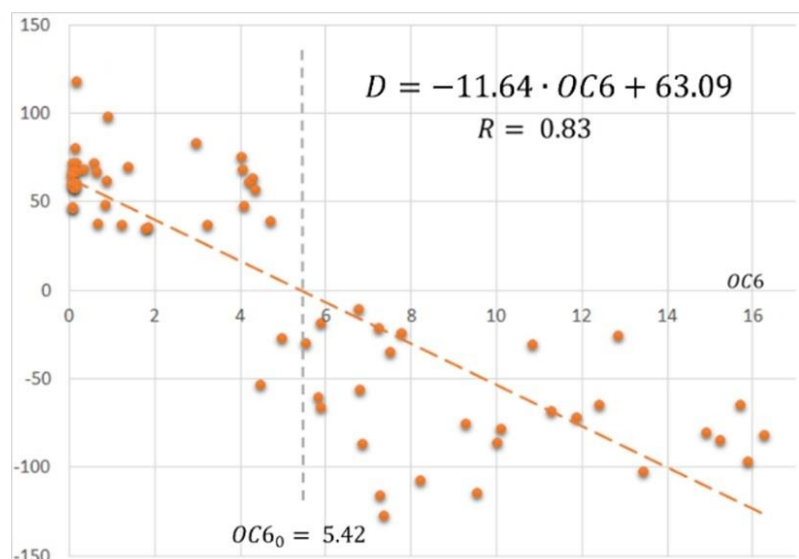


Рисунок 50 – зависимость (коэффициент корреляции $R = 0,83$) аксиального параметра магнитной анизотропии D от OC6 (значение ноль соответствует идеальной тригонально-призматической симметрии). График построен на основе 64 соединений, представленных в таблице 9).

Отметим, что на рисунке 49 соединения с отрицательными и положительными значениями D строго разделены значением $TPR6 = 8,83$ (оцененного по корреляционному уравнению для нулевого значения $D = 0$), соединения с меньшим $TPR6 < 8,83$ характеризуются отрицательными значениями D, в то время как соединения с $TPR6 > 8,83$ – положительными. Этот критерий нарушается только в случае комплекса **24** $[\text{Co}(\text{pyrtpy})_2](\text{BPh}_4)_2$ (код CSD ECIJOS), для которого значение D является отрицательным, что увеличивает верхнюю границу TPR6 для соединений с отрицательным D до 9,100. Квантово-химические расчеты в рамках метода CASSCF показали (см. подробное описание в

Приложении 2), что данный комплекс действительно характеризуется отрицательным значением параметра магнитной анизотропии.

В случае соединения **22** $[\text{Co}(\text{HATN})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (код CSD PIBDUC), авторами путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости было получено значение $D = -60 \text{ см}^{-1}$, для которого вычисленные значения $\text{TPR}_6 = 10,495$ и $\text{OC}_6 = 1,8$, обе характеристики формы координационного полиэдра находятся в области положительных значений параметра D ($\text{TPR}_6 > \text{TPR}_0$ и $\text{OC}_6 < \text{OC}_0$). Квантово-химические расчеты параметра в статье не проводились. Поэтому были проведены расчеты, которые не подтвердили отрицательный знак D , вычисленное значение равно $+49,5 \text{ см}^{-1}$ (подробное описание в Приложении 2). В связи с тем, что в статье не приводились первичные данные температурной зависимости магнитной восприимчивости для соединения **22**, провести процедуру подгонки в предположении положительного значения D не удалось, поэтому данный комплекс был исключен из набора соединений, по которому рассчитывалась корреляция.

Столь высокая корреляция между D и TPR_6 , безусловно, не является ожидаемой и требует некоторого обоснования в связи с тем, что:

- параметр CShM описывает только отклонение вершин полиэдра относительно идеальной структуры, при этом не учитывается ни природа атомов-доноров, ни их электронное влияние, ни межатомные расстояния в координационной сфере. Например, аксиальное удлинение или сжатие (на одну и ту же величину) полиэдра симметрии O_h генерирует одинаковое значение CShM. Но характер изменения расщепления d-АО в этих случаях должен заметно отличаться.
- экспериментальные значения D получены путем подгонки данных о полевой зависимости намагниченности и/или температурной зависимости магнитной восприимчивости и поэтому являются в этом смысле “эффективными” значениями, на которые влияют другие факторы, включенные в процедуру подгонки (компоненты

g-тензора, межмолекулярное обменное взаимодействие, температурно-независимый парамагнетизм и т.д.).

- форма (симметрия) координационного полиэдра, очевидно, не может быть единственным фактором, определяющим знак и значение параметра магнитной анизотропии.

Объяснить влияние формы координационного полиэдра на величину и знак аксиального параметра магнитной анизотропии можно с помощью теории поля лигандов. В приближении теории поля лигандов матричные элементы тензора магнитной анизотропии D_{kl} ($k, l = x, y, z$), определяются выражением (11) [116, 76, 74, 29]:

$$D_{kl} = -\frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | \hat{l}_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | \hat{l}_l | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{p,a} \frac{\langle \varphi_i | \hat{l}_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | \hat{l}_l | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad (11)$$

где S – полный спин основного состояния; ζ_{eff} – эффективная константа спин-орбитального взаимодействия иона металла; $\{\varphi\}$ множество молекулярных орбиталей с энергией $\{\varepsilon\}$ а индексы i, p соответствуют дважды- и однократно-заполненным МО в основном состоянии, соответственно, индекс a нумерует вакантные АО. Оператор $\hat{l}_k$ – k -ая компонента оператора орбитального углового момента ($k, l = x, y, z$).

Из уравнения (11) следует, что знак и величина D_{zz} компоненты тензора для иона Co(II) (электронная конфигурация d^7 , основное спиновое состояние $S = 3/2$) зависят от суммы вкладов, связанных с энергией квартетных возбуждений и природы вовлеченных в них орбиталей. Вклады будут больше по абсолютной величине для низколежащих возбуждений (так как величина вкладов обратно пропорциональна энергии возбуждения), отрицательный знак вклада обеспечивается для переходов между атомными орбиталями с одинаковыми по абсолютному значению квантовыми числами m_l (это пары атомных орбиталей d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ ($m_l = \pm 2$) или d_{xz} и d_{yz} ($m_l = \pm 1$)), в то время как вклады от переходов между атомными орбиталями с различными по модулю значениями m_l имеют положительный знак (например, между d_{xy} или $d_{x^2-y^2}$ ($m_l = \pm 2$) и d_{z^2} ($m_l = 0$) и т. д.).

Характер расщепления d-АО зависит от симметрии координационного окружения иона Co(II). Реализация координационного полиэдра с симметрией тригональной призмы (ТР, D_{3h}), приводит к расщеплению d-АО, которое приведено на рисунке 51, справа. Легко убедиться, что в этом случае обеспечивается отрицательное значение D. Это связано с тем, что вырожденные (при идеальной симметрии D_{3h}) или близкие по энергии (при малом отклонении от идеальной симметрии) оказываются орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , содержащие три электрона. И первое квартетное возбужденное состояние, связанное с переходом электрона с двукратнозаполненной d-АО на однократнозаполненную, будет вносить наибольший по модулю и отрицательный по знаку вклад в значение D_{zz} , так как обе атомные орбитали, участвующие в этом переходе, соответствуют одному и тому же абсолютному значению m_l [116, 76, 9].

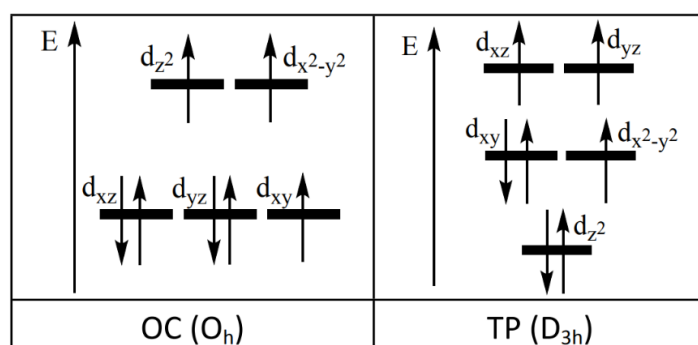


Рисунок 51 – расщепление d-АО в октаэдрическом и тригонально-призматическом поле лигандов

При отклонении строения координационной сферы от идеальной симметрии, расщепление между орбиталями $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} будет увеличиваться, что будет приводить к уменьшению по абсолютной величине вклада от первого возбуждения, однако, знак этого вклада будет оставаться отрицательным. И если орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} хорошо изолированы от других АО, такая картина будет сохраняться при значительных искажениях по отношению к идеальной тригонально-призматической форме полиэдра.

С другой стороны, соединения с симметрией, близкой к O_h , характеризуются положительными значениями D (случай легкой плоскости намагничивания). На

трех близких по энергии орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} будут располагаться пять электронов (расщепление d-АО в поле O_h приведено на рисунке 51, слева). Это приводит к наличию трех близких по энергии возбуждений с участием трех пар d-АО, из которых две пары (d_{xy} и d_{xz} , d_{xy} и d_{yz}) характеризуются разными значениями $|m_l|$, и поэтому вносят положительный вклад в значение D_{zz} , а одна пара орбиталей (d_{yz} и d_{xz}) – одинаковыми значениями $|m_l|$, обеспечивая отрицательный по знаку вклад. Два положительных и один отрицательный вклад близких по модулю значений будет приводить к положительной величине D_{zz} .

Следует отметить, что последствия отклонения от октаэдрической симметрии координационного полиэдра иона Co, будут не столь очевидны, как в случае отклонения от симметрии D_{3h} . Очевидно, что значение и знак D будут в значительной степени зависеть от характера расщепления и относительной энергии трех d-АО. В этом случае будет важен точный тип искажения (например, тетрагональное удлинение или сжатие октаэдра и т. д.), которое невозможно описать анализом формы с помощью единственного скалярного значения CShM OC6. Это является причиной более низкого коэффициента корреляции зависимости D от CShM OC6 ($R = 0,83$, рисунок 50) и реализации большего числа случаев несоответствия знака D относительно $OC6_0 = 5,42$ (рассчитано по уравнению корреляции при $D = 0$). Два соединения с OC6 менее 5,42 характеризуются отрицательным значением D (24 и 27). Можно отметить, что при малых величинах OC6 (что соответствует близости к идеально октаэдрическому строению) значения параметров D сгруппированы вблизи линии тренда, а при больших наблюдается значительный разброс.

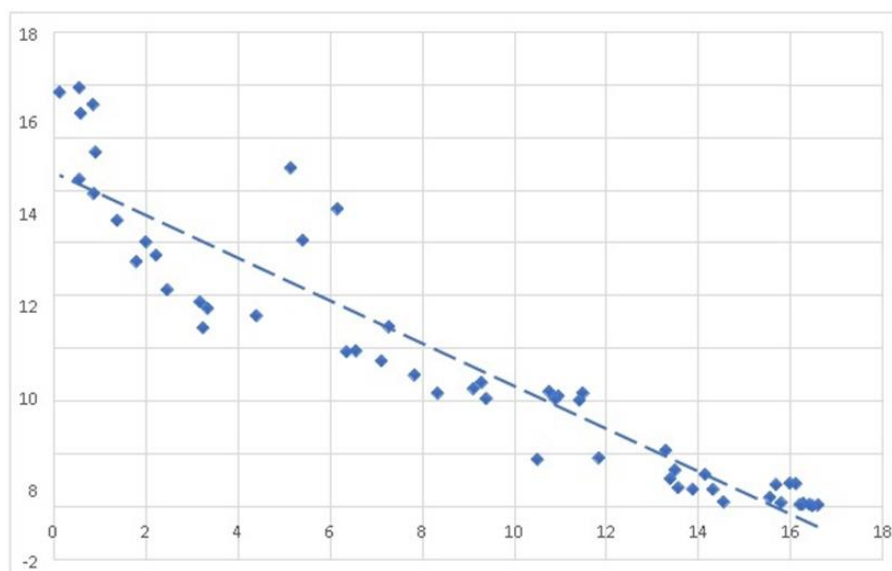


Рисунок 52 - корреляция между OC6 и TPR6 CShMs ($R = 0.94$)

Таким образом, хорошую полуколичественную зависимость D от CShM TPR6 можно считать первичной корреляцией. Более слабую, но все же заметную корреляцию от OC6 (и от Δ) можно объяснить достаточно тесной для рассматриваемой выборки соединений со свойствами SIM корреляцией между значениями OC6 и TPR6 ($R = 0,94$) (рисунок 52). D от OC6 в данном случае можно считать вторичной (индуцированной) корреляцией.

3.2. Комплексные соединения Co(II) на основе L^I и L^{II}

Литературный обзор, а также выведенная эмпирическая зависимость говорят о том, что тригонально-призматическая форма координационного полиэдра индуцирует большие по модулю и отрицательные значения аксиального параметра магнитной анизотропии D в комплексах Co(II). В связи с этим, с помощью квантово-химического моделирования, были спроектированы системы, в которых реализуется расщепление d -орбиталей как в тригонально-призматических комплексах (рисунок 51).

Для получения окружения координационного полиэдра кобальта с геометрией искаженной тригональной призмы было предложено использовать четырехдентатную органическую лигандную систему (донорные атомы X , X_1),

обеспечивающую образование трех пятичленных конденсированных хелатных циклов ($5 + 5 + 5$), расположенных в одной плоскости, и два монодентатных ацидолиганда А [117]. Для 3d-элементов величина угла при металле в пятичленном хелатном цикле составляет порядка $70\text{--}75^\circ$, поэтому угол $X_1\text{--Co--}X_1$ должен оказаться значительно развернутым, в интервале $135\text{--}150^\circ$. Угол А-Сo-А между ацидолигандами должен отклоняться от 180° , что сопровождается понижением локальной симметрии координационного полиэдра с возникновением оси симметрии второго порядка C_2 , проходящей через ион Co(II) и середину связи С-С в среднем хелатном цикле (Схема 5) [118].

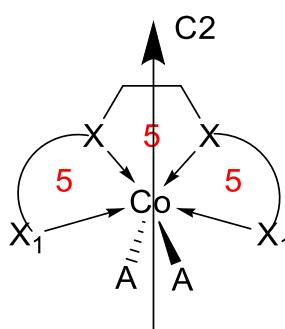


Схема 5 – Молекулярная платформа

Таким признакам отвечает продукт бис-конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидина (L^I). Структура соединений **I** ($A = \text{NCS}$) и **II** ($A = \text{Cl}$) была оптимизирована с помощью метода DFT, используя функционал PBE0 в базисе 6-311G(d). Было подтверждено, что комплексные соединения Co(II) на основе L^I имеют искаженное тригонально-призматическое строение (Рисунок 53).

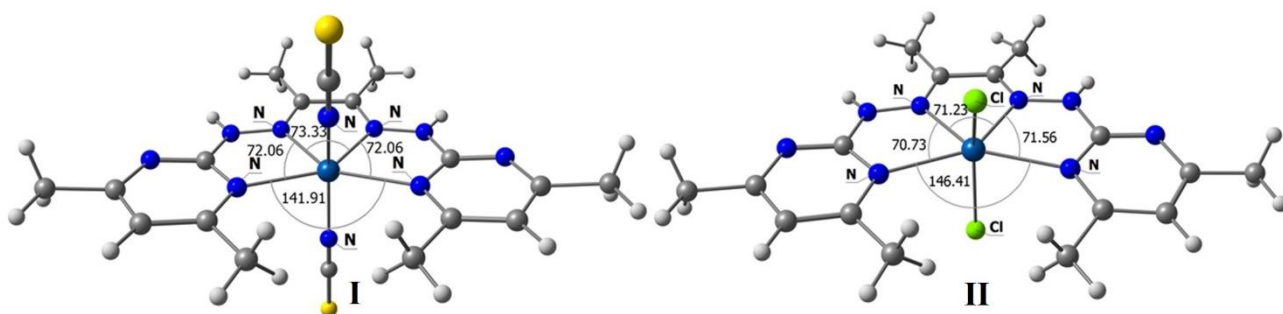


Рисунок 53 – Оптимизированные структуры соединений **I** и **II**

Для данных комплексов были проведены расчеты в приближении CASSCF/NEVPT2 с целью оценить величину аксиального параметра магнитной анизотропии D . Параметры магнитной анизотропии, рассчитанные для комплексов **I** и **II**, составили $D = -87,4 \text{ см}^{-1}$ и $D = -59,4 \text{ см}^{-1}$ для **I** и **II** соответственно, что подтвердило жизнеспособность сделанных предположений о магнетоструктурных корреляциях [119, 120].

Для синтеза и экспериментального изучения свойств координационных соединений Co(II) были выбраны следующие четырехдентатные лиганды - продукт *бис*-конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидина (**L^I**) и продукта *бис*-конденсации и 2-гидразиноквинолина (**L^{II}**).

3.2.1. Синтез комплексных соединений на основе **L^I** и **L^{II}**

Синтез соединения **L^I** проводился путем конденсации 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина с диацетилом в изопропанол в соответствии со схемой 6 [122].

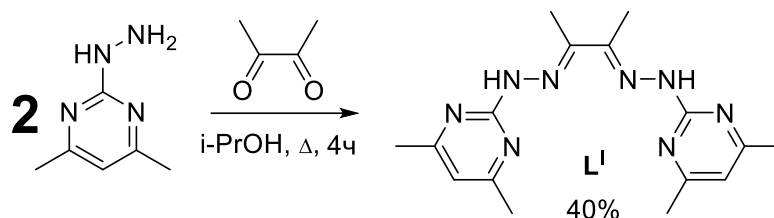


Схема 6 – Синтез **L^I**

Синтез гидразона **L^{II}** проводился путем конденсации 2-гидразиноквинолина с диацетилом в изопропанол в соответствии со схемой 7 [121].

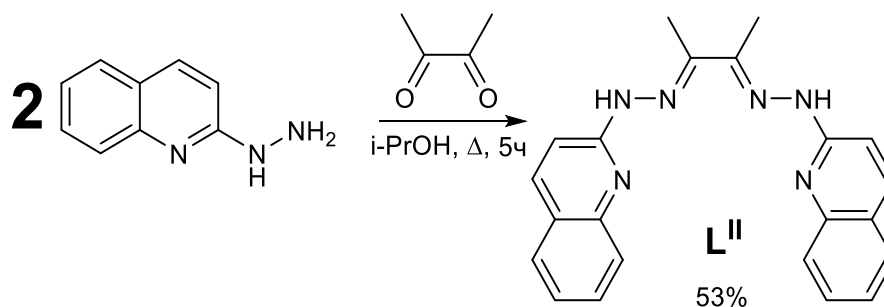


Схема 7 – Синтез **L^{II}**

Строение и свойства соединений L^I и L^{II} были изучены при помощи элементного анализа, ИК, 1H ЯМР спектроскопии.

В спектре ЯМР в области 2.21 м.д. для L^I и 2.32 м.д. для L^{II} наблюдаются шестипротонные синглетные сигналы, соответствующие группам CH_3 (6H, с, CH_3). Наличие в спектре сигнала 9.79 м.д. (2H, с, NH) для L^I и 10.21 м.д. (2H, с, NH) для L^{II} указывает на то, что данные соединения в растворе ДМСО- d_6 существуют в гидразоновой форме. Для L^I и L^{II} в области 6.65 м.д. (2H, с, CH) и от 7,29 до 8,18 м.д. (12H, м, CH) зафиксированы сигналы протонов пиримидинового и хинолинового фрагментов соответственно.

В ИК спектре соединений L^I и L^{II} зарегистрированы следующие полосы поглощения: 3368, 3346 cm^{-1} и 3337 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям NH-групп. Для L^I и L^{II} , соответственно, в области 1723, 1705 cm^{-1} и 1616, 1606 cm^{-1} зарегистрированы высокоинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний C=N групп азометинового и пиримидиновых фрагментов

Комплексы **I** и **II** были синтезированы в соответствии со схемой 8 [122, 123]. Соединение **I** получено реакцией гетарилгидразона L^I с перхлоратом Co(II), в присутствии тиоцианата калия, а соединение **II** реакцией гетарилгидразона L^I с хлоридом Co(II). Кристаллы темно-красного цвета соединения **I** были получены путем перекристаллизации аморфного осадка из раствора ДМСО. В случае соединения **II** кристаллический осадок красного цвета образовывался в процессе реакции.

В ИК спектрах комплексов **I** и **II** наблюдается сохранение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям NH-групп, которые проявляются в области 3146 - 3174 cm^{-1} . Полосы поглощения валентных колебаний азометиновых C=N-групп смещаются в высокочастотную область. Полученные данные свидетельствуют о том, что органический лиганд в комплексах находится в нейтральной форме и ведет себя как тетрадентатный 4N донор. В координации к иону металла участвуют атомы азота азометинового и пиримидинового фрагментов.

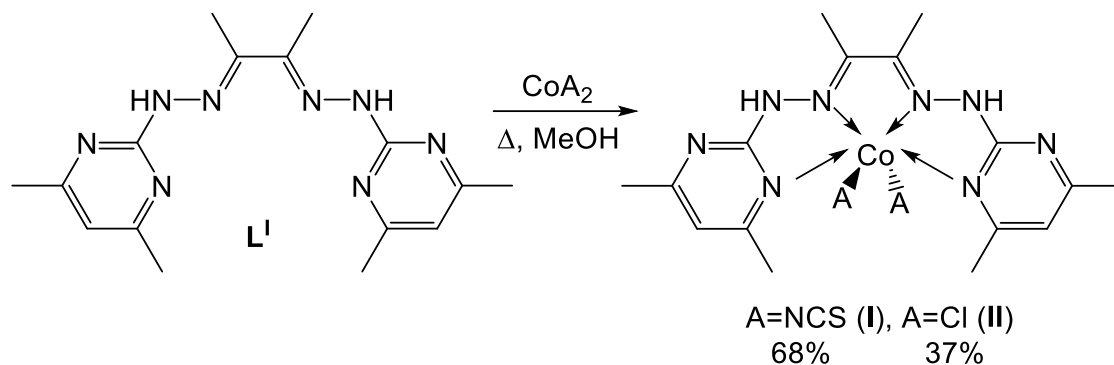


Схема 8 – Синтез соединений **I** и **II**

Соединение **III** было синтезировано в соответствии со схемой 9 [121], путем реакции гидразона **L^{II}** с перхлоратом Co(II), в присутствии тиоцианата калия. В процессе реакции образовывался мелкодисперсный кристаллический осадок. Осадок фильтровали и растворяли в смеси ДМСО – этанол (1:1 об.). При медленном испарении растворителя через два дня образовывались коричневые кристаллы комплекса **III**.

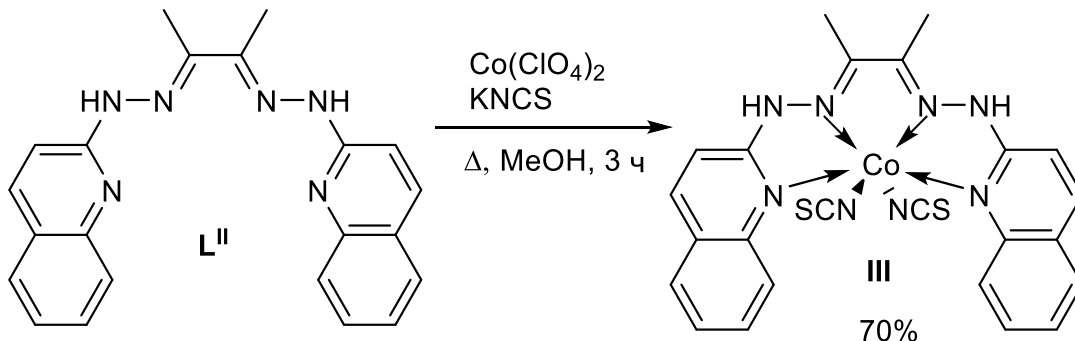


Схема 9 – Синтез соединения **III**

В ИК спектре соединения **III**, также, как и в случае комплексов **I** и **II**, наблюдается сохранение полос поглощения соответствующей валентным колебаниям NH-групп, которая проявляется в области 3133 см^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям азометиновой связи $\text{C}=\text{N}$, смещаются в высокочастотную область. Таким образом, гидразон **L^{II}** также присутствует в нейтральной форме и его координация ионом Co(II) осуществляется аналогично комплексам **I**, **II**.

3.2.2. Строение комплексов на основе L^I и L^{II}

Строение координационных соединений **I-III** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярные структуры, полученные в результате РСА соединений **I-III**, показаны на рисунках 54-56 соответственно.

