

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)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель

Щербаков Игорь Николаевич

доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Официальные оппоненты:

Лысенко Константин Александрович

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий НИЛ строения конденсированных систем кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Милов Алексей Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

Защита состоится **«15» октября 2026 года в 15:30** на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.16 по химическим наукам на базе Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1355891/>

Отзыв (с указанием даты, а также **полных** фамилии, имени, отчества, ученой степени со специальностью, звания, организации, подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять **в 2 экз.** учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.16 при ЮФУ Стариковой Алёне Андреевне по адресу: 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42, НИИ физической и органической химии ЮФУ (а также в формате pdf – на e-mail: aastarikova@sfedu.ru).

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ЮФУ801.01.16,
доктор химических наук



А.А. Старикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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, состоящем из 1 и 0, каждый из которых представляет собой один бит. Эти устройства основаны на ферро- и ферримагнитных материалах, где роль битов выполняют микроскопические области материала, называемые доменами. 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, за которым материал теряет способность сохранять остаточную намагниченность, что делает долгосрочное хранение данных невозможным. 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, 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). Мономолекулярные магнетики на основе гексакоординированного Co(II) являются удобными моделями для установления магнетоструктурных корреляций и изучения различных механизмов магнитной релаксации в связи с высоким спиновым состоянием ($S=3/2$), с сильной аксиальной анизотропией и разнообразием координационной химии.

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 гексакоординированного Co(II) .
- Установление магнето-структурных корреляций между строением координационного полиэдра и характеристиками магнитной анизотропии
- Молекулярный дизайн комплексных соединений на основе гексакоординированного 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 гексакоординированного 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 гексакоординированного Co(II) .

Научная новизна работы

Новизна исследования заключается в установлении количественной зависимости аксиального параметра магнитной анизотропии от величин, описывающих форму координационного полиэдра для всех существующих SIM на основе гексакоординированного Co(II) .

Синтезированы новые комплексные соединения Co(II) проявляющие свойства индуцированных полем моно-ионных магнетиков. Строение комплексов установлено с помощью комплекса современных физико-химических методов исследования. Обнаружена магнитная анизотропия в комплексах кобальта(II) на основе гетарилгидразонов и установлены ее причины. Показано влияние упаковки молекул в монокристалле на механизмы магнитной релаксации.

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 магнето-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. Магнето-структурные корреляции получены сочетанием экспериментальных данных с результатами высокоуровневого квантово-химического моделирования.

В практическом плане выявление магнето-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.

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 – 300 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-гидразинохинолина), 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: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2019, г. Санкт-Петербург), XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2019, г. Туапсе), 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), IX Юбилейная международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (2021, г. Россия, онлайн), X Юбилейная международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (2023, г. Новосибирск).

Публикации

Результаты работы представлены в пяти статьях в журналах, индексируемых 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 рецензируемых научных журналах.

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.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Корреляция аксиального параметра магнитной анизотропии и формы координационного полиэдра

Анализ экспериментальных данных показал, что существует качественная взаимосвязь между величиной (знаком) аксиального параметра магнитной анизотропии и геометрией (симметрии) координационного полиэдра гексакоординированного иона Co(II) для широкого ряда соединений. Близость к тригональнопризматическому 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 . Методология CShM позволяет количественно описать близость координационной сферы к эталонной симметрии. Использование параметра позволяет привести к общему знаменателю многие структурные характеристики координационного узла, такие как валентные углы, длины связей и координаты атомов. Были собраны значения D , полученные аппроксимацией экспериментальных данных магнитной восприимчивости с использованием анизотропного гамильтониана, для ранее изученных моноядерных комплексных соединений с гексакоординированным ионом Co(