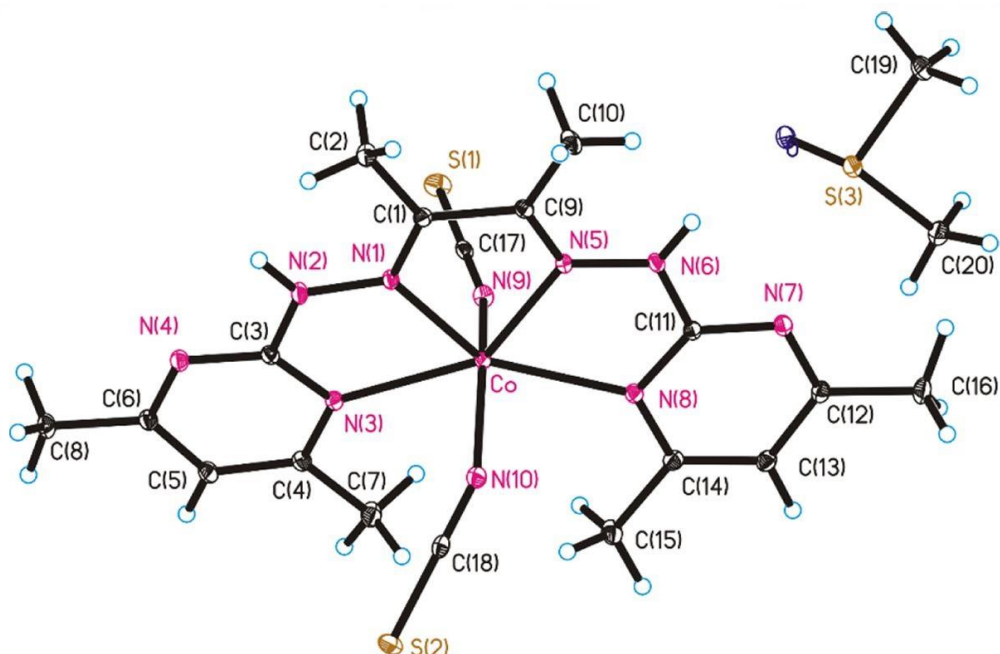


Рисунок 54 – Молекулярная структура соединения **I** по данным РСА

Комплексы **I** и **II** имеют стехиометрический состав $[CoL^IA_2] \cdot X$, где L^I - тетрадентатный лиганд, образующий экваториальную плоскость, A представляет собой аксиальные ацидолиганды, ($A = Cl^-$, для **II** и $A = NCS^-$, для **I**), а X – молекулы растворителя ($X = DMSO$ для **I** и $X = H_2O$ для **II**) [124].

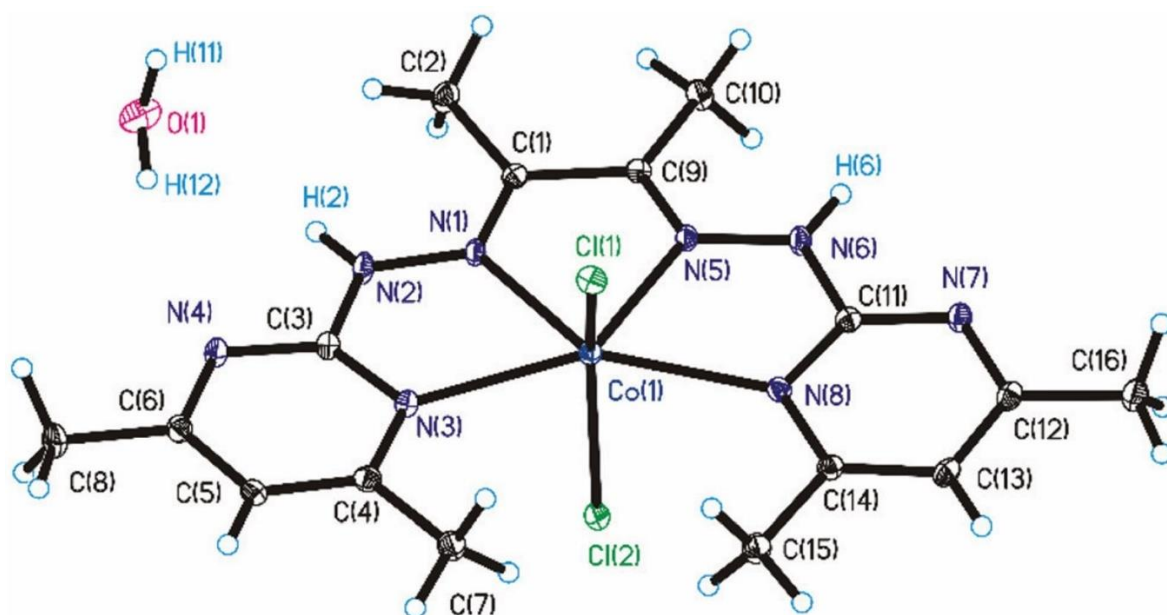


Рисунок 55 - Молекулярная структура соединения II по данным РСА

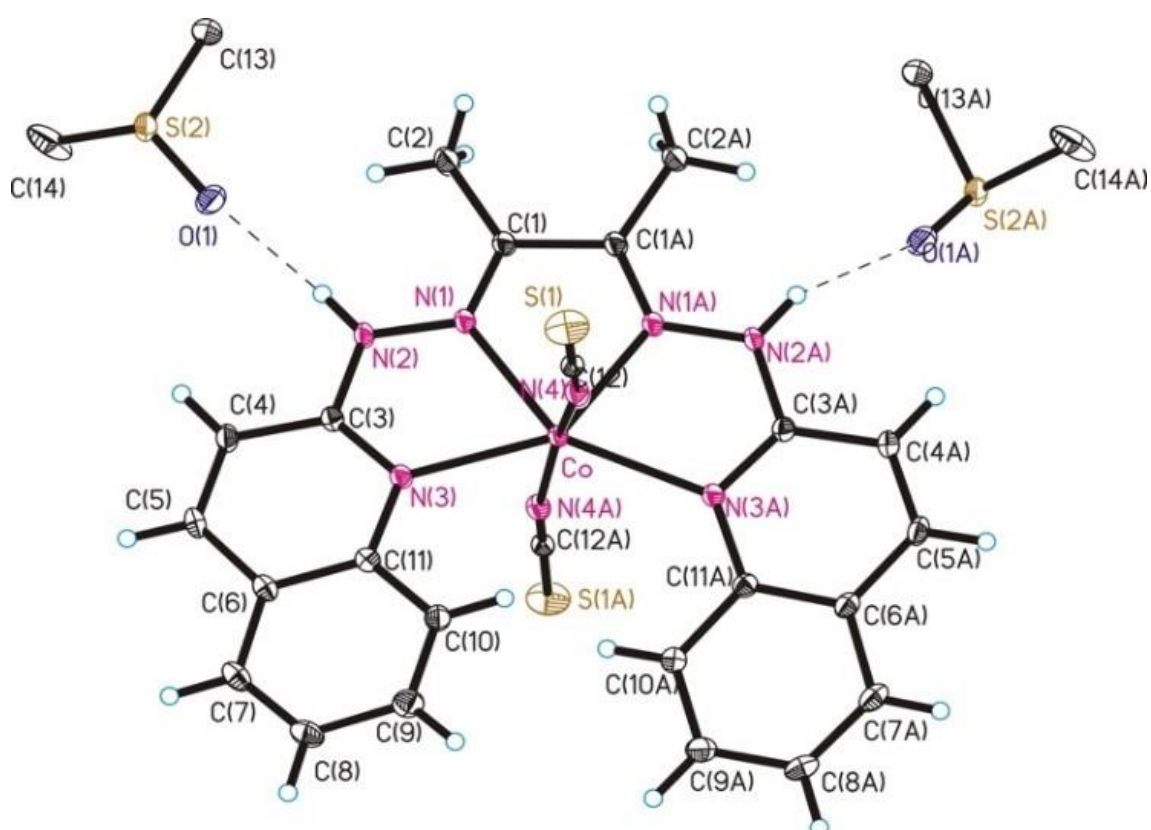


Рисунок 56 - Молекулярная структура соединения III по данным РСА

Кристаллы комплексов **I** и **II** не изоструктурны, но их молекулярные структуры очень близки, за исключением расположения аксиальных лигандов (рисунок 57) [125, 126].

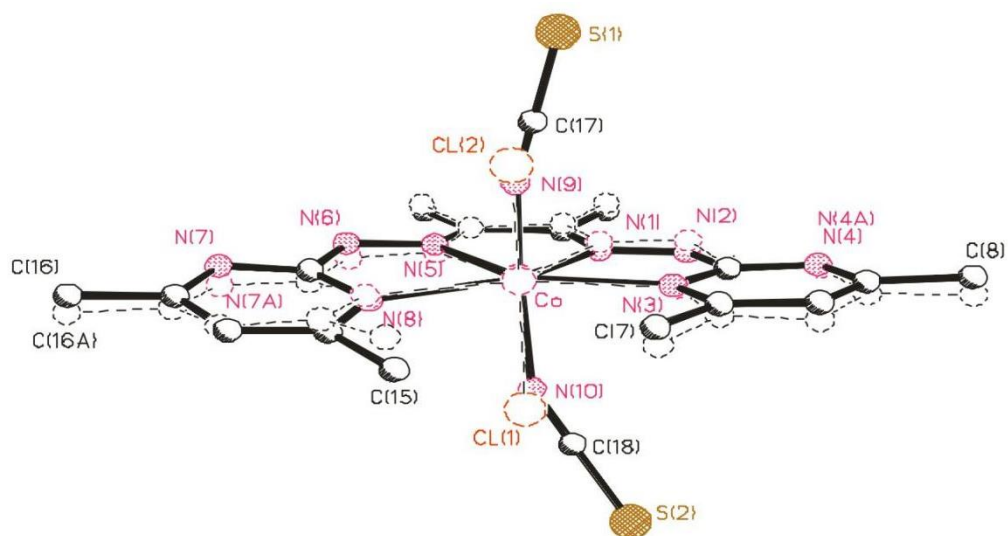


Рисунок 57 – Сравнение молекулярных структур комплексов **I** и **II** (Комплекс **I** – сплошные линии, комплекс **II** – пунктирные линии)

Комплексное соединение **III** имеет стехиометрический состав $[\text{CoL}^{\text{II}}(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{ДМСО}$. В кристаллической решетке в дополнение к молекулам координационного соединения **III** присутствуют две молекулы ДМСО, которые статистически распределены в двух независимых кристаллографических положениях с разными заселенностями (0,7 для молекулы, содержащей атом серы S(2) и 0,3 для молекулы, содержащей атом серы S(3)) и участвуют в образовании межмолекулярной водородной связи N(2)H с атомом кислорода O(1) молекулы ДМСО и N(2A)H с O(1A) с другой молекулой ДМСО. Структурные характеристики водородных связей (в соответствии со статистическим распределением) следующие: $d(\text{N}(2)\text{-H}(2)) = 0,860$, $d(\text{H}(2) \cdots \text{O}(1\text{A})) = 1,963$, $d(\text{N}(2) \cdots \text{O}(1\text{A})) = 2,750$ Å, угол N(2)-H(2) $\cdots$ O(1A) равен $151,60^\circ$, аналогичные значения для молекулы ДМСО в кристаллографическом положении с меньшей заселенностью, составляют $d(\text{N}(2)\text{-H}(2)) = 0,860$, $d(\text{H}(2) \cdots \text{O}(2\text{A})) = 1,872$, $d(\text{N}(2) \cdots \text{O}(2\text{A})) = 2,705$ Å, угол у атома водорода $\angle \text{N}(2)\text{-H}(2) \cdots \text{O}(2\text{A})$ равен $162,58^\circ$.

Как и ожидалось, жесткие тетрадентатные лиганды способствуют образованию трех пятичленных хелатных циклов в соединениях **I-III**, что приводит к сильной трансформации координационной сферы иона Co(II). Хелатные углы N-Co-N в соединениях **I-III** равны $\angle N(5)\text{-Co-N}(1) = 72,94^\circ$, $\angle N(1)\text{-Co-N}(3) = 72,16^\circ$, $\angle N(5)\text{-Co-N}(8) = 72,21^\circ$ для **I**, $\angle N(5)\text{-Co}(1)\text{-N}(1) = 71,23(7)^\circ$, $\angle N(1)\text{-Co}(1)\text{-N}(3) = 70,73(6)^\circ$, $\angle N(5)\text{-Co}(1)\text{-N}(8) = 71,55(6)^\circ$ для **II** и $\angle N(1)\text{-Co-N}(1) = 72,33^\circ$, $\angle N(1)\text{-Co-N}(3) = 73,85$ для **III**, что обуславливает большое значение свободного угла $\angle N(8)\text{-Co-N}(3) = 143,06^\circ$, $\angle N(3)\text{-Co}(1)\text{-N}(8) = 146,42(6)^\circ$ и $\angle N(3)\text{-Co-N}(3) = 140,45^\circ$ для **I-III** соответственно. В псевдоэкваториальной плоскости расположение донорных атомов азота оказывается трапециевидным, длины связей Co-N гетероциклических фрагментов больше, чем межатомные расстояния Co-N азометиновых фрагментов (таблица 10). Следствием такой координации **L^I** и **L^{II}** оказывается отклонение величины угла A-Co-A между ацидолигандами от 180° , $\angle N(9)\text{-Co-N}(10) = 149,88^\circ$, $\angle Cl(1)\text{-Co}(1)\text{-Cl}(2) = 146,93(2)^\circ$ и $\angle N(4)\text{-Co-N}(4) = 168,37^\circ$ для **I-III** соответственно. Таким образом, форма координационного полиэдра соответствует показанной на схеме 5, молекула соединения **III** имеет точную, а комплексов **I** и **II** очень близкую к точной симметрию C₂ [127].

Длины аксиальных связей в соединениях **I** (Co-NCS) и **II** (Co-Cl) между собой различны из-за отклонения от симметрии и составляют 2,016 и 2,028 Å (Co-N для **I**) и 2,320 и 2,401 Å (Co-Cl для **II**), соответственно. Для **III** межатомные расстояния Co-NCS одинаковы и равны 2,072(2) Å (таблица 10). Строение тиоцианат-анионов близко к линейному (углы NCS составляют $178,4$ и $179,4^\circ$ для **I** и $179,6^\circ$ для **III**), но они координируются атомом Co в комплексе **I** под разными углами (значения $\angle Co - N - C$ составляют $149,9$ и $163,4^\circ$ для каждого из NCS лигандов), в то время как в соединении **III** координация происходит под одним углом (значение $\angle Co - N - C$ составляет $169,8(2)^\circ$).

Таблица 10 - Межатомные расстояния в координационной сфере Co(II) для соединений **I–III**, полученные методом PCA

	I		II		III	
Co-N _{аз}	N(1)-Co	2,142	N(1)-Co(1)	2,156	N(1)-Co	2,117
	N(5)-Co	2,133	N(5)-Co(1)	2,185	N(1A)-Co	2,117
Co-N _{гет}	N(3)-Co	2,297	N(3)-Co(1)	2,324	N(3)-Co	2,222
	N(8)-Co	2,323	N(8)-Co(1)	2,322	N(3A)-Co	2,222
A ^b -Co	N(9)-Co	2,016	Cl(1)-Co(1)	2,320	N(4)-Co	2,076
	N(10)-Co	2,028	Cl(2)-Co(1)	2,401	N(4A)-Co	2,076

Для координационных полиэдров иона Co в соединениях **I–III** были вычислены величины CShM для октаэдрической (OC6) и тригональнопризматической (TPR6) симметрии, результаты представлены в таблице 11. Учитывая, что для идеальных структур значение CShM должно быть равно нулю, форма полиэдров в комплексах **I–III** далека как от октаэдрической, так и от тригонально-призматической, но всё-таки немного ближе к тригональной призме. Важно отметить, что величины CShM комплексов **I–III** находятся в диапазоне значений, в который попадают соединения с отрицательными значениями D, что обсуждались ранее в главе 3. (TRP6 < 8.33, OC6 > 5.42).

Таблица 11 – значения CShM для соединений **I–III**.

Соединение	OC6	TPR6
I	10,11	5,4
II	11,29	6,15
III	6,70	6,41

^b A – аксиальные лиганды

Как видно из таблицы 11, величина ОС6 для соединения **III** значительно меньше, чем для **I** и **II**. Это связано с тем, что строение координационной сферы иона Co(II) в соединении **III** намного ближе к октаэдрическому, чем в комплексах **I** и **II**, из-за более значительного отталкивания аксиальных лигандов от объемных хинолиновых гетероциклов, что приводит к увеличению валентного угла между ацидолигандами (N(4)-Co-N(4)) до 168,37°.

Молекулы комплексов **I** и **II** в кристаллической решетке образуют аналогичные димерные ассоциаты (рисунок 58) [128]. В соединении **I** димеризация происходит за счет образования водородных связей атомами водорода аминогруппы [N(2A)H] одной молекулы и атомом S(2) другой молекулы: $d(S(2) \cdots H(2A)N(2A)) = 2,640 \text{ \AA}$, $d(S(2) \cdots N(2A)) = 3,517 \text{ \AA}$, $\angle(S(2) \cdots H(2A)-N(2A)) = 168,7^\circ$.

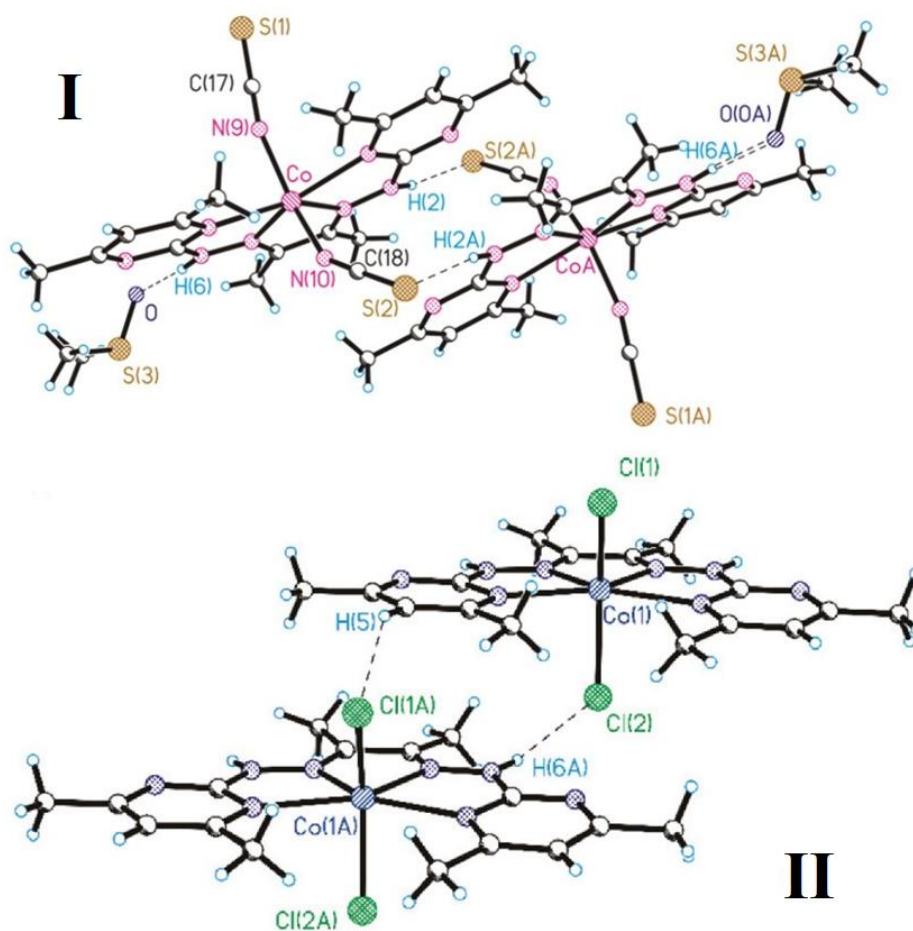


Рисунок 58 – Димерные ассоциаты в кристаллической структуре соединений **I** и **II**

В случае соединения **II** димер образуется посредством водородной связи между атомом водорода Н(5) связанного с атомом углерода С(5) пиримидинового фрагмента и координированным хлорид-анионом Cl(1A) соседней молекулы. Структурные характеристики водородных связей: $d(\text{H}(5) \cdots \text{Cl}(1A)) = 2,642 \text{ \AA}$, $d(\text{Cl}(1A) \cdots \text{C}(5)) = 3,432$, $\angle(\text{Cl}(1A) \cdots \text{H}(5) - \text{C}(5)) = 143,13^\circ$. Важно отметить, что ближайшие расстояния $\text{Co} \cdots \text{Co}$ в соединениях **I** и **II** различны и составляют 7,770 и 7,326 $\text{\AA}$ соответственно.

В кристаллической структуре соединения **II** молекулы воды связывают димерные ассоциаты в слоистую структуру (рисунок 59б), в то время как в **I** атом водорода у второго атома амина [N(6)] гидразоновой группы образует водородную связь с молекулой ДМСО, тем самым предотвращая образование слоистой структуры (рисунок 59а).

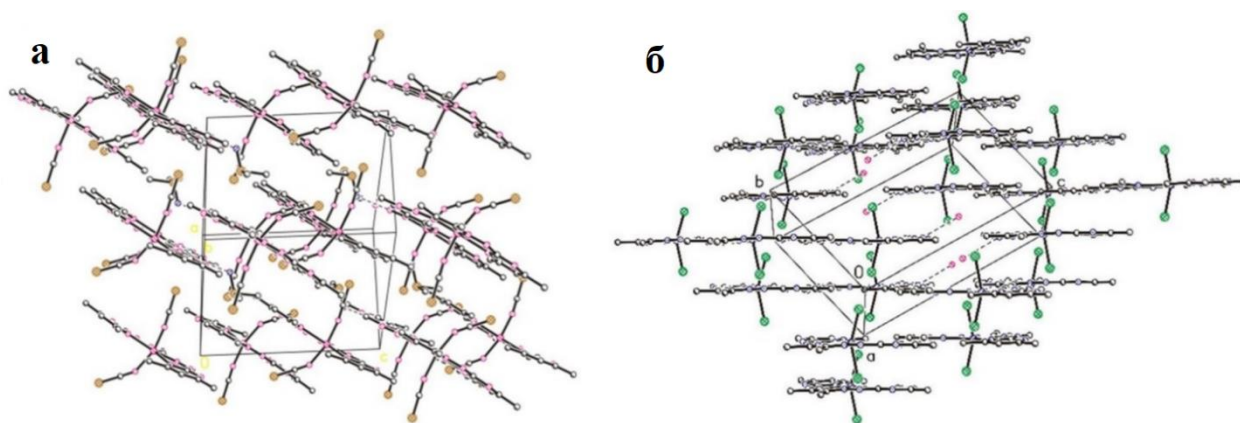


Рисунок 59 – Упаковка молекул соединений **I**(а) и **II**(б) в монокристалле

На рисунке 60 показан фрагмент кристаллической упаковки соединения **III** (молекулы ДМСО для наглядности не показаны). Кратчайшее расстояние между парамагнитными ионами $\text{Co}(\text{II})$ в кристалле составляет 8,616 $\text{\AA}$ (что значительно больше чем в соединениях **I** и **II**) и наблюдается в бесконечных цепочках вдоль кристаллографической оси *a*.

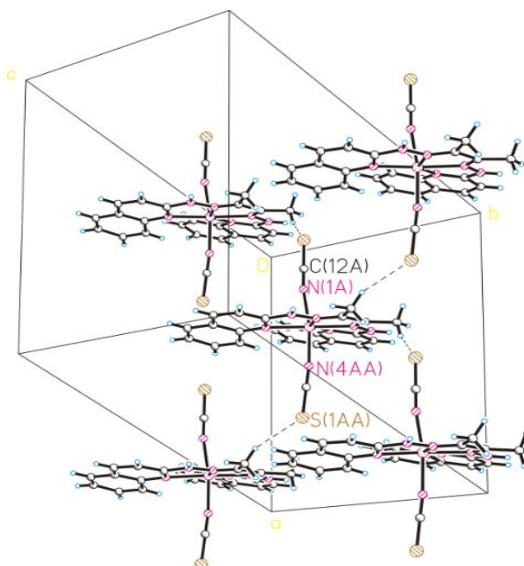


Рисунок 60 – Кристаллическая упаковка соединения **III**

Вдоль этого направления межмолекулярные связи атомов серы NCS-групп в соседних цепях составляют 5,001 Å. Следующее ближайшее межатомное Co $\cdots$ Co расстояние в цепочках составляет 10,12 Å. В цепочках короткие межмолекулярные контакты типа S $\cdots$ H(2C) составляют 2,75 Å между атомами водорода метильных групп и атомами серы анионов NCS.

Таким образом, молекулярные структуры комплексов **I** и **II** аналогичны, координационные полиэдры подобны геометрически, а кристаллическая упаковка отличается в связи с разной природой аксиальных доноров, а также молекул растворителя. Поскольку тиоцианат-анион в соединении **I** объемнее, чем хлорид-анион в комплексе **II**, межатомное расстояние Co $\cdots$ Co в димере **I** больше, чем в **II** (7,770 Å по сравнению с 7,326 Å). В то время как в соединении **III** за счет более объемного лиганда **L^{II}** межатомное расстояние Co $\cdots$ Co еще больше и составляет 8,616 Å.

3.2.3. Магнитные свойства **I-III** в постоянном магнитном поле

На рисунках 61, 62 и 63 показана зависимость произведения $\chi_m T$ от температуры для соединений **I-III** соответственно. При комнатной температуре величина $\chi_m T$ составляет 2,74 см³·К·моль⁻¹ (для **I**), 3,26 см³·К·моль⁻¹ (для **II**) и 2,56 см³·К·моль⁻¹ (для **III**), что значительно выше чисто спинового значения для $S = 3/2$

($1,875 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Охлаждение сопровождается постепенным уменьшением величины $\chi_M T$.

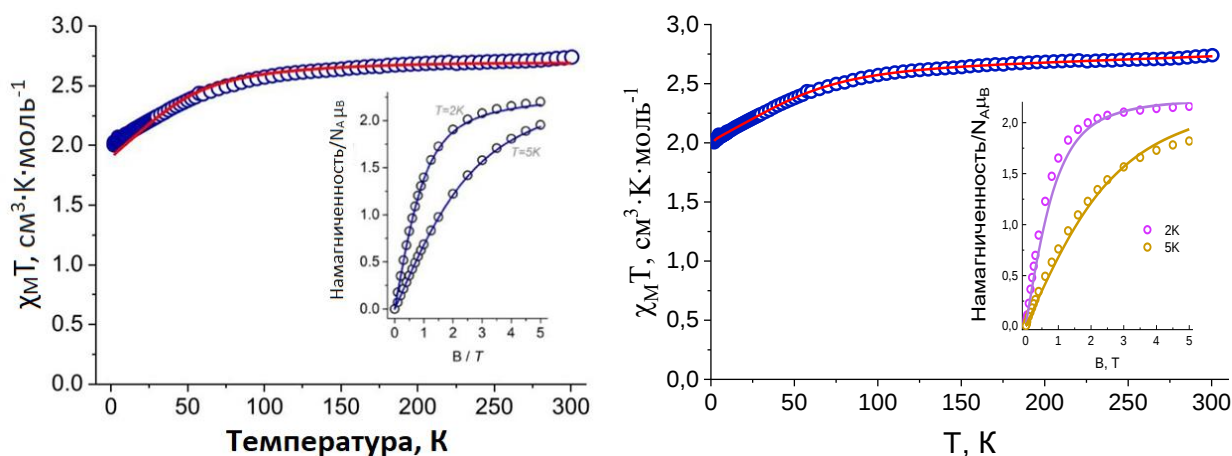


Рисунок 61 – Температурная зависимость $\chi_M T$ при $H_{DC} = 1000 \text{ Э}$ для **I**. Вставка: зависимость намагниченности от поля при $T = 2, 4, 5, 5, 10 \text{ К}$. Слева: сплошные линии соответствуют набору наилучших параметров модели ГФ (9): $\Delta_{ax} = -1538,0 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 219,3 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -147,0 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,87$; справа – набору наилучших параметров анизотропного гамильтониана (1): $D = -78,0(3)$,

$$g_{\perp} = 2,038(3), g_{\parallel} = 2,6743(4)$$

При температуре ниже 100 К для комплекса **I** величина произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру резко падает и достигает $\approx 2,00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К . Для **II** и **III** резкое уменьшение $\chi_M T$ наблюдается ниже 60 К и при 2 К достигает значений $\approx 1,44 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для **II**) и $\approx 1,63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для **III**).

Для мооядерных комплексов, в которых парамагнитные центры хорошо изолированы друг от друга в кристаллической решетке, такой характер низкотемпературного поведения $\chi_M T$ объясняется моно-ионной анизотропией.

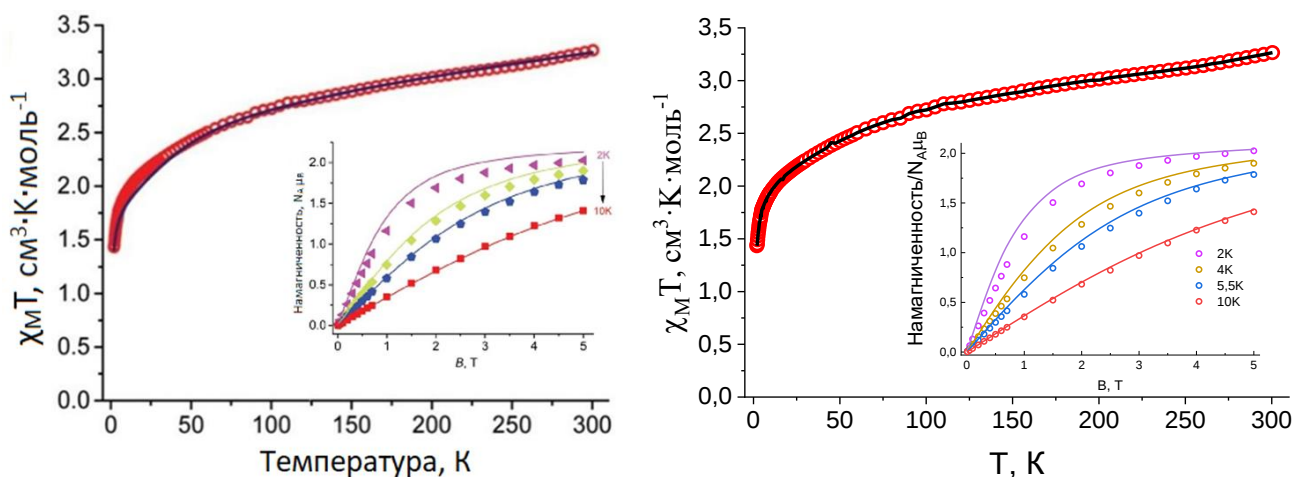


Рисунок 62 – Температурная зависимость $\chi_M T$ при $H_{DC} = 1000$ Э для **II**. Вставка: зависимость намагниченности от поля при $T = 2, 4, 5.5, 10$ К. Слева: сплошные линии соответствуют набору наилучших параметров модели ГФ (9): $\Delta_{ax} = -1252.15 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 183.65 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -148.6 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0.775$; справа – набору наилучших параметров анизотропного гамильтониана (1): $D = -58.01(3)$, $g_{\perp} = 2.085(2)$, $g_{\parallel} = 2.627(2)$

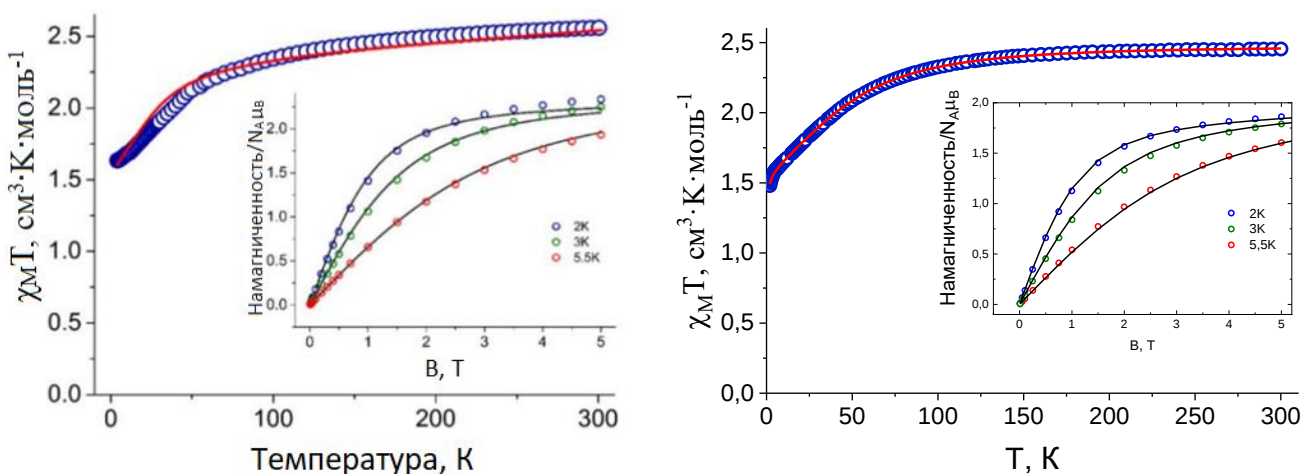


Рисунок 63 - Температурная зависимость $\chi_M T$ при $H_{DC} = 1000$ Э для **III**. Вставка: зависимость намагниченности от поля при $T = 2, 3, 5.5$ К. Слева: сплошные линии соответствуют набору наилучших параметров модели ГФ (9): $\Delta_{ax} = -1195.35 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 120.25 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -146.9 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0.6$; справа – набору наилучших параметров анизотропного гамильтониана (1): $D = -58.10(10)$, $g_{\perp} = 2.2646(4)$, $g_{\parallel} = 2.3536(5)$

Намагниченность как функция напряженности магнитного поля, измеренная при $T = 2$ К, почти достигает насыщения при 5 Т, принимая значения около $2,16 N_{\text{АМВ}}$ (вставка на рисунке 61) для **I**, $2,02 N_{\text{АМВ}}$ (вставка на рисунке 62) для **II** и $2,33 N_{\text{АМВ}}$ (вставка на рисунке 63) для **III**, что значительно ниже, чем значение $3 N_{\text{АМВ}}$, соответствующее спину основного состояния $S = 3/2$ и $g = 2$. Такое поведение также указывает на наличие значительной магнитной анизотропии иона Co(II) в комплексах **I-III**.

Близкие по качеству аппроксимации температурной зависимости $\chi_{\text{М}}T$ от T были получены с использованием как анизотропного гамильтониана (1), так и гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (9), учитывающего частичное размораживание орбитального момента иона Co(II) . Для аппроксимации температурной зависимости $\chi_{\text{М}}T$ в рамках модели Гриффитса-Фиггиса использовали фиксированные значения параметров Δ_{ax} и $|\Delta_{\text{rh}}|$, характеризующих аксиальную и ромбическую компоненты кристаллического поля, рассчитанные из энергий состояний без учета спин-орбитального взаимодействия с помощью программы MOLCAS: $\Delta_{\text{ax}} = -1538,0 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{\text{rh}}| = 219,3 \text{ см}^{-1}$ для **I**, $\Delta_{\text{ax}} = -1252,15 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{\text{rh}}| = 183,65 \text{ см}^{-1}$ для **II** и $\Delta_{\text{ax}} = -1195,35 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{\text{rh}}| = 120,25 \text{ см}^{-1}$ для **III**. При осуществлении подгонки магнитных свойств в постоянном поле варьировали только два параметра - λ и κ . Путем одновременной подгонки температурной зависимости $\chi_{\text{М}}T$ и полевых зависимостей намагниченности были получены следующие значения параметров наилучшего приближения: $\lambda = -147,0(3) \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,87(2)$ для **I**, $\lambda = -148,6 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,775$ для **II**, $\lambda = -146,9 \text{ см}^{-1}$ и $\kappa = 0,6$ для **III**, которые соответствуют типичным значениям параметров для высокоспиновых комплексов гексакоординированного Co(II) . На рисунках 61 - 63 теоретические кривые, полученные с описанными выше параметрами, представлены в виде сплошных линий. Видно, что найденные оптимальные параметры и характеристики кристаллического поля, полученные из расчетов *ab initio*, обеспечивают вполне удовлетворительное описание экспериментальных данных в постоянном магнитном поле. Как следует из приведенного выше анализа магнитных данных, комплексы **I - III** проявляют сильную магнитную анизотропию типа легкой оси при слабой ромбичности.

Полученные одновременной подгонкой температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности для комплексов **I** - **III** наилучшие наборы параметров анизотропного гамильтониана (1) приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения D , $g_{\perp}$, $g_{\parallel}$ и zJ' полученные с помощью спинового гамильтониана (1) и значения D , рассчитанные методом CASSCF/NEVPT2.

Соединение	$D_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$zJ', \text{см}^{-1}$	$D_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$
I	-78,0(3)	2,038(3)	2,6743(4)	0	-87,4(5)
II	-58,01(3)	2,085(2)	2,627(2)	-0,0894(10)	-59,4(3)
III	-58,10(10)	2,2646(4)	2,3536(5)	-0,0185(3)	-100,1(6)

Для комплексов **II** и **III** низкотемпературная часть зависимости магнитной восприимчивости удовлетворительно описывается только с учетом небольшого межкластерного обменного взаимодействия антиферромагнитного типа ($zJ' = -0,0894(10)$ и $-0,0185(3) \text{ см}^{-1}$, соответственно).

Полученные подгонкой значения $D_{\text{эксп}}$ для соединений **I** - **III** превосходно укладываются на обсужденную ранее зависимость аксиального параметра магнитной анизотропии D от структурного параметра TPR_6 , что видно из рисунка 64, на котором значения для комплексов **I** - **III** показаны красной, зеленой и желтой точками, соответственно.

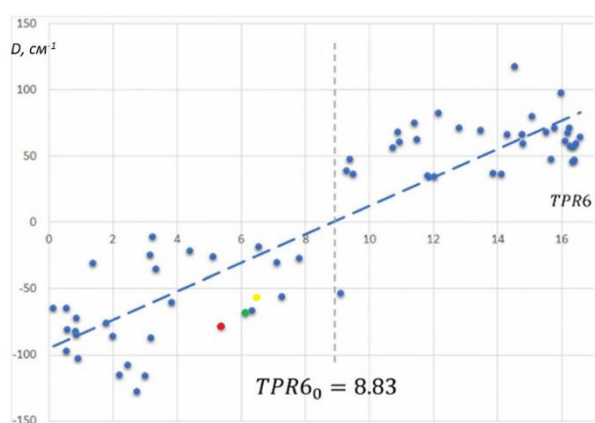


Рисунок 64 - зависимость аксиального параметра магнитной анизотропии D от TPR_6 . На график добавлены комплексы **I** – **III**, соединения обозначены красной, зеленой и желтой точками соответственно

Следует отметить, что значения $D_{\text{эксп}}$ так же хорошо коррелируют с расчетными величинами $D_{\text{расч}}$, полученными при квантово-химическом моделировании методом CASSCF/NEVPT2 (таблица 12, подробное описание квантово-химических расчетов приведено далее).

3.2.4. Магнитные свойства в переменном магнитном поле

Магнитная восприимчивость для соединения **I**, была исследована в переменном магнитном поле с амплитудой 4 Э при частоте от 10 до 10 000 Гц. Действительная (χ') и мнимая (χ'') компоненты магнитной восприимчивости измерялись в диапазоне температур 3,0–7 К (Рисунок 65а, б). В нулевом магнитном поле медленная релаксация намагниченности не наблюдалась. Однако в приложенном постоянном поле $H_{\text{DC}} = 1000$ Э, на частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости χ'' появляется отчетливый максимум (Рисунок 65б).

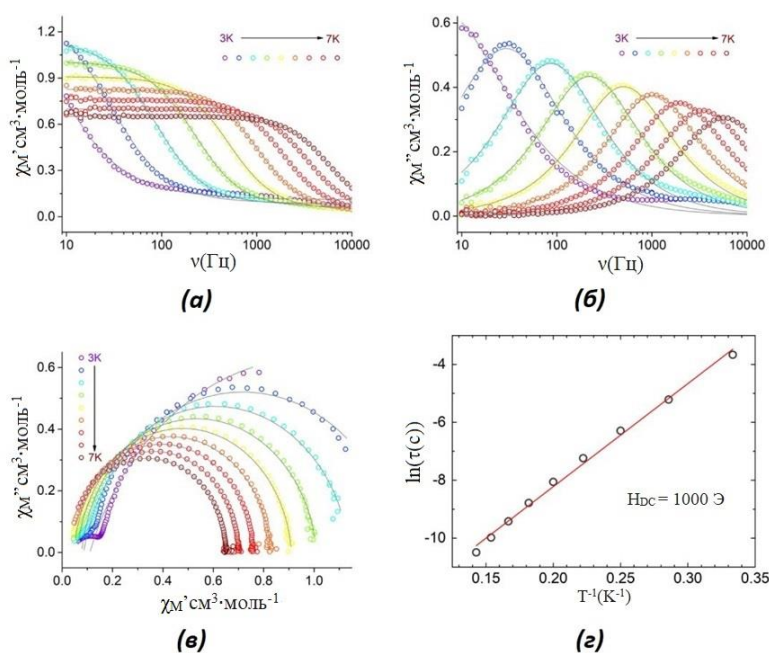


Рисунок 65 – Частотная зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компоненты магнитной восприимчивости и диаграммы Коула–Коула (в) при различных температурах и $H_{\text{DC}} = 1000$ Э (точки — эксперимент, линии — модель Дебая). График Аррениуса времени релаксации как $\ln(\tau)$ в зависимости от $1/T$ для **I** (г); красная линия показывает линейную аппроксимацию по закону Аррениуса, соответствующую механизму Орбаха

Это означает, что комплекс **I** проявляет медленную магнитную релаксацию и, следовательно, может рассматриваться как индуцированный полем моноионный магнетик.

Зависимость χ_M'' от χ_M' в переменном магнитном поле, представленная в виде диаграммы Коула-Коула (рисунок 65в), была аппроксимирована в рамках однокомпонентной модели Дебая. Из рисунка 65г видно, что расположение экспериментальных точек на графике зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$, полученные из частотных зависимостей χ_M'' (Рисунок 65б), близко к линейному, что указывает на реализацию Орбаховского механизма релаксации (уравнение 4). Значения $U_{\text{эфф}}$ и τ_0 для **I** равны 35,6(9) К ($\approx 24,7 \text{ см}^{-1}$) и $2,5(2) \cdot 10^{-5}$ с соответственно.

При $H_{\text{DC}} = 3200$ Э и температурах 2–3,5 К частотные зависимости действительного χ' и мнимого сигналов χ'' (Рисунок 66) не описываются в рамках однокомпонентной модели Дебая.

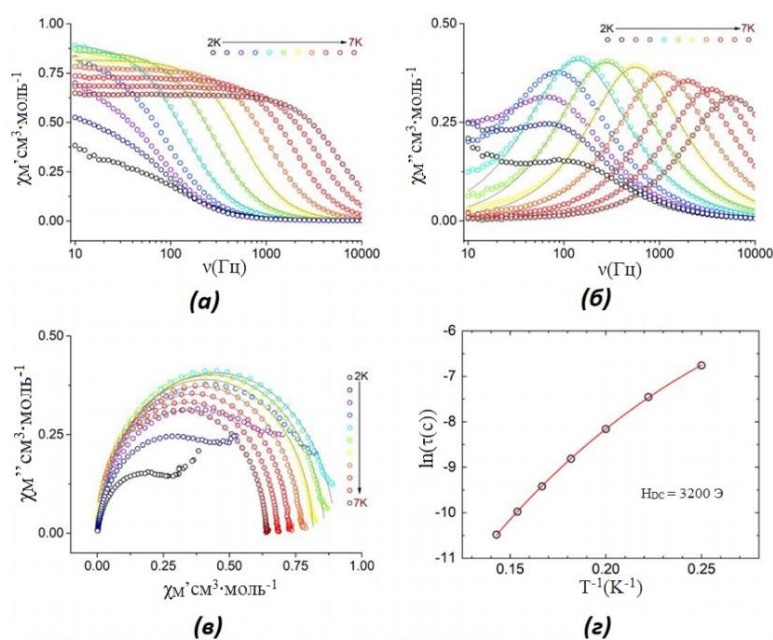


Рисунок 66 - Частотная зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компоненты магнитной восприимчивости и диаграммы Коула–Коула (в) при различных температурах и $H_{\text{DC}} = 3200$ Э (точки — эксперимент, линии — модель Дебая). График зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$ для **I** (г); красная линия построена в соответствии с уравнением (12)

Одной из возможных причин такого поведения может быть многоканальный характер релаксационных процессов, связанный с образованием доменов (димеров или цепочек и блоков) при низких температурах (< 3 К); это довольно часто наблюдается в случае мооядерных комплексов гексакоординированного Co(II) .

С повышением температуры или уменьшением приложенного поля H_{DC} эти супрамолекулярные структуры распадаются на мооядерные фрагменты, которые характеризуются единственным механизмом релаксации. Действительно, при повышении температуры до 4 К и выше, частотные зависимости восприимчивости принимают стандартный вид, и экспериментальные данные могут быть аппроксимированы с помощью однокомпонентной модели Дебая. Температурная зависимость времени релаксации при $H_{\text{DC}} = 3200$ Э в интервале температур 4-7 К описывается уравнением 12.

$$\tau^{-1} = AT + CT^n \quad (12)$$

где первое слагаемое представляет собой вклад прямого однофононного процесса, а второе - вклад двухфононного рамановского процесса, который при повышении температуры вносит все больший и больший вклад (Рисунок 66г). Оптимальные параметры этих процессов: $A = 49(6) \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $C = 0,034(4) \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-n}$, $n = 7,13(6)$.

Для соединения **II** действительная (χ') и мнимая (χ'') компоненты магнитной восприимчивости измерялись в таком же интервале температур, как и для комплекса **I** (рисунок 67). В отсутствие постоянного магнитного поля максимумы зарегистрированы не были. Это, вероятно, связано с наличием быстрой релаксации в отсутствие приложенного поля из-за реализации слабого межмолекулярного антиферромагнитного обменного взаимодействия. Приложение постоянного магнитного поля подавляет этот механизм релаксации.

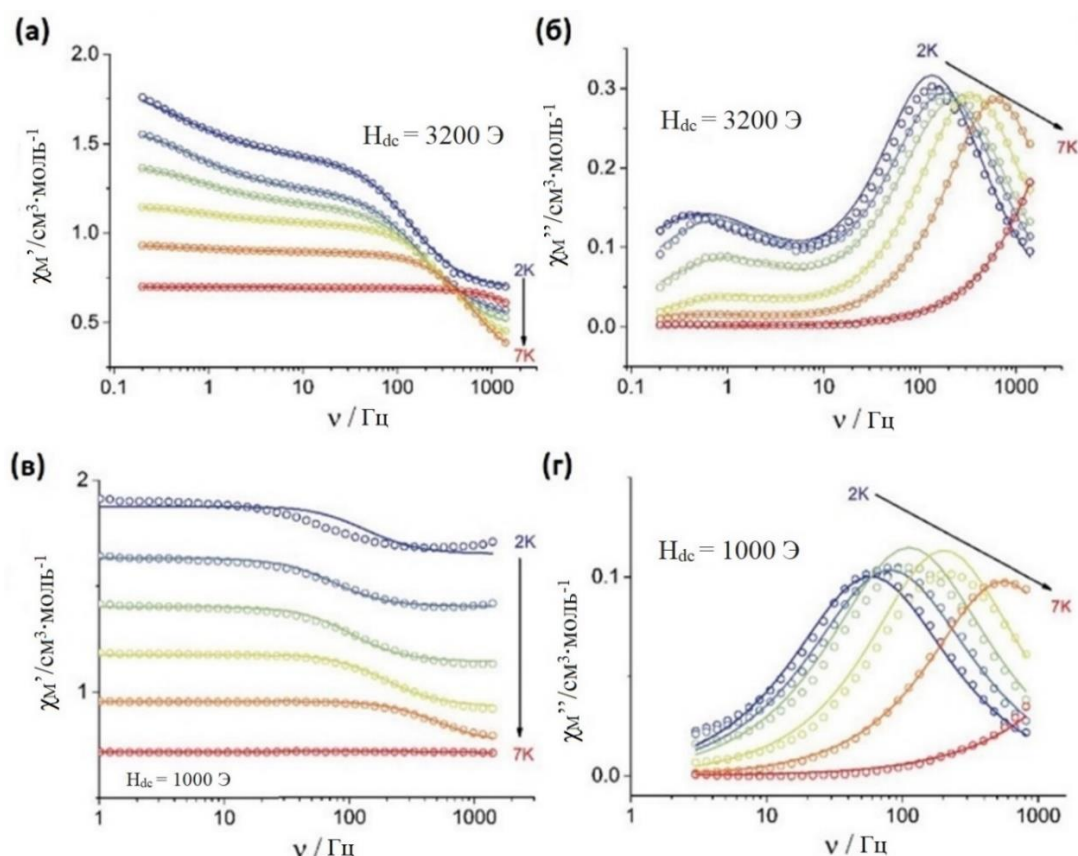


Рисунок 67 – Частотная зависимость (а, в) действительной (χ') и (б, г) мнимой (χ'') компоненты магнитной восприимчивости при различных температурах и H_{DC} для соединения II. Сплошные линии представляют данные подгонки согласно модели Дебая

В приложенном поле $H_{DC} = 1000$ Э на частотной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается только один максимум (Рисунок 67г и Рисунок 68б). Экспериментальные данные удовлетворительно описываются с использованием однокомпонентной модели Дебая (рисунок 69). При $H_{DC} = 3200$ Э и температурах 2–5 К наблюдаются два частотно зависимых максимума (Рисунок 67б и Рисунок 68а). В данном случае экспериментальные данные были аппроксимированы с использованием двухкомпонентной модели Дебая. При повышении температуры до 7 К низкочастотный максимум пропадает, а высокочастотный максимум сдвигается в более высокочастотную область, которая оказывается вне диапазона частот СКВИД магнитометра ($\nu_{max} > 1400$ Гц).

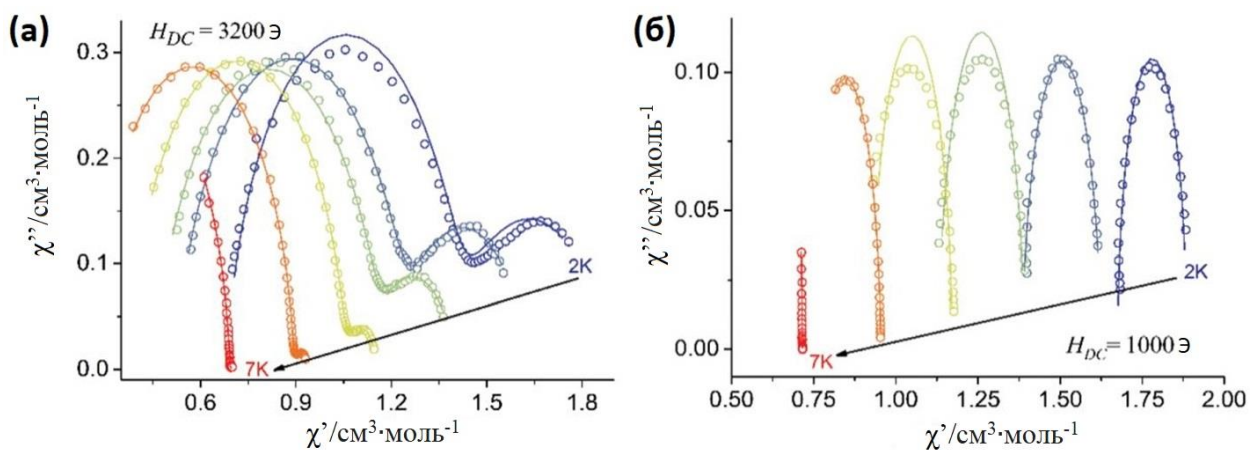


Рисунок 68 – Диаграммы Коула-Коула для комплекса **II** при (а) $H_{DC} = 3200$ Э и (б) $H_{DC} = 1000$ Э, температура 2–7 К. Пустые кружки представляют экспериментальные данные; сплошные линии представляют результаты подгонки в рамках модели Дебая

Температурные зависимости времени релаксации при различных значениях H_{DC} были аппроксимированы в соответствии с уравнением 12. Параметры магнитной релаксации комплекса **II** представлены в таблице 13.

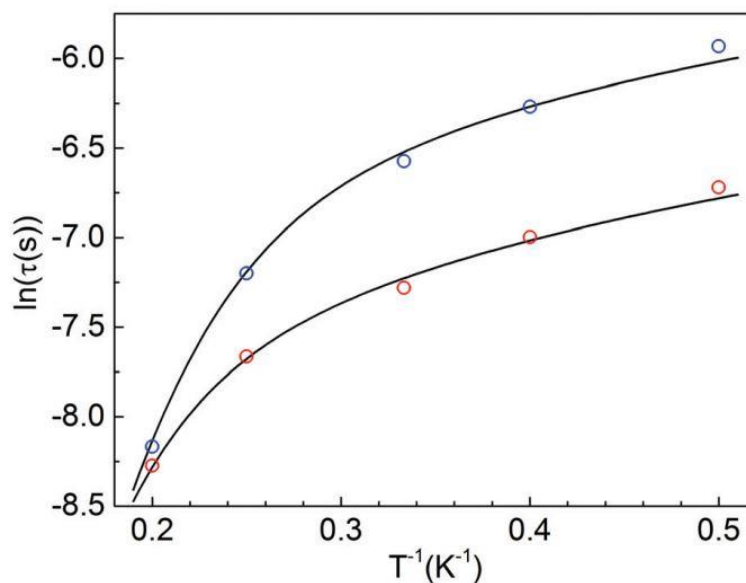


Рисунок 69 - График зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$ для комплекса **II** в приложенном постоянном поле напряженностью 1000 Э (синий) и 3200 Э (красный). Линии представляют теоретические значения

Таблица 13 - Параметры магнитной релаксации комплекса **II**, полученные путем аппроксимации зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$ с использованием уравнения 12.

H_{DC} , Э	1000	3200
n	6,9	6,6
A , $s^{-1} K^{-1}$	203,2	438,6
C , $s^{-1} K^{-n}$	0,036	0,043

Сравнивая магнитные свойства в переменном поле соединения **I** со свойствами, наблюдаемыми для соединения **II**, приходим к выводу, что существует значительная разница между механизмами релаксации в этих двух комплексах. Действительно, в отличие от комплекса **I**, который демонстрирует орбаховский механизм магнитной релаксации при $H_{DC} = 1000$ Э, было обнаружено, что релаксационное поведение соединения **II** является результатом комбинации рамановского и прямого механизмов. При увеличении приложенного поля H_{DC} до 3200 Э роль многоканальных релаксационных процессов в соединении **I** также возрастает, но нескольких максимумов на диаграммах Коула-Коула при тех же условиях, что и для комплекса **II** не наблюдаются.

Магнитная восприимчивость соединения **III**, была измерена в переменном поле частотой от 0,1 до 1400 Гц, в диапазоне температур от 1,8 до 5 К (Рисунок 70а, б).

В отсутствии внешнего магнитного поля максимумы на графике частотной зависимости магнитной восприимчивости χ'' не наблюдаются. Однако в приложенном постоянном поле $H_{DC} = 1000$ Э, на кривых $\chi_m''(\nu)$ максимум появляется (Рисунок 70б). При температуре 5 К и выше положение максимума выходит за пределы диапазона рабочих частот СКВИД магнитометра (>1400 Гц). Зависимости переменного поля, представленные в виде диаграмм Коула-Коула (Рисунок 70в), были подогнаны в рамках обобщенной модели Дебая.

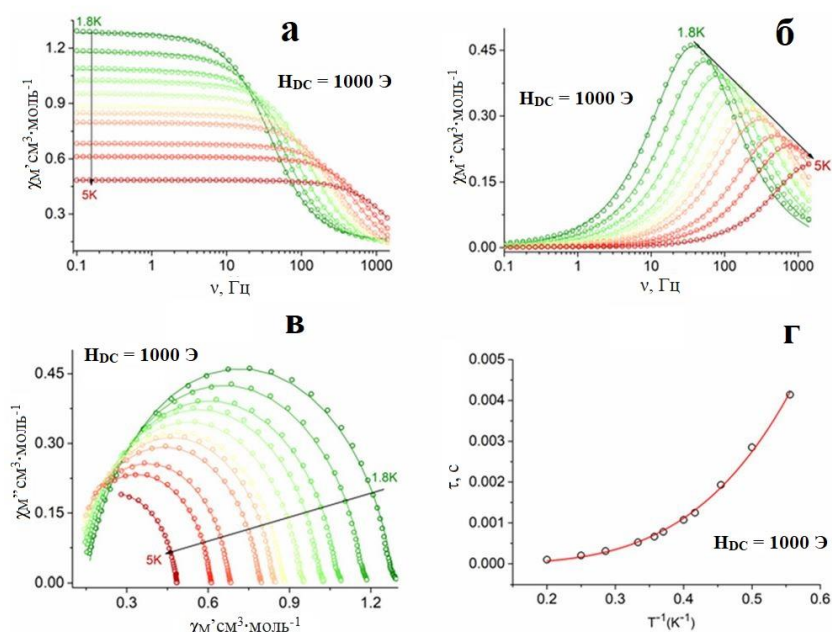


Рисунок 70 - Частотная зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компоненты магнитной восприимчивости и диаграммы Коула–Коула (в) при различных температуры и $H_{DC} = 1000 \text{ Э}$ (точки — эксперимент, линии — модель Дебая). Зависимость времени релаксации (τ) от $1/T$ для **III** (г); красная линия показывает аппроксимацию, которая соответствует рамановскому механизму магнитной релаксации

Наилучшее описание температурной зависимости времени релаксации было получено при учете исключительно рамановского механизма (рисунок 70г, уравнение 13).

$$\tau^{-1} = CT^n \quad (13)$$

Оптимальные параметры рамановского процесса: $C = 0,045(2) \text{ с}^{-1} \cdot \text{K}^{-n}$ и $n = 4,03(8)$. Попытки описать зависимость τ от $1/T$ (рисунок 69) с помощью других механизмов, а также их различных комбинаций, оказались безрезультатными.

Комплексные соединения **I-III** характеризуются различными механизмами магнитной релаксации, не смотря на схожее строение координационного узла. Это можно объяснить тем, что на механизмы магнитной релаксации влияет не только форма координационного полиэдра и магнитная анизотропия, но также и упаковка молекул в монокристалле. Так, например в случае соединения **II** механизм

магнитной релаксации представляет собой комбинацию прямого и рамановского процессов, в связи с межмолекулярным обменным взаимодействием ($zJ' = -0,112(6) \text{ см}^{-1}$), которого нет в соединении **I**, где в свою очередь реализуется исключительно орбаховский механизм магнитной релаксации. В случае соединения **III** магнитная релаксация протекает по чисто рамановскому механизму, что, вероятно, связано с наличием обменного взаимодействия между парамагнитными центрами, хоть и крайне малым ($zJ' = -0,0185(4) \text{ см}^{-1}$).

3.2.5. Теоретическое моделирование

Наличие сильной магнитной анизотропии типа легкой оси в соединениях **I - III** подтверждается квантово-химическим моделированием в рамках многоконфигурационного самосогласованного поля с полным активным пространством с последующим использованием теории возмущения второго порядка N-электронных валентных состояний (CASSCF/NEVPT2). Первое квантовое возбужденное состояние в комплексах **I - III** лежит очень близко к основному состоянию: $469,6 \text{ см}^{-1}$, $677,8 \text{ см}^{-1}$ и $346,0 \text{ см}^{-1}$ соответственно (рисунок 71, левый график). Расчетный энергетический зазор между основным и первым квантовым возбужденным состоянием составляет $182,4 \text{ см}^{-1}$, $133,0 \text{ см}^{-1}$ и $206,5 \text{ см}^{-1}$ для **I - III** соответственно (данные CASSCF/NEVPT2, рисунок 71, правый график).

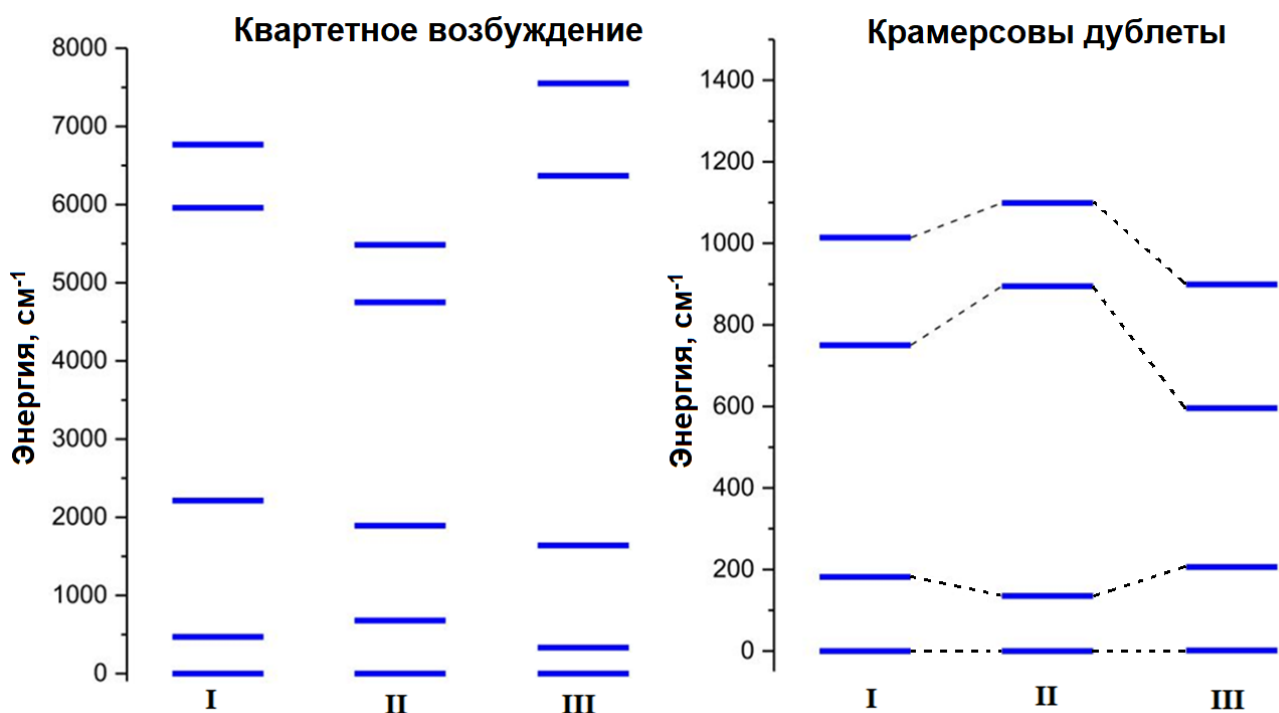


Рисунок 71 – Сравнение рассчитанных в приближении CASSCF/NEVPT2 свойств комплексов **I**, **II** и **III**: относительные энергии низколежащих кватерных возбужденных состояний (слева); низшие спин-орбитальные состояния (справа)

Расщепление d-АО, рассчитанное для всех соединений, согласно *AILFT*, приведено в таблице 14.

Таблица 14 - Расщепление d-АО по данным *AILFT* для комплексных соединений **I**, **II** и **III**

№	I		II		III	
	Е, см ⁻¹	Одноэлектронные LF-состояния	Е, см ⁻¹	Одноэлектронные LF-состояния	Е, см ⁻¹	Одноэлектронные LF-состояния
1	0,0	0,90d _{z2}	0,0	0,75d _{yz} +0,61d _{z2}	0,0	0,97d _{yz}
2	458	0,43d _{xy} -0,88d _{yz}	333	0,92d _{xy} -0,35d _{yz}	216	0,52d _{xy} +0,85d _{z2}
3	600	0,83d _{xy} +0,45d _{yz} +0,29d _{z2}	490	0,37d _{xy} +0,55d _{yz} -0,74d _{z2}	1131	0,79d _{xy} +0,45d _{x2-y2} -0,42d _{z2}
4	4566	d _{xz}	3774	d _{xz}	5627	0,97d _{xz}
5	8302	0,96d _{x2-y2}	6063	0,97d _{x2-y2}	9840	0,89d _{x2-y2}

Формы одноэлектронных LF-состояний 4 и 5 для соединений **I** - **III** аналогичны и соответствуют практически чистым d_{xz} и d_{x2-y2} d-АО, соответственно.

Самое энергетически низкое состояние в соединениях **I** и **III** можно охарактеризовать исключительно d_{z^2} и d_{yz} d-АО, по сравнению с комплексом **II** в котором оно соответствует линейной комбинации $d_{yz}+d_{z^2}$ d-АО. Из состава LF-состояний видно, что при переходе от соединения **III** к **I** и **II** относительная энергия состояний 2 и 3 инвертируется, и энергетический зазор между ними увеличивается. Так как в первом квартетном возбужденном состоянии преобладает одноэлектронный перенос из LF состояния 2 (двукратнозаполненного в высокоспиновой конфигурации d^7) в состояние 3 (однократнозаполненное), это приводит к увеличению энергии первого квартетного возбужденного состояния относительно комплекса **III** (с 346 до 469 и 678 см^{-1} для **I** и **II** соответственно, левая диаграмма на рисунке 71) и меньшему смешиванию с возбужденным состоянием. Это также способствует уменьшению вклада в спин-орбитальное взаимодействие и аксиальную магнитную анизотропию.

Соединения **I** – **III** имеют близкую форму молекулярных орбиталей согласно подходу CASSCF, поэтому рассмотрим их на примере комплекса **III**. Ориентация молекулы в координатах D-тензора представлена на рисунке 72. Ось X совпадает с осью симметрии C_2 , ось Z делит пополам угол взаимного поворота хинолильных фрагментов, который способствует спиралевидному (геликатоподобному) искажению экваториального лиганда.

Благодаря такой трансформации атомные орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ существенно стабилизируются относительно идеальной октаэдрической симметрии из-за меньшего отталкивания электрона на АО от лигандов, в то время как АО d_{xz} и, особенно, d_{yz} дестабилизируются из-за возрастающего отталкивания. В результате схема расщепления d-атомных орбиталей в **III** становится очень похожа на схему расщепления в соединениях Co(II) с искаженной симметрией тригональной призмы (которая, как известно, способствует высокой аксиальной анизотропии), с близким к вырождению d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ АО с тремя электронами на них.

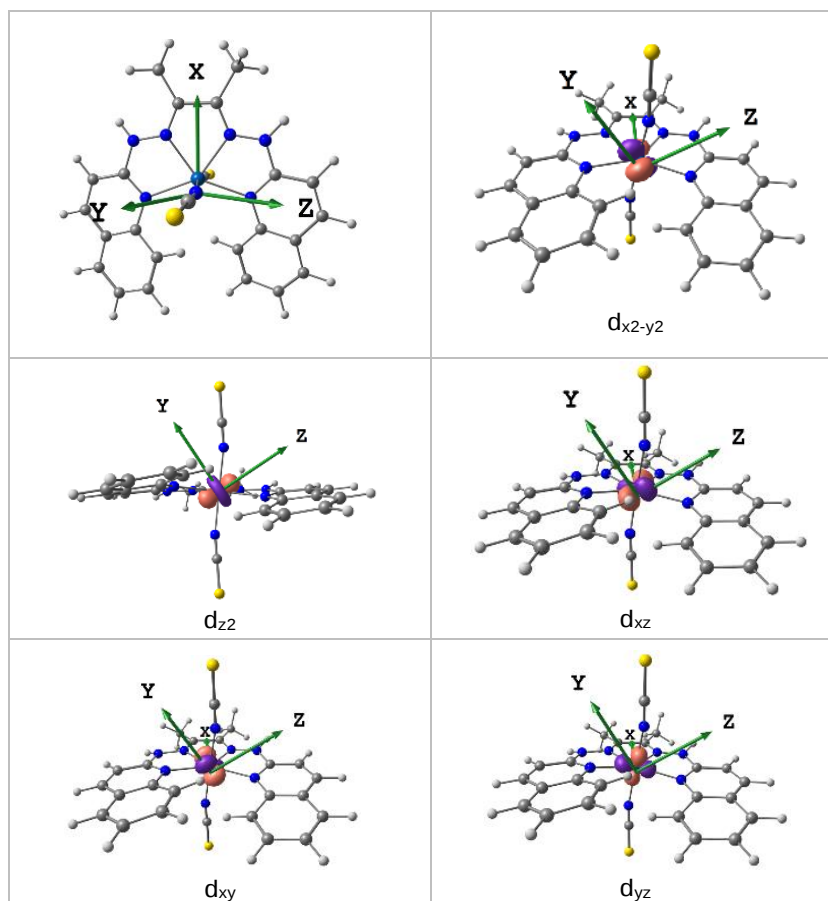


Рисунок 72 - Ориентация молекулы **III** в координатах D-тензора (вверху слева) и форма молекулярных орбиталей активного пространства CASSCF.

Переход между орбиталями с одинаковым $|m_l|$ (как d_{xy} , так и $d_{x^2-y^2}$ АО характеризуются $|m_l| = 2$) вносит отрицательный вклад в параметр аксиальной анизотропии, стабилизирующий спин-орбитальные состояния с $|3/2, \pm 3/2\rangle$ (максимальная проекция спинового момента) [70, 131]. Следовательно, основные крамерсовы дублеты представляют собой смесь спин-орбитальных состояний $|3/2, \pm 3/2\rangle$, основного (60 %) и первого возбужденного (29 %) электронных состояний. Второй дублет Крамерса на $+206,5 \text{ см}^{-1}$ выше по энергии, и в нем преобладают $|3/2, \pm 1/2\rangle$ спин-орбитальные состояния, происходящие из основного состояния (82 %), и первого возбужденного состояния (12 %). Сильная аксиальная магнитная анизотропия в соединении **III** дополнительно подтверждается рассчитанными значениями главных компонентов g-тензора для основного крамерсового дублета: $g_x = 1,027$, $g_y = 1,070$, $g_z = 8,755$.

Анализ расщепления d-АО в рамках методологии AILFT был также применен к соединению **III** (Таблица 15). Действительно, он обратный по отношению к порядку активных пространственных молекулярных орбиталей, и увеличенная разность энергий между вторым и третьим низшими состояниями (которая должна давать оценку энергии первого возбуждения) завышена. Таким образом, анализ активного пространства молекулярных орбиталей в данном случае больше подходит для рационализации магнитной анизотропии в исследуемом соединении.

Таблица 15 - Форма и относительные энергии (в см^{-1}) CASSCF MO и LFT состояний для **III**

CASSCF MO		d-AO LFT, см^{-1}	
Орбиталь	E, см^{-1}	E, см^{-1}	Состав
d_{yz}	0.0	0.0	0,97d _{yz}
d_{z2}	1050	216	0,52d _{xy} +0,85d _{z2}
d_{xy}	1322	1131	0,79d _{xy} +0,45d _{x2-y2} -0,42d _{z2}
d_{xz}	2670	5627	0,97d _{xz}
d_{x2-y2}	7335	9840	0,89d _{x2-y2}

Учитывая высокую энергию первого возбужденного крамерсова дублета (более 200 см^{-1}), можно ожидать появления довольно сильного барьера перемагничивания в релаксационном механизме орбаховского типа, что противоречит экспериментальным данным $U_{\text{эфф}}/k = 8,3(4) \text{ К}$. Это связано с наличием дальнедействующих межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий, которые способствуют быстрой релаксации намагниченности и не учитываются в молекулярных расчетах.

3.3. Комплексное соединение Co(II) на основе L^{III}

Известно, что многоэлектронный фрагмент может влиять на аксиальную магнитную анизотропию через перераспределение электронной плотности и

формирование электронных корреляций, которые определяют ориентацию магнитных моментов. В качестве диамагнитного многоэлектронного фрагмента, хорошо себя показал ферроцен [129]. Проследить данное влияние, можно на примере комплекса Co(II) на основе лигандной системы L^{III} .

3.3.1. Синтез комплексного соединения на основе L^{III}

Синтез бисгетарилгидразона L^{III} проводился путем конденсации 1,1'-диацетилферроцендигидразона с 2-пиридинкарбоксальдегидом в абсолютном этаноле в соответствии со схемой 10 [80].

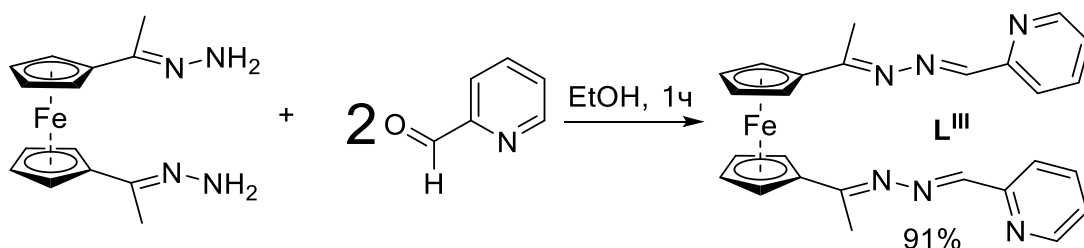


Схема 10 – Синтез L^{III}

Строение и свойства соединения L^{III} были изучены при помощи элементного анализа, ИК, 1H ЯМР спектроскопии. В ИК спектре L^{III} в области 1633 и 1622 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний азометиновых $C=N$ групп, в области 3052 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний CH -групп.

В спектре 1H ЯМР раствора L^{III} в дейтероацетоне в области 8.61 м.д. наблюдается двухпротонный синглетный сигнал, соответствующий азометиновым протонам. Сигналы протонов пиридинового фрагмента с интенсивностью 2H наблюдаются при δ 8.36 (д, 7,1 Гц, H^6), 8.00 (д, 7,6 Гц, H^3), 7.74 (т, 7,1 Гц, H^5) и 7.40 м. д. (дд, 7,1 7,6 Гц, H^4). Два мультиплета протонов ферроценового фрагмента с интенсивностью 4H наблюдаются при δ 4,94 и 4,54 м.д. В области 2,39 м. д. зафиксирован синглет интенсивностью 6H от протонов метильных групп.

Комплексное соединение IV было синтезировано путем реакции $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с L^{III} в растворе метанола в соответствии со схемой 11, спустя 3 часа после окончания реакции в растворе образовывались темно-красные кристаллы [130].

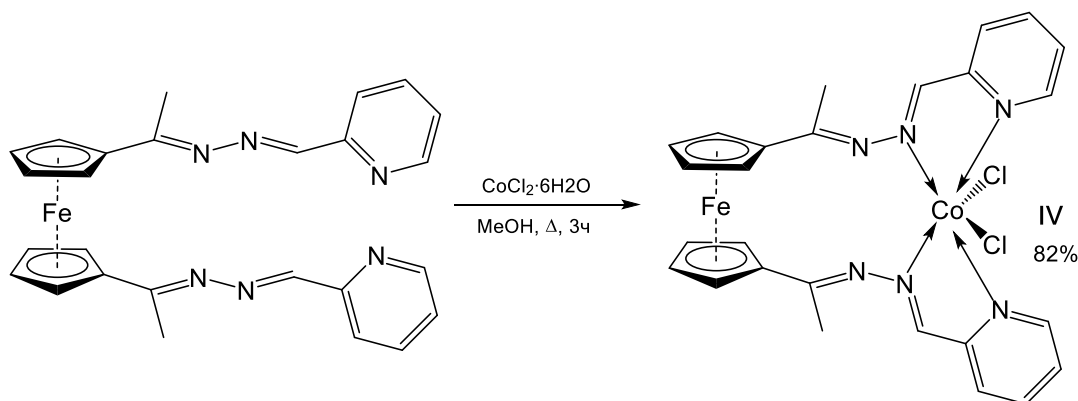


Схема 11 – Синтез IV

В ИК спектре соединения IV, в отличие от комплексов I - III, наблюдается полоса поглощения соответствующая валентным колебаниям связи ОН в молекуле кристаллизационной воды, которая проявляется в области 3550 см^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям азометиновой связи $\text{C}=\text{N}$, смещаются в высокочастотную область по сравнению с ИК спектром L^{III} , также как и в ИК спектрах соединений I - III. Таким образом, гидразон L^{III} также присутствует в нейтральной форме и его координация ионом Co(II) осуществляется аналогично комплексам I - III.

3.3.2. Строение комплекса на основе L^{III}

Строение соединения IV было исследовано методом РСА, молекулярная структура представлена на рисунке 73.

Атомы Co(1) , Fe(1) и O(1) расположены на поворотной оси симметрии второго порядка; таким образом, асимметричная единица кристаллической структуры составляет половину молекулы комплекса IV и разупорядоченный атом O(1) молекулы воды (растворителя) с заселенностью $\sim 0,045$. Ион Co(II) имеет искаженное октаэдрическое координационное окружение с псевдоэкваториальной плоскостью, образованной четырьмя атомами N тетрадентатного лиганда L^{III} и двумя хлорид-анионами, занимающими аксиальные положения.

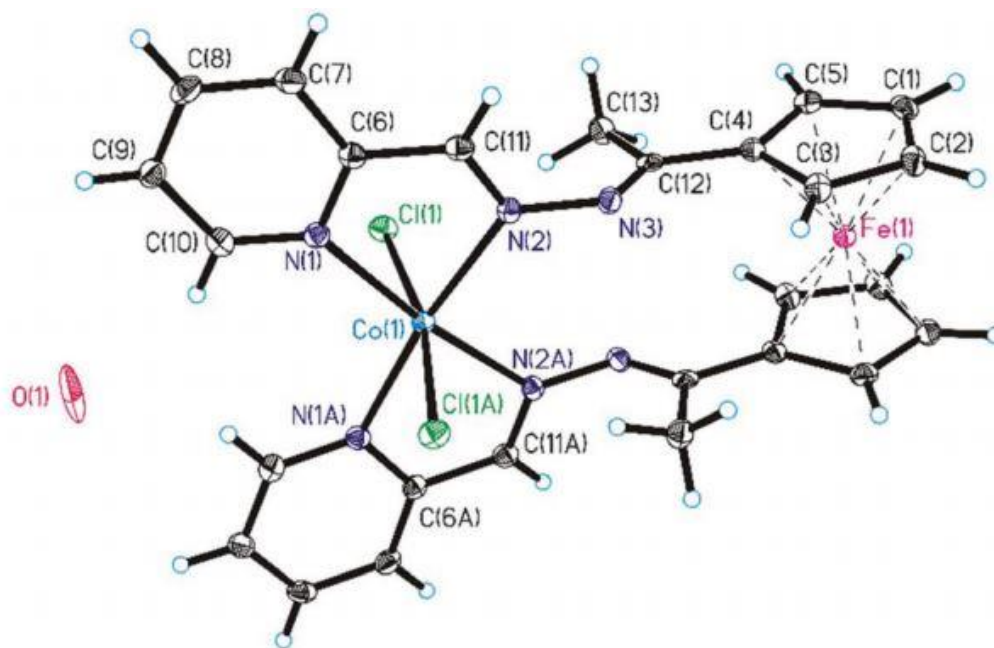


Рисунок 73 – Молекулярная структура комплексного соединения **IV**
 $[\text{CoL}^{\text{III}}\text{Cl}_2] \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$

Псевдоэкваториальная плоскость немного искажена, двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями $\text{Co}(1)\text{N}(1)\text{C}(6)\text{C}(11)\text{N}(2)$ и $\text{Co}(1)\text{N}(1\text{A})\text{C}(6\text{A})\text{C}(11\text{A})\text{N}(2\text{A})$ составляет $9,3^\circ$. Цепочки атомов $\text{Cl}(1)\text{Co}(1)\text{Cl}(1\text{A})$ и $\text{N}(1)\text{Co}(1)\text{N}(2\text{A})$ не линейны и соответствующие валентные углы равны $168,82(3)^\circ$ и $172,63(7)^\circ$. Валентные углы в псевдоэкваториальной плоскости иона $\text{Co}(\text{II})$ лежат в диапазоне от $76,19(6)^\circ$ до $109,44(9)^\circ$ и составляют: $\angle\text{N}(1)\text{Co}(1)\text{N}(2) = 76,19(6)^\circ$, $\angle\text{N}(1\text{A})\text{Co}(1)\text{N}(2\text{A}) = 76,19(6)^\circ$, $\angle\text{N}(2)\text{Co}(1)\text{N}(2\text{A}) = 98,63(6)^\circ$ и $\angle\text{N}(1)\text{Co}(1)\text{N}(1\text{A}) = 109,44(9)^\circ$. Длины связей $\text{Co} - \text{N}$ различны: $2,161(2)$ и $2,203(2)$ Å, а длина связи $\text{Co}(1) - \text{Cl}(1)$ составляет $2,4429(5)$ Å. Количественная оценка формы координационного полиэдра, с помощью метода CShM, показала, что координационный узел имеет строение слабо-искаженного октаэдра ($\text{OC6} = 1,85$, $\text{TPR6} = 11,82$).

Циклопентадиенилгидразоновые части лиганда L^{III} практически плоские (двугранные углы $\text{N}(2)\text{N}(3)\text{C}(12)\text{C}(4)$ и $\text{N}(3)\text{C}(12)\text{C}(4)\text{C}(5)$ равны $177,6^\circ$ и $172,4^\circ$, соответственно, и практически ортогональны пятичленному координационному циклу Co (двугранный угол $\text{Co}(1)\text{N}(2)\text{N}(3)\text{C}(12)$ составляет $87,7^\circ$). Распределение

длин связей в гидразоновом лиганде L^{III} указывает на слабое сопряжение азометиновых фрагментов друг с другом (межатомные расстояния N(2)–C(11) равны 1,285 Å, N(3)–C(12) - 1,287 Å, длина связи N(2)–N(3) составляет 1,407 Å). Длины связей C(6)–C(11) и C(12)–C(4) составляют 1,458 и 1,474 Å соответственно. Взаимная ориентация цикlopентадиенильных колец в ферроценильном фрагменте в комплексе **IV** близка к заторможенной конформации, цикlopентадиенильные кольца слегка наклонены в сторону иона кобальта (угол между их среднеквадратичными плоскостями составляет 3,4°). Внутримолекулярное расстояние Co(1) ... Fe(1) равно 6,26 Å.

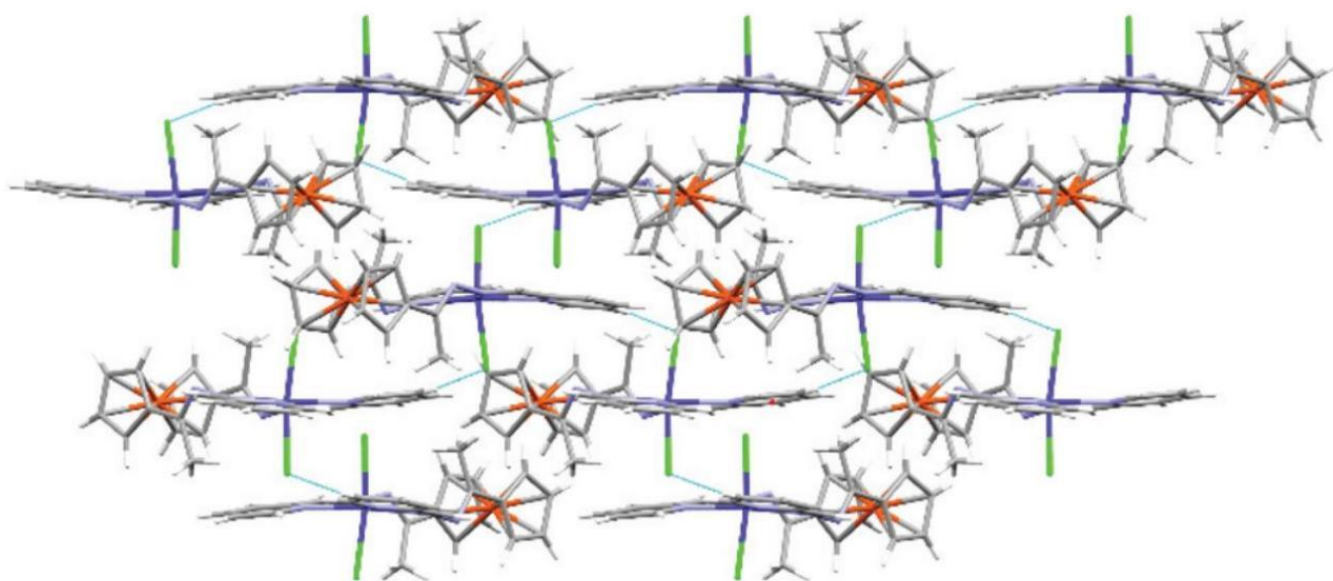


Рисунок 74 – Проекция фрагмента кристаллической структуры соединения **IV** на плоскость *ac*

Молекулы в кристаллической решетке упакованы слоями, параллельными кристаллографической плоскости *ab*, как показано на рисунке 74. Кристаллическая структура **IV** стабилизируется за счет слабых π – π стэкинг и многочисленных вандер-ваальсовых взаимодействий, самые короткие из которых (Cl ... H–C) показаны пунктирной линией на рисунке 74. Молекула воды расположена в полости кристаллической упаковки и не образует коротких контактов. Ионы Co и Fe хорошо изолированы друг от друга в кристаллической структуре, причем

кратчайшие межмолекулярные расстояния $\text{Co} \cdots \text{Co}$, $\text{Co} \cdots \text{Fe}$ и $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ равны 7,96, 7,21 и 7,63 Å соответственно.

3.3.3. Магнитные свойства в постоянном магнитном поле

При комнатной температуре значение $\chi_{\text{M}}T$ составляет около $2,68 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рисунок 75), что значительно выше, чем чисто спиновое значение ($1,875 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). При понижении температуры ниже 60 К $\chi_{\text{M}}T$ наблюдается более резкое уменьшение и $\chi_{\text{M}}T$ достигает $\approx 1,66 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Низкотемпературное уменьшение $\chi_{\text{M}}T$ может быть связано с наличием монокристаллической анизотропии. Намагниченность как функция магнитного поля, измеренная при $T = 2 \text{ К}$, почти достигает насыщения $2.2 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$ при 5 Т (вставка на Рисунок 75), что значительно ниже $3 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$, соответствующего основному состоянию со спином $S = 3/2$ и $g = 2$. Такое поведение также указывает на наличие значительной магнитной анизотропии в соединении **IV**. При описании магнитных характеристик в постоянном магнитном поле применялся анизотропный гамильтониан (1), с дополнительным учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (уравнение 10). Несмотря на отсутствие, согласно данным анализа кристаллической структуры, очевидных каналов трансляции межмолекулярного обменного взаимодействия, введение параметра межмолекулярного обмена существенно повышает качество подгонки температурной зависимости магнитной восприимчивости, особенно в области низких температур.

Набор наиболее подходящих параметров: $D = +35,20 \text{ см}^{-1}$, $E = 11,02 \text{ см}^{-1}$, $g_x = 2,43$, $g_y = 2,64$, $g_z = 2,00$ и $zJ' = -0,02 \text{ см}^{-1}$. Из полученных данных видно, что соединение **IV** характеризуется трехосной магнитной анизотропией, в связи с сильной ромбичностью ($E/D = 0,313$ близко к ромбическому пределу $1/3$) и имеет значительно анизотропный g -тензор.

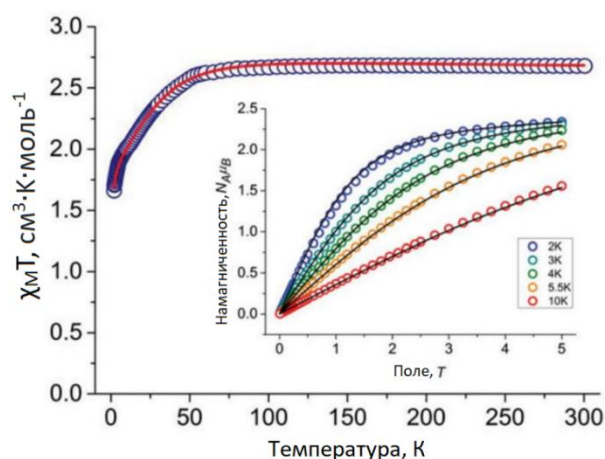


Рисунок 75 – Температурная зависимость $\chi_M T$ при $H = 1000$ Э, Зависимость намагниченности от поля для **IV** (вставка) при $T = 2, 3, 4, 5, 5$ и 10 К.

Теоретические кривые (сплошные линии) рассчитаны при

$$D = +35,20 \text{ см}^{-1}, E = 11,02 \text{ см}^{-1}, g_x = 2,43, g_y = 2,64, g_z = 2,00 \text{ и } zJ = -0,02 \text{ см}^{-1}$$

Установленные параметры позволяют удовлетворительно описать наблюдаемую температурную зависимость $\chi_M T$ и полевые зависимости намагниченности M при различных температурах (рисунок 75, сплошные линии).

3.3.4. Магнитные свойства в переменном магнитном поле

Подобно соединениям **I-III**, комплекс **IV** не ведет себя как моно-ионный магнетик в отсутствии внешнего поля, но в слабом приложенном поле 1000 Э, на графике частотной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости появляется максимум (рисунок 76а и б).

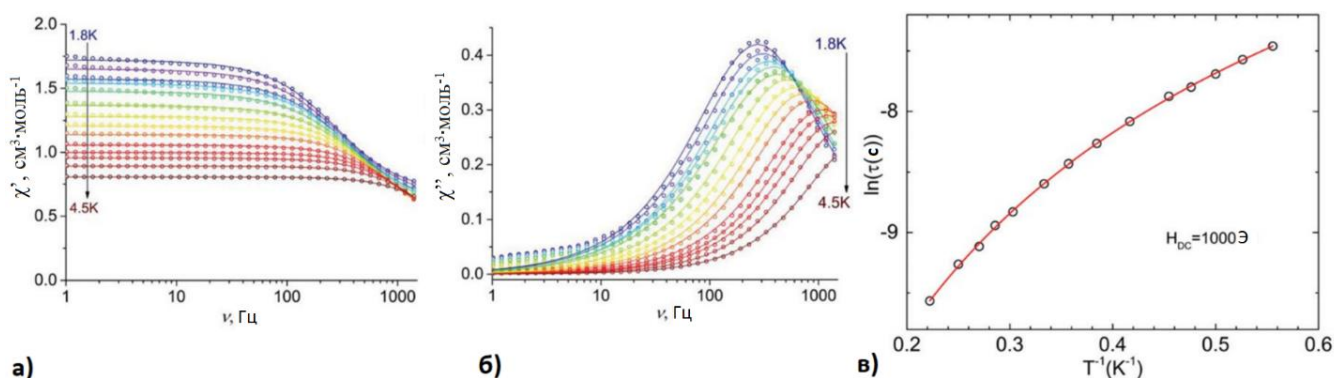


Рисунок 76 - Частотная зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компоненты магнитной восприимчивости. Зависимость логарифма времени релаксации $\ln(\tau)$ в зависимости от $1/T$ для **IV** (в);

Частотные зависимости χ' и χ'' можно описать обобщенной моделью Дебая (сплошные линии на рисунке 76а, б). Принимая во внимание трехосный характер магнитной анизотропии комплекса **IV**, температурная зависимость времени релаксации была аппроксимирована комбинацией однофононного прямого и двухфононного рамановского процессов (уравнение 12). Параметры наилучшего приближения для этих процессов: $A = 3,0(6) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C = 258(3) \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-n}$ и $n = 2,60(8)$.

3.3.5. Теоретическое моделирование

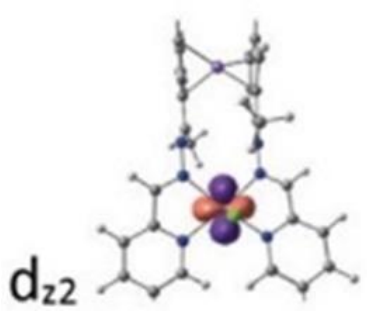
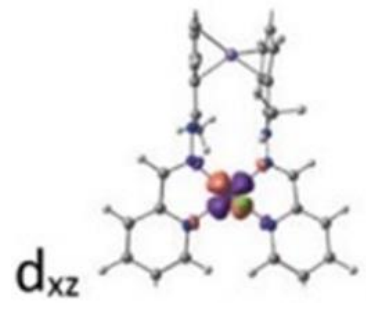
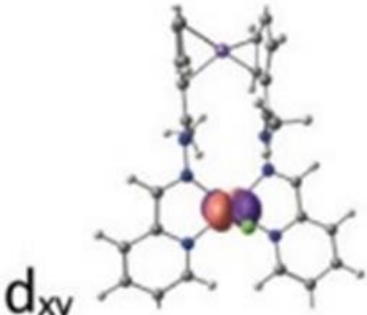
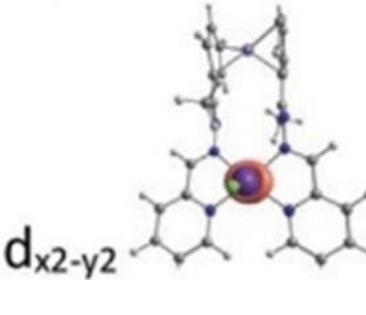
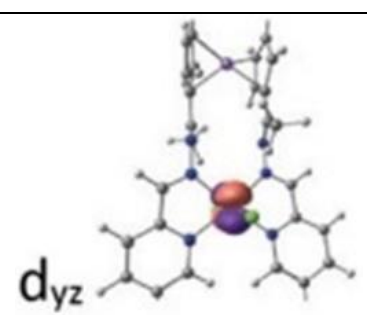
Значения параметров магнитной анизотропии, рассчитанные с помощью *CASSCF* и *CASSCF/NEVPT2*, показаны в таблице 16.

Таблица 16 - Параметры гамильтониана (1), вычисленные для **IV** в приближениях *CASSCF* и *CASSCF/NEVPT2*

Параметр	CAS(7,5)	CAS(7,5)+NEVPT2
D, см ⁻¹	+46,7	+34,5
E, см ⁻¹	9,8	10,3
g	2,122; 2,430; 2,649	2,100; 2,334; 2,537

Расчеты подтверждают наличие легкой плоскости намагничивания в соединении **IV**. Учет динамической электронной корреляции (добавлением этапа *NEVPT2* после *CASSCF*) улучшает расчетное значение D и делает его заметно ближе к значению, полученному при описании магнитной восприимчивости в постоянном поле.

Таблица 17 - Схема расщепления d-атомных орбиталей для иона Co(II) в комплексе **IV** согласно анализу AILFT (приближение CASSCF/NEVPT2)

d-AO	Δ , cm^{-1}	d-AO	Δ , cm^{-1}
 d_{z^2}	0,0	 d_{xz}	8433
 d_{xy}	1502	 $d_{x^2-y^2}$	8690
 d_{yz}	1560		

Большое значение D легко объясняется диаграммой расщепления d-AO (таблица 17), полученной в результате анализа AILFT. Обозначение d– атомных орбиталей приведено в соответствии с ориентацией молекулы в системе координат D-тензора (Рисунок 77).

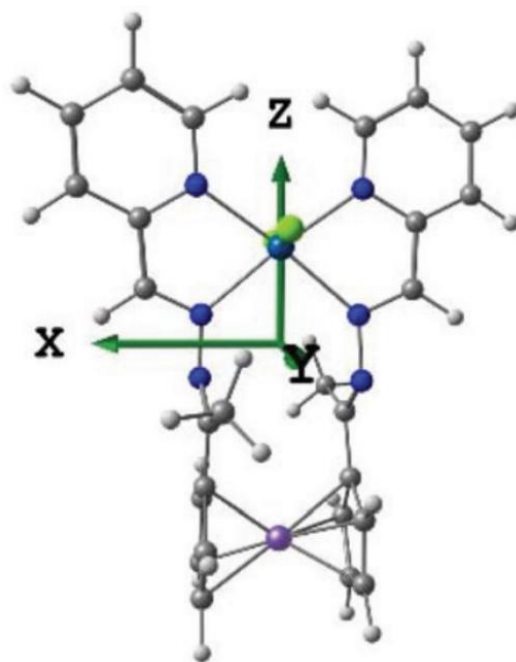


Рисунок 77 – Ориентация молекулы соединения **IV** в координатах D-тензора

Атомные орбитали d_{xy} и d_{yz} квазивырождены, что способствует сильному вкладу спин-орбитального взаимодействия в значение D . Поведение SIM в нулевом поле подавляется из-за довольно высокого параметра ромбической анизотропии (E).

Чтобы проверить степень электронного влияния на аксиальный параметр магнитной анизотропии ферроценового фрагмента, рассчитанные квантово-химически (CASSCF/NEVPT2) значения параметра D и компонентов g -тензора соединения **IV** были сопоставлены с результатами моделирования для соединения **IVa**. Последнее было получено за счет механического удаления ферроценового фрагмента при сохранении координат ядер как в молекуле комплекса **IV**. Разорванные связи углерод-углерод между удаленными цикlopентадиенильными фрагментами и ацетильными группами насыщали атомами водорода (рисунок 78).

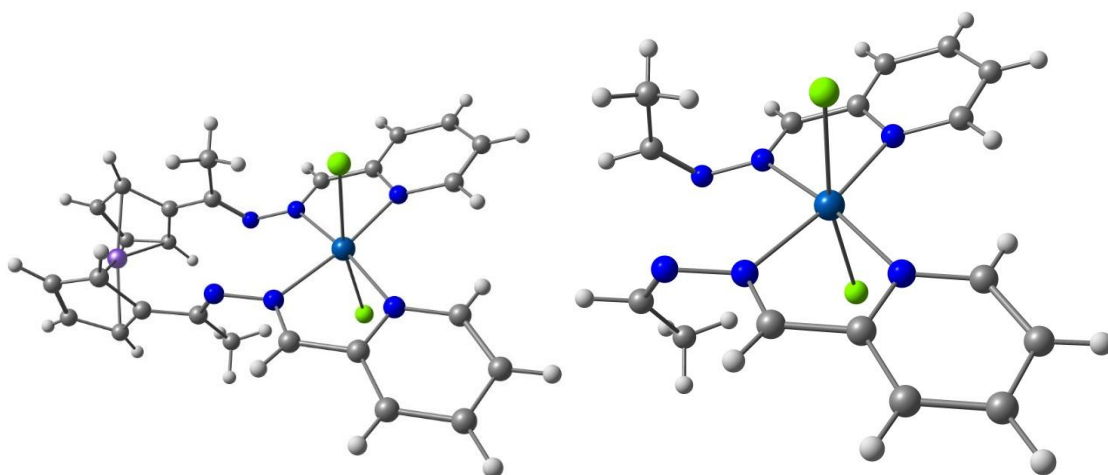


Рисунок 78 – Структура соединений **IV** слева и **IVa** справа

Рассчитанные значения главных компонент g-тензора и параметров магнитной анизотропии для соединения **IV** и **IVa** представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Рассчитанные значения параметров ZFS и компонентов g-тензора для соединений **IV** и **IVa** (приближение CASSCF/NEVPT2)

Параметр	IV	IVa
D, см ⁻¹	+35,2	+34,7
E/D	0,31	0,31
g _x	2,100	2,099
g _y	2,334	2,329
g _z	2,537	2,542

Сопоставление показывает, что при удалении ферроценового фрагмента наблюдаемое изменение рассчитанных значений характеристик магнитной анизотропии не велико, изменение параметра D составляет 0,5 см⁻¹.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлена сильная корреляция аксиального параметра магнитной анизотропии D с показателем непрерывной формы TPR_6 для широкого ряда координационных соединений гексакоординированного $Co(II)$ (64 комплекса), проявляющих свойства SIM. Значение $TPR_{6_0} = 8,83$ является хорошим эмпирическим критерием для определения знака D , соединения с $TPR_6 < TPR_{6_0}$ характеризуются отрицательными значениями D , в то время как соединения с $TPR_6 > TPR_{6_0}$ – положительными (только одно исключение для всего набора).
2. Предложенная молекулярная платформа (реализованная на примере лигандных систем L^I, L^{II}) обеспечивает образование координационных соединений **I – III** гекракоординированного кобальта(II) с близкими к тригонально-призматическому характеру расщепления $d-AO$, что, в свою очередь, определяет большие по модулю и отрицательные по знаку значения параметра магнитной анизотропии D для **I – III**.
3. Комплексные соединения **I-III** обладают анизотропией типа легкой оси намагничивания, в то время как соединение **IV** характеризуется трехосной анизотропией.
4. Показано, что полученные гексакоординированные комплексные соединения **I-IV** являются индуцированными полем моно-ионными магнетиками. Установлено влияние упаковки молекул в монокристалле на механизмы магнитной релаксации. В комплексе **I** реализуется механизм по орбаховскому типу, во **II** и **IV** комбинация прямого и рамановского механизмов, а в комплексе **III** исключительно рамановский механизм магнитной релаксации.
5. С помощью квантово-химических расчетов с использованием CASSCF/NEVPT2 показано, что наличие ферроценового фрагмента в малой степени влияет на величину и знак параметра магнитной анизотропии в комплексе **IV**.

5. Список литературы

1. Kahn, O. *Molecular Magnetism*. – New York : VCH Publishers, 1993. – 380 p. – ISBN 1-56081-566-3 (New York) ; 3-527-89566-3 (Germany)
2. Sessoli R. Magnetic bistability in a metal—ion cluster / R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, Novak M // *Nature*. — 1993. — Vol. 365. — № 6442. — P. 141—143.
3. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular Nanomagnets : Monograph* / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. — Oxford : Oxford University Press, 2006. — XIII, 416 p.
4. Craig G. 3d single—ion magnets // G. Craig, M. Murrie // *Chemical Society Review*. — 2015. — Vol. 44. — № 8. — P. 2135—2147.
5. Boča R. Zero—field splitting in metal complexes / R. Boča // *Coordination Chemistry Review*. — 2004. — Vol. 248. — № 9—10. — P. 757—815.
6. Neese F. What is not required to make a single molecule magnet / F. Neese, D. Pantazis // *Faraday Discuss*. — 2011. — Vol. — 148. — P. 229—238.
7. Waldmann O. A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single—Molecule Magnets / O. Waldmann // *Inorganic Chemistry*. — 2007. — Vol. — 46. — № 24. — P. 10035—10037.
8. Parois P. Pressure—induced Jahn–Teller switching in a Mn₁₂ nanomagnet / P. Parois, S. Moggach, J. Sanchez—Benitez, K. Kamenev, A. Lennie, J. Warren, E. Brechin, S. Parsons, M. Murrie // *Chemical Communications*. — 2010. — Vol. 46. — № 11. — P. 1881—1883.
9. Cirera J. How to Build Molecules with Large Magnetic Anisotropy / J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, F. Neese, J. Kortus // *Chemistry — A European Journal*. — 2009. — Vol. 15. — № 16. — P. 4078—4087.
10. Pedersen K. Single—molecule magnet engineering: building—block approaches / K. Pedersen, J. Bendix, R. Clérac // *Chemical Communications*. — 2014. — Vol. 50. — № 34. — P. 4396—4415.
11. Carlin R.L. *Magnetochemistry : Monograph* / R.L. Carlin. — Berlin, Heidelberg : Springer—Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1986. — VIII, 328 p.

12. Lampropoulos C. Caveat for Single—Molecule Magnetism: Non—linear Arrhenius Plots / C. Lampropoulos, S. Hill, G. Christou // *ChemPhysChem*. — 2009. — Vol 10. — № 14. — P. 2397—2400.
13. Van Vleck J. Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alum / J. Van Vleck // *Physical Review*. — 1940. — Vol. 57. — № 5. — P. 426—447.
14. Lunghi A. The role of anharmonic phonons in under—barrier spin relaxation of single molecule magnets / A. Lunghi, F. Totti, R. Sessoli, S. Sanvito // *Nature Communication*. — 2017. — Vol. 8. — P. 14620.
15. Berliner L.J., Eaton S.S., Eaton G.R. Distance measurements in biological systems by EPR : Monograph / L.J. Berliner, S.S. Eaton, G.R. Eaton. — New York : Springer, 2000. — XV, 384 p. — ISBN 978—0—306—46546—6.
16. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular nanomagnets : Monograph / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. — Oxford : Oxford University Press, 2006. — XVII, 416 p. — ISBN 978—0—19—856753—0.
17. Goldfarb D., Stoll S. EPR spectroscopy : Fundamentals and methods / D. Goldfarb, S. Stoll. — London : John Wiley & Sons, 2018. — XIV, 432 p. — ISBN 978—1—119—37731—6.
18. Murphy J. Spin—Lattice Relaxation Due to Local Vibrations with Temperature—Independent Amplitudes / J. Murphy // *Physical Review*. — 1966. — Vol. 145. — P. 241—247. — doi: 10.1103/PhysRev.145.241.
19. Abragam A. Electron paramagnetic resonance of transition ions : Monograph / A. Abragam, B. Bleaney. — Oxford : Oxford University Press, 2012. — XXVIII, 478 p.
20. Standley K.J. Electron spin relaxation phenomena in solids : Monograph / K.J. Standley. — New York : Springer, 1969. — XII, 344 p. — ISBN 978—1—4899—6539—4. — doi: 10.1007/978—1—4899—6539—4.
21. Fielding A.J. Study of structural properties using electron—nuclear double resonance spectroscopy / A.J. Fielding [et al.] // *Journal of magnetic resonance*. — 2006. — Vol. 179. — P. 92—104. — doi: 10.1016/j.jmr.2005.11.011.

22. Liddle S.T. Synthesis and reactivity of d—block complexes with low—coordinate nitrogen donors / S.T. Liddle, J. Van Slageren // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44. — P. 6655–6669. — doi: 10.1039/C5CS00222B.
23. Rogers W.M. Tables of transport integrals / W.M. Rogers, R.L. Powell. — Washington : U.S. Government Printing Office, 1958. — XVI, 214 p. — doi: 10.1017/S0025557200041565.
24. Gu L. Thermodynamic calculations for the magnetism of small systems / L. Gu, R. Wu // *Physical Review B*. — 2021. — Vol. 103. — Art. no. 014401. — doi: 10.1103/PhysRevB.103.014401.
25. Gatteschi D. Magnetism of polynuclear lanthanide clusters / D. Gatteschi, R. Sessoli // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2003. — Vol. 42. — P. 268–297. — doi: 10.1002/anie.200390099.
26. Gómez—Coca S. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non—uniaxial anisotropy / S. Gómez—Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis // *Nature Communications*. — 2014. — Vol. 5. — P. 4300.
27. Gatteschi D. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials / D. Gatteschi, R. Sessoli // *Angewandte Chemie — International Edition*. — 2003. — Vol. 42. — № 3. — P. 268—297.
28. Vallejo J. Field—Induced Slow Magnetic Relaxation in a Six—Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Positive Anisotropy / J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz—García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo // *Journal of American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134. — № 38. — P. 15704—15707.
29. Zabrodsky H. Continuous symmetry measures / H. Zabrodsky, P. Shmuel, A. David // *Journal of the American Chemical Society*. — 1992. — Vol. 114. — № 20. — P. 7843—7851.
30. Zabrodsky H. Continuous symmetry measures. 2. Symmetry groups and the tetrahedron / H. Zabrodsky, P. Shmuel, A. David // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115. — № 18. — P. 8278—8289.

31. Zabrodsky H. Continuous symmetry measures. 4. Chirality / H. Zabrodsky, P. Shmuel, A. David // *Journal of the American Chemical Society*. — 1995. — Vol. 117. — № 1. — P. 462—473.
32. Pinsky M. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra / M. Pinsky, A. David // *Inorganic chemistry*. — 1998. — Vol. 37. — № 21. — P. 5575—5582.
33. Chibotaru L.F. Molecular nanomagnets and related phenomena / L.F. Chibotaru // *Molecular nanomagnets and related phenomena* / Ed.: S. Gao. — Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2015. — Pp. 185–229. — DOI: 10.1007/430_2014_171.
34. Cirera J. Electronic Structure Calculations and Magnetic Properties of Organometallic Complexes / J. Cirera, E. Ruiz, S. Álvarez // *Inorganic chemistry*. — 2008. — Vol. 47. — P. 2871–2889.
35. Álvarez S. Methods for calculating electronic structures and chemical applications of density functional theory / S. Álvarez // *Chemical review*. — 2015. — Vol. 115. — P. 13447–13483.
36. Zabrodsky H. Symmetry measures as descriptors for solid—state materials / H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir // *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. — 1995. — Vol. 17. — P. 1154.
37. Alvarez S. Geometric symmetry measures for crystal lattices / S. Alvarez [et al.] // *New journal of chemistry*. — 2002. — Vol. 26. — P. 996.
38. Cirera J. Structural parameters and stability of organometallic clusters / J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez // *Organometallics*. — 2005. — Vol. 24. — P. 1556.
39. Casanova D. Structure prediction for organometallic molecules / D. Casanova [et al.] // *Chemistry: European Journal*. — 2005. — Vol. 11. — P. 1479.
40. Dryzun C. Calculation of bond angles and distances in crystals / C. Dryzun, D. Avnir // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 42. — P. 9653.
41. Dryzun C. Measuring geometric symmetries in crystalline solids / C. Dryzun, D. Avnir // *ChemPhysChem*. — 2011. — Vol. 12. — P. 197.
42. Pinsky M. Statistical analysis of symmetry deviations in molecular models / M. Pinsky [et al.] // *Journal of computational chemistry*. — 2008. — Vol. 29. — P. 190.

43. Pinsky M. Computer simulations of intermolecular interactions in crystal lattices / M. Pinsky [et al.] // *Journal of computational chemistry*. — 2008. — Vol. 29. — P. 2712.
44. Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona. (2013). SHAPE v2.1: Continuous Shape Measures calculation [Computer software manual]
45. Frost J. The rise of 3—d single—ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? / J. Frost, K. Harriman, K. M. Murugesu // *Chemical Science*. — 2016. — Vol. 7. — № 4. — P. 2470—2491.
46. Power P. Stable Two—Coordinate, Open—Shell (d1—d9) Transition Metal Complexes / P. Power // *Chemical Review*. — 2012. — Vol. 112. — № 6. — P. 3482—3507.
47. Gatteschi D. Magnetism of polynuclear lanthanide clusters / D. Gatteschi, R. Sessoli // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2003. — Vol. 42. — P. 268–297. — doi: 10.1002/anie.200390099.
48. Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R., Ruiz E. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 289–290. – P. 379–392.
49. Huang X. Tuning Magnetic Anisotropy in a Class of Co(II) Bis(hexafluoroacetylacetonate) Complexes / X. Huang, J. Li, Y. Chen, W. Wang, R. Xu, J. Tao, D. Shao, Y. Zhang // *Chemistry – An Asian Journal*. — 2020. — Vol. 15. — № 9. — P. 1469 — 1477.
50. Deng Y. Probing the Axial Distortion Effect on the Magnetic Anisotropy of Octahedral Co(II) Complexes / Y. Deng, M. Singh, D. Gan, T. Xiao, Y. Wang, S. Liu, Z. Wang, Z. Ouyang, Y. Zhang, K. Dunbar // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — Vol. 59. — № 11. — P. 7622 — 7630.
51. Zhou J. Slow magnetic relaxation in two octahedral cobalt(II) complexes with positive axial anisotropy / J. Zhou, J. Song, A. Yuan, Z. Wang, L. Chen, Z. Ouyang // *Inorganica Chimica Acta*. — 2018. — Vol. 479. — P. 113—119.
52. Herchel R. Slow Magnetic Relaxation in Octahedral Cobalt(II) Field—Induced Single—Ion Magnet with Positive Axial and Large Rhombic Anisotropy / R.

- Herchel, L. Váhovská, I. Potočňák, Z. Trávníček // *Inorganic Chemistry*. — 2014. — Vol. 53. — 12. — P. 5896—5898.
53. Palii A. Single—Ion Magnet $\text{Et}_4\text{N}[\text{CoII}(\text{hfac})_3]$ with Nonuniaxial Anisotropy: Synthesis, Experimental Characterization, and Theoretical Modeling / A. Palii, D. Korchagin, E. Yureva, A. Akimov, E. Misochko, G. Shilov, A. Talantsev, R. Morgunov, S. Aldoshin, B. Tsukerblat // *Inorganic Chemistry*. — 2016. — Vol. 55. — № 19. — P. 9696—9706.
 54. Griffith J.S. The theory of transition metal ions: monograph / J.S. Griffith. — Cambridge: Univ. Press, 1964. — 256 p.
 55. Gatteschi D. EPR of molecular nanomagnets / D. Gatteschi, A. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace // *Coordination Chemistry Review*. — 2006. — Vol. 250. — № 11—12. — P. 1514—1529.
 56. Maurice R. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians / R. Maurice, R. Bastardis, C. Graaf, N. Suaud, T. Mallah, N. Guihéry // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2009. Vol. 5. — № 11. — P. 2977—2984.
 57. Ganyushin D. First—principles calculations of zero—field splitting parameters / D. Ganyushin, F. Neese // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 125. — № 2. — P. 024103.
 58. Kliuikov A. Syntheses, structures and magnetic properties of two isostructural dicyanamide—bridged 2D polymers / A. Kliuikov, O. Bukrynov, E. Čižmár, L. Váhovská, S. Vitushkina, E. Samol'ová, I. Potočňák // *New Journal of Chemistry*. — 2021. — Vol. 45. — № 16. P. 7117—7128.
 59. Ma X. Solvent—Induced Structural Diversity and Magnetic Research of Two Cobalt(II) Complexes / X. Ma, H. Wang, Z. Zhu, H. Zou, B. Liu, Z. Wang, Z. Ouyang, F. Liang // *ACS Omega*. — 2019. — Vol. 4. — № 25. — P. 20905—20910.
 60. Misochko E. Purely Spectroscopic Determination of the Spin Hamiltonian Parameters in High—Spin Six—Coordinated Cobalt(II) Complexes with Large Zero—Field Splitting / E. Misochko, A. Akimov, D. Korchagin, J. Nehrkom, M.

- Ozerov, A. Pali, J. Clemente—Juan, S. Aldoshin // *Inorganic Chemistry*. — 2019. — Vol. 58. — № 24. — P. 16434—16444.
61. Ghosh S. Effect of Coordination Geometry on Magnetic Properties in a Series of Cobalt(II) Complexes and Structural Transformation in Mother Liquor / S. Ghosh, S. Kamilya, M. Das, S. Mehta, M. Boulon, I. Nemec, M. Rouzières, R. Herchel, A. Mondal // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — Vol. 59. — № 10. — P. 7067—7081.
 62. Ohmagari H. Magnetism in a helicate complexes arising with the tetradentate ligand / H. Ohmagari, M. Nakaya, K. Tanaka, H. Zenno, R. Akiyoshi, Y. Sekine, Y. Zhang, K. Min, M. Hasegawa, L. Lindoy, S. Hayami // *Dalton Transactions*. — 2021. — Vol. 50. — № 2. — P. 494—498.
 63. Ding Z. Probing the influence of molecular symmetry on the magnetic anisotropy of octahedral cobalt(II) complexes / Z. Ding, Y. Meng, Y. Xiao, Y. Zhang, Y. Zhu, S. Gao // *Inorganic Chemistry Frontiers*. — 2017. — Vol. 4. — № 11. — P. 1909—1916.
 64. Lemes M. Impact of nuclearity and topology on the single molecule magnet behaviour of hexaazatrinaphthylene—based cobalt complexes / M. Lemes, F. Magnan, B. Gabidullin, J. Brusso // *Dalton Transactions*. — 2018. — Vol. 47. — № 13. — P. 4678—4684.
 65. Sertphon D. Slow relaxation of magnetization in a bis—mer—tridentate octahedral Co(ii) complex / D. Sertphon, K. Murray, W. Phonsri, J. Jover, E. Ruiz, S. Telfer, A. Alkaş, P. Harding, D. Harding // *Dalton Transactions*. — 2018. — Vol. 47. — № 3. — P. 859—867.
 66. Higgins R. A family of related Co(II) terpyridine compounds exhibiting field induced single—molecule magnet properties / R. Higgins, B. Livesay, T. Ozumerzifon, J. Joyce, A. Rappé, M. Shores // *Polyhedron*. — 2018. — Vol. 143. — P. 193—200.
 67. Peng Y. Field—Induced Co(II) Single—Ion Magnets with mer—Directing Ligands but Ambiguous Coordination Geometry / Y. Peng, V. Mereacre, C. Anson, Y. Zhang, T. Bodenstein, K. Fink, A. Powell // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — Vol. 56. — № 11. — P. 6056—6066.

68. Chen Z. Field—induced slow magnetic relaxation of two 1—D compounds containing six—coordinated cobalt(II) ions: influence of the coordination geometry / Z. Chen, L. Yin, X. Mi, S. Wang, F. Cao, Z. Wang, Y. Li, J. Lu, J. Dou // *Inorganic Chemistry Frontiers*. — 2018. — Vol. 5. — № 9. — P. 2314—2320.
69. Zahradníková E. Late first—row transition metal complexes of a 17—membered piperazine—based macrocyclic ligand: structures and magnetism / E. Zahradníková, R. Herchel, I. Šalitroš, I. Císařová, B. Drahoš // *Dalton Transactions*. — 2020. — Vol. 49. — № 26. — P. 9057—9069.
70. Gomez—Coca S. Mononuclear Single—Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First—Row Transition—Metal Complexes / S. Gomez—Coca, E. Cremades, N. Aliaga—Alcalde, E. Ruiz // *Journal of American Chemical Society*. — 2013. — Vol. 135. — № 18. — P. 7010—7018.
71. Zhu Y. A Family of Co(II)Co(III)₃ Single—Ion Magnets with Zero—Field Slow Magnetic Relaxation: Fine Tuning of Energy Barrier by Remote Substituent and Counter Cation / Y. Zhu, Y. Zhang, T. Yin, C. Gao, B. Wang, S. Gao // *Inorganic Chemistry*. — 2015. — Vol. 54. — № 11. — P. 5475—5486.
72. Ozumerzifon, T. Toward steric control of guest binding modality: a cationic Co(II) complex exhibiting cation binding and zero—field relaxation / T. Ozumerzifon, I. Bhowmick, W. Spaller, A. Rappé, M. Shores // *Chemical Communications*. — 2017. — Vol. 53. — № 30. — P. 4211—4214.
73. Yao B. Trigonal Prismatic Cobalt(II) Single—Ion Magnets: Manipulating the Magnetic Relaxation Through Symmetry Control / B. Yao, M. Singh, Y. Deng, Y. Wang, K. Dunbar, Y. Zhang // *Inorganic Chemistry*. — 2020. — Vol. 59. — № 12. — P. 8505—8513.
74. Pavlov A. Trigonal Prismatic Tris—pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II) Compound with High Magnetic Anisotropy / A. Pavlov, S. Savkina, A. Belov, Y. Nelyubina, N. Efimov, Y. Voloshin, V. Novikov // *Inorganic Chemistry*. — 2017. — Vol. 56. — № 12. — P. 6943—6951.
75. Zhu Y. Zero—field slow magnetic relaxation from single Co(ii) ion: a transition metal single—molecule magnet with high anisotropy barrier / Y. Zhu, C. Cui, Y.

- Zhang, J. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S. Jiang, B. Wang, Z. Wang, S. Gao // Chemical Science. — 2013. — Vol. 4. — № 4. — P. 1802—1806.
76. Peng Y. Magnetic anisotropy of a Co(II) single ion magnet with distorted trigonal prismatic coordination: theory and experiment / Y. Peng, T. Bodenstein, K. Fink, V. Mereacre, C. Anson, A. Powell // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2016. — Vol. 18. — № 43. — P. 30135—30143.
77. Alexander A. A Trigonal Prismatic Cobalt(II) Complex as a Single Molecule Magnet with a Reduced Contribution from Quantum Tunneling / A. Pavlov, D. Aleshin, S. Savkina, A. Belov, N. Efimov, J. Nehrkorn, M. Ozerov, Y. Voloshin, Y. Nelyubina, V. Novikov // ChemPhysChem. — 2019. — Vol. 20. — № 8. — P. 1001—1005.
78. Novikov V. A trigonal prismatic mononuclear cobalt (II) complex showing single—molecule magnet behavior / V. Novikov, A. Pavlov, Y. Nelyubina, M. Boulon, O. Varzatskii, Y. Voloshin, R. Winpenny // Journal of American Chemical Society. — 2015. — Vol. 137. — № 31. — P. 9792—9795.
79. Kosolapoff G. Synthesis of Some Pyrimidylphosphonates / G. Kosolapoff, C. Roy // The Journal of Organic Chemistry. — 1961. — Vol. 26. — № 6. — P. 1895—1898.
80. Chen—jie F. Syntheses and Structural Characterization of Ferrocene—Containing Double—Helicate and Mononuclear Copper(II) and Silver(I) Complexes / F. Chen—jie, D. Chun—ying, M. Hong, H. Cheng, M. Qing—jin, L. Yong—jiang, M. Yu—hua, W. Zhe—ming // Organometallics. — 2001. — Vol. — 20. — № 12. — P. 2525—2532.
81. Sheldrick G.M. SHELXTL : Software program / G.M. Sheldrick. — Madison : Bruker AXS Inc., 2000.
82. Chilton N. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange—coupled polynuclear d— and f—block complexes / N. Chilton, R. Anderson, L. Turner, A. Soncini, K. Murray // The Journal of Computational Chemistry. — 2013. — Vol. 34. — № 13. — P. 1164—1175.

83. Carlin, R. L. *Magnetochemistry* / R. L. Carlin. — Berlin ; New York : Springer-Verlag, 1986. — 328 p.
84. Chilton N.F. *CC—Fit model : Program* / N.F. Chilton. — Manchester : The University of Manchester, 2014.
85. Roos B. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super—CI approach / B. Roos, P. Taylor, P. Siegbahn // *Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 48. — № 2. — P. 157–173
86. Siegbahn P. A Comparison of the Super—CI and the Newton—Raphson Scheme in the Complete Active Space SCF Method / P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, B. Levy // *Physica Scripta*. — 1980. — Vol. 21. — P. 323.
87. Siegbahn P. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton—Raphson formulation with application to the HNO molecule / P. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, B. Roos // *The Journal of Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 74. — № 4. — P. 2384–2396.
88. Angeli C. Introduction of n—electron valence states for multireference perturbation theory / C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J. Malrieu // *The Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 114. — № 23. — P. 10252–10264.
89. Angeli C. N—electron valence state perturbation theory: a fast implementation of the strongly contracted variant / C. Angeli, R. Cimiraglia, J. Malrieu // *Chemical Physics Letters*. — 2001. — Vol. 350. — № 3—4. — P. 297–305.
90. Angeli C. Multireference perturbation configuration interaction V. Third—order energy contributions in the Møller–Plesset and Epstein–Nesbet partitions / C. Angeli, R. Cimiraglia // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2002. — Vol. 107. P. 313–317.
91. Angeli C. n—electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants / C. Angeli, R. Cimiraglia, J. Malrieu // *Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 117. — № 20. — P. 9138–9153.

92. B. Hess. Relativistic electronic—structure calculations employing a two—component no—pair formalism with external—field projection operators / Hess B. // *Physical Review A*. — 1986. — Vol. 33. — № 6. — P. 3742–3748.
93. Pantazis D. All—Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third—Row Transition Metal Atoms / D. Pantazis, X. Chen, C. Landis, F. Neese // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2008. Vol. 4. — № 6. — P. 908–919.
94. Schäfer A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr / A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs // *Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 100. — № 8. — P. 5829–5835.
95. Schäfer A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // *Journal of Chemical Physics*. — 1992. — Vol. 97. — P. 2571–2577.
96. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix / F. Neese // *Journal of Computational Chemistry*. — 2003. — Vol. 24. — P. 1740–1747.
97. Ganyushin D. First Principle Calculation of Zero—Field Splittings / D. Ganyushin, F. Neese // *Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 125. — № 2. — P. 024103.
98. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 7. — № 18. — P. 3297–3305.
99. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2012. — Vol. 2, No. 1. — P. 73–78.
100. Neese F. Application of computational molecular science methods to study metal complexation / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2012. — Vol. 2. — P. 73–78.
101. Aquilante F. Molcas 8: new capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table / F. Aquilante [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 37. — P. 506–541.

102. Andersson K. Second—order perturbation theory with a CASSCF reference function / K. Andersson, P. Malmqvist, B. Roos, A. Sadlej, K. Wolinski // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1990. — Vol. 94. — P. 5483–5488.
103. Malmqvist P. The CASSCF state interaction method / P. Å. Malmqvist, B. O. Roos // *Chemical Physics Letters*. — 1989. — Vol. 155. — № 2. — P. 189—194.
104. Sarkar A. Frontispiece: Role of Coordination Number and Geometry in Controlling the Magnetic Anisotropy in Fe^{II}, Co^{II}, and Ni^{II} Single—Ion Magnets / A. Sarkar, S. Dey, G. Rajaraman // *Chem. Eur. J.* — 2020. — Vol. 26. — P. 14036 — 14058.
105. Groom C.R. Crystalline structure investigation by X—ray diffraction method / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward // *Acta Crystallographica Section B*. — 2016. — Vol. 72. — P. 171–179.
106. Novikov, V. Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates / V. Novikov, A. Pavlov, A. Belov, A. Vologzhanina, A. Savitsky, Y. Voloshin // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2014. - Vol. 5. - № 21. - P. 3799-3803.
107. Yao B. Construction and Magnetic Study of a Trigonal-Prismatic Cobalt(II) Single-Ion Magnet / B. Yao, Y. Deng, T. Li, J. Xiong, B. Wang, Z. Zheng, Y. Zhang // *Inorganic Chemistry*. - 2018. - Vol. 57. - № 22. - P. 14047-14051.
108. Belov A. Solvent-Induced Encapsulation of Cobalt(II) Ion by a Boron-Capped tris-Pyrazoloximate / A. Belov, Y. Voloshin, A. Pavlov, Y. Nelyubina, S. Belova, Y. Zubavichus, V. Avdeeva, N. Efimov, E. Malinina, K. Zhizhin, N. Kuznetsov, // *Inorganic Chemistry*. - 2020. - Vol. 59. - № 9. - P. 5845-5853.
109. Landart-Gereka A. Large easy-axis magnetic anisotropy in a series of trigonal prismatic mononuclear cobalt(II) complexes with zero-field hidden single-molecule magnet behaviour: the important role of the distortion of the coordination sphere and intermolecular interactions in the slow relaxation / A. Landart-Gereka, M. Quesada-Moreno, I. Díaz-Ortega, H. Nojiri, M. Ozerov, J. Krzystek, M. Palacios, E. Colacio // *Inorganic Chemistry Frontiers*. - 2022. - Vol. 9. - № 12. P. 2810-2831.
110. Kobayashi F. Slow Magnetic Relaxation Triggered by a Structural Phase Transition in Long-Chain-Alkylated Cobalt(II) Single-Ion Magnets / F. Kobayashi, R. Ohtani,

- M. Nakamura, L. Lindoy, S. Hayami // *Inorganic Chemistry*. - 2019. - Vol. 58. - № 11. - P. 7409-7415.
111. Zhou J. Slow magnetic relaxation in two octahedral cobalt(II) complexes with positive axial anisotropy / J. Zhou, J. Song, A. Yuan, Z. Wang, L. Chen, Z. Ouyang // *Inorganica Chimica Acta*. - 2018. - Vol. 479. - P. 113-119.
112. Jiménez J. Field-induced single ion magnet behaviour of discrete and one-dimensional complexes containing [bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone]-cobalt(II) building units / J. Jiménez, B. Xu, H. El Said, Y. Li, J. von Bardeleben, L. Chamoreau, R. Lescouëzec, S. Shova, D. Visinescu, M. Alexandru, J. Cano, M. Julve // *Dalton Transactions*. - 2021. - Vol. 50. - № 44. - P. 16353-16363.
113. Świtlicka A. Field-induced slow magnetic relaxation in pseudooctahedral cobalt(II) complexes with positive axial and large rhombic anisotropy / A. Świtlicka, J. Palion-Gazda, B. Machura, J. Cano, F. Lloret, M. Julve // *Dalton Transactions*. - 2019. - Vol. 48. - № 4. - P. 1404-1417.
114. Chen Z. Field-induced slow magnetic relaxation of two 1-D compounds containing six-coordinated cobalt(II) ions: influence of the coordination geometry / Z. Chen, L. Yin, X. Mi, S. Wang, F. Cao, Z. Wang, Y. Li, J. Lu, J. Dou // *Inorganic Chemistry Frontiers*. - 2018. - Vol. 5. - № 9. - P. 2314-2320.
115. Gómez-Coca S. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy / S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis // *Nature Communications*. - 2014. - Vol. 5. - P. 4300.
116. Maurice R. Zero—Field Splitting in Transition Metal Complexes: Ab Initio Calculations, Effective Hamiltonians, Model Hamiltonians, and Crystal—Field Models / Rémi Maurice, Ria Broer, Nathalie Guihéry, Coen de Graaf // *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*. — 2017. — P. 766—792.
117. Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Лебедев В.Е., Попов Л.Д. Координационные соединения гексакоординированного Co(II) с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование // Спектроскопия координационных соединений : тезисы докладов XVI Международной конференции, г. Туапсе, 16–21 сентября 2019 г. / редкол.:

- В.Т. Панюшкин, В.А. Волынкин. — Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. — С. 303–304.
- 118.Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Корчагин Д.В., Лебедев В.Е., Ткачев В.В., Попов Л.Д., Палий А.В., Алдошин С.М. Координационные соединения 3d-металлов с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XVII Международной конференции, г. Туапсе, 10–13 сентября 2020 г. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2020. – С. 369–370.
- 119.Shcherbakov I.N., Korchagin D.V., Tupolova Y.P., Palii A.V., Popov L.D., Aldoshin S.M., Tkachev V.V., Lebedev V.E. Novel design of mononuclear hexacoordinated Co(II) complexes with single-ion magnet behavior // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – P. 476.
- 120.Лебедев В.Е., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. Моноионные магнетики на основе координационных соединений гексакоординированных ионов переходных металлов // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XVII Международной конференции, г. Туапсе, 10–13 сентября 2020 г. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2020. – С. 304–305.
- 121.Tupolova Y. Hexacoordinated Co(II) complex exhibiting strong magnetic anisotropy and field—induced slow magnetization relaxation: synthesis, magnetic characterization, and quantum—chemical modelling / Y. Tupolova, V. Lebedev, D. Korchagin, V. Tkachev, A. Utenyshev, R. Morgunov, A. Palii, I. Shcherbakov, S. Aldoshin // New J. Chem. — 2023. — Vol. 47. — P. 10884—10891.
- 122.Tupolova Y. Field—induced single—ion magnet behaviour of a hexacoordinated Co(II) complex with easy—axis—type magnetic anisotropy / Y. Tupolova, I. Shcherbakov, L. Popov, V. Lebedev, V. Tkachev, K. Zakharov, A. Vasiliev, D. Korchagin, A. Palii, S. Aldoshin // Dalton Transactions. — 2019. — Vol. 48. — № 20. — P. 6960—6970.

123. Tupolova Y. Fine—Tuning of Uniaxial Anisotropy and Slow Relaxation of Magnetization in the Hexacoordinate Co(II) Complexes with Acidoligands / Y. Tupolova, I. Shcherbakov, D. Korchagin, V. Tkachev, V. Lebedev, L. Popov, K. Zakharov, A. Vasiliev, A. Palii, S. Aldoshin // The Journal of Physical Chemistry C. — 2020. — Vol. 124. — № 47. — P. 25957—25966.
124. Лебедев В.Е., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. Комплексы гексакоординированного кобальта(II), проявляющие свойства SIM // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Ростов-на-Дону, 21–22 мая 2021 года. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 587–590.
125. Лебедев В.Е., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. Комплексы гексакоординированного кобальта(II), проявляющие свойства SIM // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. XVIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений», 03–08 октября 2021 года, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия : сборник тезисов. – [Москва] : Месол, 2021. – С. 189.
126. Щербаков И.Н., Корчагин Д.В., Туполова Ю.П., Лебедев В.Е., Попов Л.Д., Палий А.В., Алдошин С.М. Координационные соединения гексакоординированного Co(II) с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 03–08 октября 2021 года, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия : сборник тезисов. – [Москва] : Месол, 2021. – С. 146.
127. Shcherbakov I.N., Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Krotkii I.I. Hexa- and Heptacoordinated Cobalt(II) Single Ion Magnets: design, synthesis and theoretical modelling // X International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND

- MOLECULAR MAGNETS", 9–14 July 2023, Novosibirsk : book of abstracts. – Novosibirsk, 2023. – P. S8.
128. Shcherbakov I.N., Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Lebedev V.E., Popov L.D., Palii A.V., Aldoshin S.M. Hexacoordinated Cobalt(II) Compounds with High Magnetic Anisotropy: Molecular Design, Synthesis and Quantum Chemical Modelling // IX International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS". XIV Russian-Japanese workshop "OPEN SHELL COMPOUNDS AND MOLECULAR SPIN DEVICES", 16–20 August 2021, Russia : book of abstracts. – [Б.м.], 2021. – P. 76.
129. Yang K., Sun R., Zhao J., et al. A Combined Synthetic, Magnetic, and Theoretical Study on Enhancing Ligand-Field Axiality for Dy(III) Single-Molecule Magnets Supported by Ferrocene Diamide Ligands // *Inorganic Chemistry*. — 2023. — Vol. 62, № 25. — P. 9892–9903.
130. Tupolova Y. Field—induced SIM behaviour of a Co(II) complex with a 1,1'—diacetylferrocene—derived ligand / Y. Tupolova, I. Shcherbakov, L. Popov, R. Morgunov, D. Korchagin, V. Lebedev, A. Palii, S. Aldoshin // *Dalton Transactions*. — 2020. — Vol. 49. — № 44. — P. 15592—15596.
131. Neese F., Solomon E.I. Magnetoscience: from molecules to materials / F. Neese, E.I. Solomon // *Magnetoscience: From Molecules to Materials* / eds.: J.S. Miller, M. Drillon. — Weinheim : Wiley—VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. — 345 PP.
132. Dryzun C. Continuous symmetry measures for complex symmetry group / C. Dryzun // *Journal of Computational Chemistry*. — 2014. — Vol. 35. — № 9. — P. 748—755.

6. ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1 - избранные структурные параметры соединения III

Длины связей, Å			
Co(1)-N(1)	2.161(2)	Co(1)-N(2)	2.203(2)
Co(1)-Cl(1)	2.4429(5)	Fe(1)-C(3)	2.036(2)
Fe(1)-C(4)	2.039(2)	Fe(1)-C(5)	2.039(2)
Fe(1)-C(1)	2.056(2)	Fe(1)-C(2)	2.052(2)
N(1)-C(10)	1.343(3)	N(1)-C(6)	1.358(3)
N(2)-C(11)	1.289(3)	N(3)-C(12)	1.287(3)
N(2)-N(3)	1.403(3)	C(12)-C(4)	1.469(3)
C(7)-C(6)	1.389(3)	C(7)-C(8)	1.391(3)
C(9)-C(8)	1.388(3)	C(9)-C(10)	1.388(3)
C(6)-C(11)	1.455(3)	C(12)-C(13)	1.503(3)
C(1)-C(2)	1.421(3)	C(1)-C(5)	1.424(3)
C(4)-C(3)	1.440(3)	C(4)-C(5)	1.442(3)
C(2)-C(3)	1.418(3)		
Валентные углы			
N(1)-Co(1)-N(1)#1	109.44(9)	C(3)-Fe(1)-C(4) #1	111.98(9)
N(1)-Co(1)-N(2) #1	172.63(7)	C(5)-Fe(1)-C(4) #1	132.47(9)
Cl(1)-Co(1)-Cl(1) #1	168.82(3)	C(4)-Fe(1)-C(2) #1	143.96(9)
N(1)-Co(1)-N(2)	76.19(6)	C(3) #1-Fe(1)-C(2)	174.59(9)
N(2) #1-Co(1)-N(2)	98.63(9)	C(3)-Fe(1)-C(2)	40.58(9)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	82.66(5)	C(5)-Fe(1)-C(2)	68.60(9)
N(1) #1-Co(1)-Cl(1)	90.87(5)	C(5) #1-Fe(1)-C(2)	114.31(9)
N(2) #1-Co(1)-Cl(1)	92.64(5)	C(4) #1-Fe(1)-C(2)	143.96(9)
N(2)-Co(1)-Cl(1)	94.65(5)	C(4)-Fe(1)-C(2)	68.91(9)
C(10)-N(1)-Co(1)	128.25(15)	C(2) #1-Fe(1)-C(2)	135.92(13)

C(6)-N(1)-Co(1)	114.13(13)	C(3) #1-Fe(1)-C(1)	134.38(9)
C(11)-N(2)-N(3)	114.02(18)	C(3)-Fe(1)-C(1)	68.53(9)
C(11)-N(2)-Co(1)	113.80(14)	C(5)-Fe(1)-C(1)	40.71(9)
N(3)-N(2)-Co(1)	131.31(13)	C(5) #1-Fe(1)-C(1)	145.50(9)
N(1)-C(6)-C(11)	116.42(18)	C(4) #1-Fe(1)-C(1)	173.03(9)
C(2)-C(1)-C(5)	108.3(2)	C(3) #1-Fe(1)-C(3)	143.34(13)
C(4)-C(12)-C(13)	119.05(19)	C(3) #1-Fe(1)-C(5)	108.30(9)
N(3)-C(12)-C(4)	115.72(19)	C(3)-Fe(1)-C(5)	69.32(9)
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(2)	C(4)-Fe(1)-C(1)	68.97(9)
C(6)-C(7)-C(8)	119.0(2)	C(2) #1-Fe(1)-C(1)	111.29(9)
N(3)-C(12)-C(13)	125.2(2)	C(2)-Fe(1)-C(1)	40.46(9)
C(3)-Fe(1)-C(5) #1	108.29(9)	C(3)-Fe(1)-C(1) #1	134.38(9)
C(5)-Fe(1)-C(5) #1	172.85(13)	C(5)-Fe(1)-C(1) #1	145.50(9)
C(3) #1-Fe(1)-C(4)	111.98(9)	C(4)-Fe(1)-C(1) #1	173.03(9)
C(4) #1-Fe(1)-C(4)	106.55(12)	C(2)-Fe(1)-C(1) #1	111.29(9)
C(3)-Fe(1)-C(4)	41.38(8)	C(1)-Fe(1)-C(1) #1	115.99(13)
C(5)-Fe(1)-C(4)	41.43(9)	C(10)-N(1)-C(6)	117.25(19)
C(5) #1-Fe(1)-C(4)	132.47(9)	C(12)-N(3)-N(2)	117.05(18)
C(3)-Fe(1)-C(2) #1	174.59(9)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.62(13)
C(5)-Fe(1)-C(2) #1	114.31(9)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.00(12)
C(7)-C(6)-C(11)	120.9(2)	C(4)-C(3)-Fe(1)	69.42(12)
N(1)-C(10)-C(9)	123.5(2)	C(1)-C(5)-C(4)	107.97(19)
N(2)-C(11)-C(6)	119.2(2)	C(1)-C(5)-Fe(1)	70.29(13)
C(9)-C(8)-C(7)	118.7(2)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.29(12)
C(3)-C(2)-C(1)	108.5(2)	C(3)-C(4)-C(5)	107.05(19)
C(3)-C(2)-Fe(1)	69.11(13)	C(3)-C(4)-C(12)	126.17(19)
C(1)-C(2)-Fe(1)	69.91(12)	C(5)-C(4)-C(12)	126.74(19)

C(2)-C(3)-C(4)	108.2(2)	C(3)-C(4)-Fe(1)	69.20(12)
C(2)-C(3)-Fe(1)	70.32(13)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.28(12)
N(1)-C(6)-C(7)	122.73(19)	C(12)-C(4)-Fe(1)	124.78(15)

Таблица П2 - избранные структурные параметры соединения I

Длины связей, Å			
Co-N(9)	2.016(1)	Co-N(10)	2.028(1)
Co-N(1)	2.133(1)	Co-N(5)	2.142(1)
Co-N(8)	2.297(1)	Co-N(3)	2.323(1)
S(1)-C(17)	1.628(2)	S(2)-C(18)	1.630(2)
N(1)-C(1)	1.293(2)	N(4)-C(3)	1.329(2)
N(1)-N(2)	1.351(2)	N(4)-C(6)	1.339(2)
N(2)-C(3)	1.378(2)	N(5)-C(9)	1.289(2)
N(3)-C(3)	1.344(2)	N(5)-N(6)	1.364(2)
N(3)-C(4)	1.354(2)	N(8)-C(14)	1.353(2)
N(6)-C(11)	1.371(2)	N(9)-C(17)	1.164(2)
N(7)-C(12)	1.335(2)	N(10)-C(18)	1.166(2)
N(7)-C(11)	1.339(2)	C(5)-C(6)	1.393(2)
N(8)-C(11)	1.350(2)	C(6)-C(8)	1.496(2)
C(1)-C(9)	1.486(2)	C(9)-C(10)	1.492(2)
C(1)-C(2)	1.493(2)	C(12)-C(13)	1.397(2)
C(4)-C(5)	1.383(2)	C(12)-C(16)	1.492(2)
C(4)-C(7)	1.492(2)	C(13)-C(14)	1.382(2)
S(3)-O	1.511(1)	C(14)-C(15)	1.490(2)
S(3)-C(20)	1.788(2)	S(3)-C(19)	1.791(2)
Валентные углы, °			
N(9)-Co-N(10)	149.88(6)	N(1)-Co-N(8)	144.69(5)
N(9)-Co-N(1)	103.94(5)	N(10)-Co-N(1)	97.84(5)
N(9)-Co-N(5)	98.67(5)	N(10)-Co-N(5)	107.54(5)

N(1)-Co-N(5)	72.94(5)	N(5)-Co-N(8)	72.21(5)
N(9)-Co-N(8)	86.80(5)	N(10)-Co-N(8)	87.30(5)
N(9)-Co-N(3)	84.07(5)	N(10)-Co-N(3)	83.07(5)
N(5)-Co-N(3)	144.58(5)	N(8)-Co-N(3)	143.06(5)
N(1)-Co-N(3)	72.16(5)	C(20)-S(3)-C(19)	97.11(9)
C(1)-N(1)-N(2)	121.1(1)	N(6)-N(5)-Co	118.87(9)
C(1)-N(1)-Co	119.5(1)	N(5)-N(6)-C(11)	116.9(1)
N(2)-N(1)-Co	119.4(1)	C(12)-N(7)-C(11)	116.3(1)
N(1)-N(2)-C(3)	117.7(1)	C(11)-N(8)-C(14)	115.5(1)
C(3)-N(3)-C(4)	115.0(1)	C(11)-N(8)-Co	113.4(1)
C(3)-N(3)-Co	113.1(1)	C(14)-N(8)-Co	130.8(1)
C(4)-N(3)-Co	131.9(1)	C(17)-N(9)-Co	163.4(1)
C(3)-N(4)-C(6)	116.2(1)	C(18)-N(10)-Co	149.9(1)
C(9)-N(5)-N(6)	121.8(1)	N(1)-C(1)-C(9)	114.1(1)
C(9)-N(5)-Co	119.3(1)	N(1)-C(1)-C(2)	125.2(1)
C(9)-C(1)-C(2)	120.7(1)	N(3)-C(4)-C(5)	121.1(1)
N(4)-C(3)-N(3)	128.2(1)	N(3)-C(4)-C(7)	116.6(1)
N(4)-C(3)-N(2)	114.3(1)	N(4)-C(6)-C(5)	120.8(1)
N(3)-C(3)-N(2)	117.5(1)	N(4)-C(6)-C(8)	116.4(1)
C(5)-C(4)-C(7)	122.7(1)	C(5)-C(6)-C(8)	122.8(1)
C(13)-C(12)-C(16)	121.4(2)	N(5)-C(9)-C(1)	114.1(1)
C(14)-C(13)-C(12)	118.6(2)	N(5)-C(9)-C(10)	126.0(2)
N(7)-C(11)-N(8)	127.4(1)	N(7)-C(12)-C(16)	117.5(2)
N(7)-C(11)-N(6)	114.8(1)	N(8)-C(14)-C(15)	117.3(1)
C(13)-C(14)-C(15)	121.5(1)	N(8)-C(11)-N(6)	117.8(1)
N(7)-C(12)-C(13)	121.1(1)	N(8)-C(14)-C(13)	121.2(1)
C(1)-C(9)-C(10)	119.9(1)	C(4)-C(5)-C(6)	118.7(2)
N(9)-C(17)-S(1)	179.4(2)	N(10)-C(18)-S(2)	178.4(2)
O-S(3)-C(20)	106.23(8)	O-S(3)-C(19)	105.93(8)

Таблица ПЗ - избранные структурные параметры соединения II

Длины связей, Å			
Co(1)-N(5)	2.1561(17)	N(7)-C(12)	1.345(3)
Co(1)-N(1)	2.1848(18)	N(8)-C(11)	1.339(3)
Co(1)-Cl(1)	2.3196(6)	N(8)-C(14)	1.351(3)
Co(1)-N(3)	2.3221(18)	O(1)-H(11)	0.8895
Co(1)-N(8)	2.3245(18)	O(1)-H(12)	0.8507
Co(1)-Cl(2)	2.4010(6)	C(1)-C(9)	1.476(3)
N(1)-C(1)	1.297(3)	C(1)-C(2)	1.497(3)
N(1)-N(2)	1.355(2)	C(4)-C(5)	1.379(3)
N(2)-C(3)	1.376(3)	C(4)-C(7)	1.493(3)
N(3)-C(3)	1.337(3)	C(5)-C(6)	1.382(3)
N(3)-C(4)	1.354(3)	C(6)-C(8)	1.500(3)
N(4)-C(3)	1.341(3)	C(9)-C(10)	1.496(3)
N(4)-C(6)	1.350(3)	C(12)-C(13)	1.390(3)
N(5)-C(9)	1.287(3)	C(12)-C(16)	1.495(3)
N(5)-N(6)	1.355(2)	C(13)-C(14)	1.391(3)
N(6)-C(11)	1.375(3)	C(14)-C(15)	1.491(3)
N(7)-C(11)	1.329(3)		
Валентные углы, °			
N(5)-Co(1)-N(1)	71.23(7)	C(11)-N(7)-C(12)	115.63(19)
N(5)-Co(1)-Cl(1)	106.35(5)	C(11)-N(8)-C(14)	115.18(19)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	108.59(5)	C(11)-N(8)-Co(1)	114.03(14)
N(5)-Co(1)-N(3)	141.95(7)	C(14)-N(8)-Co(1)	130.76(14)
N(1)-Co(1)-N(3)	70.73(6)	N(1)-C(1)-C(9)	113.67(18)
Cl(1)-Co(1)-N(3)	84.99(4)	N(1)-C(1)-C(2)	125.2(2)
N(5)-Co(1)-N(8)	71.55(6)	C(9)-C(1)-C(2)	121.10(18)
N(1)-Co(1)-N(8)	142.54(6)	N(3)-C(3)-N(4)	128.45(19)

Cl(1)-Co(1)-N(8)	85.88(4)	N(3)-C(3)-N(2)	117.47(19)
N(3)-Co(1)-N(8)	146.42(6)	N(4)-C(3)-N(2)	114.08(19)
N(5)-Co(1)-Cl(2)	100.06(5)	N(3)-C(4)-C(5)	121.1(2)
N(1)-Co(1)-Cl(2)	98.45(5)	N(3)-C(4)-C(7)	117.5(2)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	146.93(2)	C(5)-C(4)-C(7)	121.48(19)
N(3)-Co(1)-Cl(2)	86.36(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(2)
N(8)-Co(1)-Cl(2)	83.91(4)	N(4)-C(6)-C(5)	120.9(2)
C(1)-N(1)-N(2)	120.66(18)	N(4)-C(6)-C(8)	117.1(2)
C(1)-N(1)-Co(1)	119.79(15)	C(5)-C(6)-C(8)	122.05(19)
N(2)-N(1)-Co(1)	119.52(13)	N(5)-C(9)-C(1)	114.32(18)
N(1)-N(2)-C(3)	117.08(18)	N(5)-C(9)-C(10)	124.1(2)
C(3)-N(3)-C(4)	115.06(19)	C(1)-C(9)-C(10)	121.59(18)
C(3)-N(3)-Co(1)	115.08(13)	N(7)-C(11)-N(8)	128.65(19)
C(4)-N(3)-Co(1)	129.73(15)	N(7)-C(11)-N(6)	114.05(18)
C(3)-N(4)-C(6)	115.27(19)	N(8)-C(11)-N(6)	117.29(19)
C(9)-N(5)-N(6)	119.97(18)	N(7)-C(12)-C(13)	121.0(2)
C(9)-N(5)-Co(1)	120.89(15)	N(7)-C(12)-C(16)	116.3(2)
N(6)-N(5)-Co(1)	119.10(13)	C(13)-C(12)-C(16)	122.7(2)
N(5)-N(6)-C(11)	117.89(17)	C(12)-C(13)-C(14)	118.6(2)
C(13)-C(14)-C(15)	122.14(19)	N(8)-C(14)-C(13)	120.92(19)
		N(8)-C(14)-C(15)	116.94(19)

Таблица П4 - избранные структурные параметры соединения **IV**

Длины связей, Å			
Co-N1	2.1174(17)	C6-C11	1.414(3)
Co-N3	2.2222(17)	C7-C8	1.371(3)
Co-N4	2.076(2)	C8-C9	1.406(3)
Co-N1_a	2.1174(17)	C9-C10	1.377(3)
Co-N3_a	2.2222(17)	C10-C11	1.410(3)

Co-N4_a	2.076(2)	S1-C12	1.631(3)
S2-C14	1.765(7)	S2-O1	1.381(6)
S2-C13	1.776(3)	S3-C16	1.762(8)
S3-C15	1.795(9)	S3-O2	1.394(13)
N1-N2	1.353(2)	N1-C1	1.292(3)
N2-C3	1.374(3)	N3-C3	1.322(3)
N3-C11	1.381(3)	N4-C12	1.148(3)
C1-C1_a	1.478(3)	C1-C2	1.490(3)
C3-C4	1.421(3)	C4-C5	1.357(3)
C5-C6	1.419(3)	C6-C7	1.411(3)
Валентные углы, °			
N1-Co-N3	73.85(6)	Co-N4-C12	169.74(17)
N1-Co-N4	98.32(7)	N1-C1-C1_a	113.24(17)
N1-Co-N1_a	72.33(6)	N1-Co-N3_a	145.54(6)
N1-Co-N4_a	91.09(7)	N3-Co-N4	87.38(7)
N1_a-Co-N3	145.54(6)	N3-Co-N3_a	140.45(6)
N3-Co-N4_a	88.69(7)	N2-C3-N3	118.37(17)
N1_a-Co-N4	91.09(7)	N3_a -Co-N4	88.69(7)
N4-Co-N4_a	168.37(7)	N1_a-Co-N3_a	73.85(6)
N1_a-Co-N4_a	98.32(7)	N3_a-Co-N4_a	87.38(7)
Co-N1-N2	116.82(12)	S1-C12-N4	179.56(19)
Co-N1-C1	120.55(13)	N2-N1-C1	122.57(17)
N1-N2-C3	116.54(16)	Co-N3-C3	113.19(13)

Таблица П5 – Экспериментальный параметр магнитной анизотропии D_{exp} (см^{-1}) для серии гексакоординированных мооядерных координационных соединений Co(II) , коды регистрации CSD соответствующих соединений в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных [105] и названия лигандов, на основе которых были синтезированы координационные соединения, номера соединений в литературном обзоре и ссылки на соответствующие публикации

Соединение	D_{exp}	CSD code	№	Ссылка
$\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_2$	-65	YUFZOQ10	-	[132]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tppm})][\text{BPh}_4]_2$	-97,2	WOWNUU	36	[73]
$\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_{16}\text{H}_{33})_2$	-65	PUQNIA	-	[132]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tppm})][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-80,7	HIRLAY	-	[106]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{PzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$	-82	QIWKAK	42	[78]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AcPzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)\text{DMF}]_2(\text{B}_{10}\text{Cl}_{10})$	-85	FUGQEG	-	[107]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TFIMTH})](\text{NO}_3)_2$	-72	BOJHIS01	-	[70]
$[\text{Co}(\text{AcMeImd})_3\text{BPh}]\text{ClO}_4$	-102,5	FOFLAQ	41	[77]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pprz})]$	-31	AYAQIC	40	[76]
$\{\text{Na}[\text{Co}(\text{ctam})]\}(\text{BPh}_4)_3$	-75,8	TARXOC	35	[72]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{AcPyOx})_3\text{BC}_6\text{H}_5]\text{ClO}_4$	-86	CAWCUB	38	[74]
$[\text{HNEt}_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{bhpm})_6]$	-115	GEXQIL	39	[75]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hpy})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-107,5	WOWPAC	37	[73]
$[\text{Co}(\text{tlt})]\text{X} \cdot \text{S} \text{ (X = BF}_4^- \text{) } 4$	-127,6	-	-	[109]
$[\text{Co}(\text{tlt})]\text{X} \cdot \text{S} \text{ (X = ClO}_4^-, \text{S = 2CH}_3\text{OH) } 3$	-116,0	-	-	[109]
$[\text{H}(\text{NEt}_3)]^+[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{hpmp})_6]^-$	-24,7	QUIGEJ	31	[71]
$[\text{Co}(\text{tlt})]\text{X} \cdot \text{S} \text{ (X = ZnCl}_4^{2-}, \text{S = CH}_3\text{OH) } 2$	-87,20	-	-	[109]

Соединение	D _{exp}	CSD code	№	Ссылка
[Co(ctam)][CoCl ₄]	-11	TARXIW	34	[72]
[H(DBU)] ⁺ [Co ^{II} Co ^{III} ₃ (hpmp) ₆] ⁻	-35,2	QUIGOT	32	[71]
[Co(tlt)]X·S (X = CoCl ₄ ²⁻ , S = CH ₃ CN) 1	-60,60	-	-	[109]
[H(NEt ₃)] ⁺ [Co ^{II} Co ^{III} ₃ (L ² R) ₆] ⁻	-21,6	QUIGUZ	33	[71]
[Co(pntdt)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂	-25,80	ZUWGUW	30	[69]
[Co(bggg)(NCS) ₂]·DMCO	-78,7	-	I	[123]
[Co(bggg)Cl ₂]·H ₂ O	-68,4	PODCIX	II	[122]
[Co(doym) ₂](ClO ₄) ₂	-66,4	BENBAA	39	[63]
[Co(nah) ₂]	-18,4	BECDOF	26	[67]
[Co(hch) ₂]·2THF	-30,4	BECDIZ	25	[67]
{[Co(bmb)(2,2'-bipy)]·0.5DMF} _n	-56,2	IDOPAV	28	[68]
[Co(hbah) ₂]·CH ₂ Cl ₂	-27,4	BECDUL	27	[67]
[Co(pyrtpy) ₂](BPh ₄) ₂	-53,6	ECIJOS	24	[66]
[Co(bbp) ₂][Co(NCS) ₄]·4DMF	39,00	CUPHIH	14	[61]
[Co(C _n -terpy) ₂](BF ₄) ₂	47,50	SONDUX	-	[109]
[Co(2-Himap) ₂]	36,70	LEPFAQ	23	[65]
[Co(HATN)(hfac) ₂]·(CH ₂ Cl ₂)	-60,00	PIBDUC	22	[64]
[Co(dmoyp) ₂](ClO ₄) ₂ ·MeCN	56,40	BEMZUR	19	[63]
[Co(dmoyp) ₂](ClO ₄) ₂	68,10	BEMZOL	18	[63]
[Co(ddoyp) ₂](ClO ₄) ₂	61,10	BEMZIF	17	[63]
[Co(ddoyb) ₂](ClO ₄) ₂	74,90	BENBEE	21	[63]
[Co(ddoym) ₂](ClO ₄) ₂	62,90	BEKXEX	20	[63]
[Co(phf)Cl ₂]	35,2	KUYZEM	IV	[130]
[Co(tlt)(NCS) ₂]	34,70	-	-	[109]
[Co(dimphen)(NCS) ₂]	82,90	UKACUH	16	[62]
[Co(mtpd) ₄ (NO ₃) ₂]	71,50	NIBQEX	-	[51]

Соединение	D _{exp}	CSD code	№	Ссылка
[Co(bbp)(NCS) ₂ (DMF)]·2DMF	69,50	CUPHED	15	[61]
[Co(hfac) ₂ (bpy)]	37,10	YOZQEM	13	[60]
[Co(mtxqn) ₂ (SCN) ₂]	36,60	ROZGUL	12	[59]
[Co(biq)(μ _{1,5} -dca) ₂] _n	66,40	URANUZ	11	[58]
Et ₄ N[Co(hfac) ₃]	117,80	EXEHUM	10	[53]
[Co ^{II} (^{Me} bik) ₂ (NCSe) ₂]	66,32	-	-	[112]
[Co ^{II} (^{Me} bik) ₂ (NCS) ₂]	59,84	-	-	[112]
[Co(bmim) ₄ (tcm) ₂]	80,10	-	-	[113]
[Co(py) ₄ (Cl) ₂]·H ₂ O	68,20	QELMEZ02	6	[50]
[Co(abpt) ₂ (tcm) ₂]	48,00	EQINID	9	[52]
[Co(phpl) ₄ (NO ₃) ₂]	71,40	LECWAS01	8	[51]
<i>Cis-</i> [Co(dmphen) ₂ (NCS) ₂]·0,25EtOH	98,00	PEMMUR	43	[28]
[Co(py) ₄ (Br) ₂]	61,50	CURSUG	7	[50]
[Co(hfac) ₂ (MBIm) ₂]	67,65	VUJZEI	3	[49]
[Co(hfac) ₂ (DMF) ₂]	71,47	VUJZIM	4	[49]
{[Co(bimb)(H ₂ O) ₄]·(pmb)·2DMF} _n	57,5	IDOQUQ	-	[68]
[Co(bim) ₄ (tcm) ₂]	46,10	-	-	[113]
[Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	57,00	CODAAC03	-	[26]
[Co(py) ₄ (SCN) ₂]	46,80	ITCPCO03	5	[50]
[Co(hfac) ₂ (Spy) ₂]	59,78	VUJZAE	2	[49]
[Co(hfac) ₂ (MeCN) ₂]	64,46	VUJYUX	1	[49]

Сокращенные обозначения лигандов в таблице:

Gm – глиоксим; trpm - трис[6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил]метанол; PzOx – пиразолоксим; AcPzOx - 2-ацетилпиразолоксим; TFIMTH - (P(S){[N(CH₃)N=CHC₃N₂H₃]₃}); AcMeImd - 1-(1-метил-1H-имидазол-2-ил)этанон оксим; pprz - 6,6'-((1Z)-((пиперазин-1,4-диилбис(пропан-3,1-диил))

бис(азанилилиден))*бис*(метанилилиден))*бис*(2-метоксифенол); *ctam* - 6,6',6''-(циклогексан-1,3,5-триилтрис((азанилилиден)метиличилен))трис(N-t-бутилпиридин-3-карбоксамид); *AcPyOx* - 2-ацетилпиридиноксим; *bhpm* - 4-бром-2-((2-гидрокси-1-фенилэтиламино)метил)фенол; *hpy* - трис(2,2'-бипиридин-6-ил)метанол; *tlt* - трис(пиридилгидразонил)фосфорилсульфид; *hpmr* - 2-((2-гидрокси-1-фенилэтилимино метил)фенол); *DBU* - диазабициклоундецен; *pntdt* - 1,5,13,17,22-пентоазотрицикло[15.2.2.17,11]докоза-7,9,11(22)-триен; *bggn* - 2,2'-((Бутан-2,3-диилиден)бис(гидразин-1-ил-2-илиден))бис(4,6-диметилпиримидин); *doym* - 2,6-*бис*(4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)-4-(4-метилфенил)пиридин; *nah* - никотиновой кислоты(6-гидроксиметил-пиридин-2-илметилен)гидразид; *hch* - 3-гидрокси-нафталин-2-карбоксильной кислоты(6-гидроксиметил-пиридин-2-илметилен)гидразид; *bmd* - 2,2'- [бензол-1,4-диил*бис*(метандиилсульфандиил)]дибензойной кислоты; *hbah* - 2-гидрокси-бензойной кислоты(6-гидроксиметилпиридин-2-илметилен)гидразид; *pytpru* - 4'-пирролидин-2,2':6',2''-терпиридин; *bbp* - 2,6-*бис*(1H-бензодиимидазол-2-ил)пиридин; *Cn-terpy* - 4'-алкоокси-2,2':6',2''-терпиридин; 2-Himap - o-[(1H-имидазол-2-ил)метиленамино]фенол; *HATN* - 5,6,11,12,17,18-гексаазатринафтелен; *hfac* - гексафторацетилацетон; *dmoyp* - 2,6-*бис*(4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)пиридин; *ddoyp* - 2,6-*бис*(4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)пиридин; *ddoyb* - 2,6-*бис*(4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)-4,4'-бипиридин; *ddoym* - 2,6-*бис*(диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-ил)-4-(4-метилфенил)пиридин; *phf* - 1,1'-*бис*(1-((пиридин-2-илметилен)гидразино)этил)ферроцен; *dimphen* - [1,2-*бис*(9-метил-1,10-фенантролин-2-ил)этан]; *mtpd* - 4-метилпиридин; *bbp* - 2,6-*бис*(1H-бензоимидазол-2-ил)пиридин; *bpy* - 2,2'-дипиридил; *mtxqn* - 8-метоксихинолин; *biqu* - 2,2'-бихинолин; *dca* - д и ци ана м и д анион; *Mebik* = *bis*(1-метилимидазол-2-ил)кетон; *bmim* - 1-бензил-2-метилбензимидазол; *tcm* - ион трицианометанида; *py* - пиридин; *abpt* - 4-амино-3,5-*бис*(2-пиридил)-1,2,4-триазол; *phpl* - 3-фенилпиразол; *dmphen* - 2,9-диметил-1,10-фенантролин; *MbIm* - 5,6-диметилбензимидазол; *bimb* - 1,4-*бис*(бензоимидазол-1-ил)бензол; *pmb*-2,2'-(1,4-

фенилен**бис**(метилен))**бис**(сульфандиил)диникотиновая кислота; bim-1-бензилимидазол; асас–ацетилацетонат; Sру-4-стирилпиридин.

7. ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Квантово-химическое моделирование для соединения $[\text{Co}(\text{HATN})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [64] (код CSD PIBDUC)

При рассмотрении корреляции D от TPR6, было обнаружено, что комплекс **22** выпадает из корреляции [132]. В оригинальной работе [64] величину и знак аксиального параметра магнитной анизотропии определяли исключительно путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости, используя спиновый гамильтониан (1). Полученные результаты не были подкреплены квантово-химическими расчетами, что могло привести к некорректной интерпретации полученных значений. В связи с этим, для соединения **22** состава $[\text{Co}(\text{HATN})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [64] было проведено квантово-химическое моделирование параметров расщепления в нулевом поле (ZFS) на теоретическом уровне CAS(7,5). Координаты ядер были взяты из данных PCA, соответствующий cif-файл был получен из базы данных Cambridge Structural Database (CSD) [105]. Структура соединения **22** изображена на рисунке П2.1.

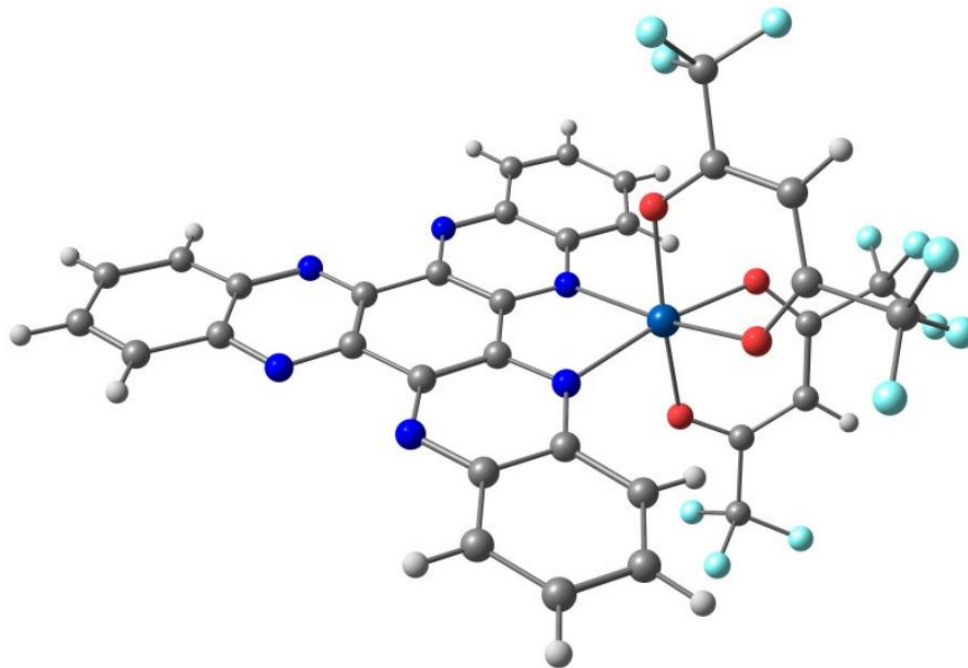


Рисунок П2.1 - Молекула соединения $[\text{Co}(\text{HATN})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [64] (код CSD PIBDUC) (молекула растворителя исключена).

По результатам расчета установлено, что первые пять квартетных возбуждений лежат при 1060, 1551, 7292, 7418, 7738 см^{-1} . Рассчитанные энергии низших спин-орбитальных состояний (крамерсовых дублетов) составляют 0,0, 109,7, 1135,4, 1345,3 см^{-1} . Таким образом, основное состояние хорошо изолировано от возбужденных состояний, поэтому ZFS спин-гамильтониан можно считать применимым для описания рассматриваемого комплекса. Также применимо приближение эффективного гамильтониана, используемое в программе ORCA для расчета параметров анизотропии. Рассчитанное в рамках этого приближения значение аксиального параметра анизотропии $D = +49,5 \text{ см}^{-1}$ при довольно высокой ромбичности, $E/D = 0,28$.

Рассчитанный состав основных спин-орбитальных состояний включает 80% $|3/2, \pm 1/2\rangle$, в то время как состояния первого крамерсового дублета соответствуют 90% $|3/2, \pm 3/2\rangle$. Такое взаимное расположение спин-орбитальных состояний (стабилизация состояний с меньшим значением проекции спина) указывает на реализацию случая легкой плоскости намагничивания и подтверждает положительное значение параметра D для данного соединения.

Также с этим выводом согласуются рассчитанные главные компоненты g -тензора: $g_x = 2,398$ $g_y = 2,700$ $g_z = 2,084$ ($g_{\text{iso}} = 2,394$).

Полученные с помощью квантово-химических расчетов результаты расходятся с экспериментальным значением, оцененным в работе [64] для данного соединения путем подгонки экспериментальных данных зависимости магнитной восприимчивости от температуры ($D = -60 \text{ см}^{-1}$). Именно поэтому данный комплекс был исключен из массива соединений, по которому оценивалась магнето-структурная корреляция.

Квантово-химические расчеты для соединения $[\text{Co}(\text{pyrtpy})_2](\text{BPh}_4)_2$ [66] (код CSD ECIJOS)

Комплекс **24** как и **22** нас заинтересовал своим положением на графике зависимости D от TPR6, так как он выбивался из общей картины.

Поэтому для соединения **24** состава $[\text{Co}(\text{pyrtpy})_2](\text{BPh}_4)_2$ [66] было также проведено квантово-химическое моделирование параметров расщепления в нулевом поле (ZFS) на теоретическом уровне CAS(7,5). Координаты ядер были взяты из данных PCA, соответствующий cif-файл был получен из базы данных Cambridge Structural Database (CSD) [105]. Структура соединения изображена на рисунке П2.2.

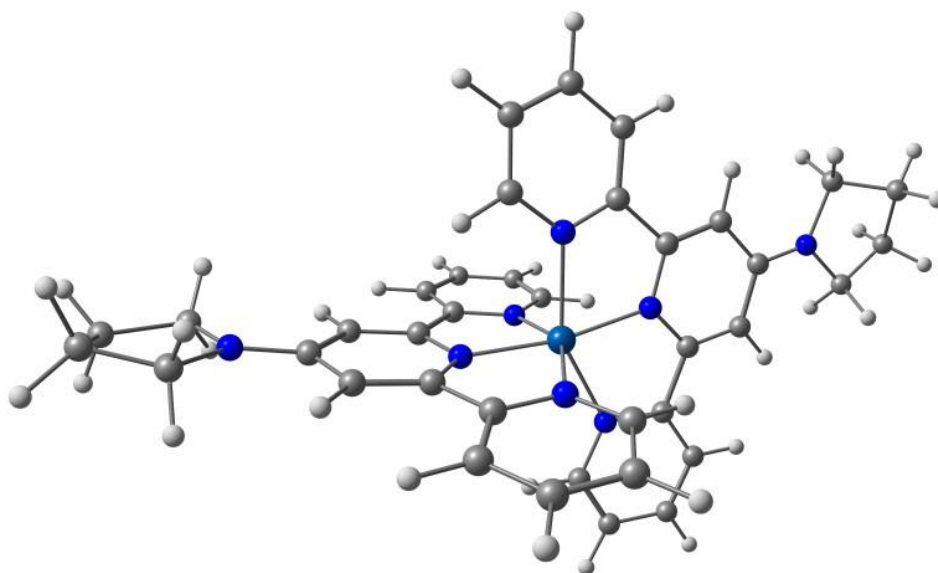


Рисунок П2.2 - Молекула соединения **24** $[\text{Co}(\text{pyrtpr})_2](\text{BPh}_4)_2$ [66] (код CSD ECIJOS) (тетрафенилборат-анионы не показаны).

Первые пять квартетных возбуждений лежат при 544, 1432, 7713, 7767, 9455 см^{-1} . Рассчитанные энергии низших спин-орбитальных состояний (дублетов Крамерса) составляют 0,0, 172, 760, 1020, 1720 см^{-1} .

Основное состояние слабо изолировано от четырех возбужденных состояний, в таком случае аппроксимацию температурной зависимости магнитной восприимчивости следовало проводить, используя гамильтониан Гриффитса (9).

Величина параметра магнитной анизотропии, рассчитанная в рамках приближение эффективного гамильтониана в программе ORCA, составляет: $D = -78,4 \text{ см}^{-1}$ при довольно высокой ромбичности, $E/D = 0,26$.

Рассчитанный состав основных спин-орбитальных (крамерсовских) состояний составляет: 70% $|3/2, \pm 3/2\rangle$, в то время как состав первого

возбужденного дублета Крамерса составляет 60% $|3/2, \pm 1/2\rangle$. Такое упорядочение спин-орбитальных состояний (стабилизация состояний с меньшим значением проекции спина) также указывает на реализацию легкой оси намагничивания и подтверждает отрицательное значение параметра D для данного соединения.

Также с этим выводом согласуются рассчитанные главные компоненты g -тензора: $g_x = 1,990$ $g_y = 2,268$ $g_z = 2,947$ ($g_{iso} = 2,402$).

Полученные с помощью квантово-химических расчетов результаты коррелируют с экспериментальным значением, оцененным в работе [66] для данного соединения ($D_{расч} = -78,4 \text{ см}^{-1}$; $D_{эксп} = -53,6 \text{ см}^{-1}$).

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать вывод о том, что квантово-химические расчеты подтверждают отрицательный знак аксиального параметра магнитной анизотропии для соединения **24**. Положение комплекса **24** на графике зависимости D от TPR6 связано с пограничным строением его координационного полиэдра.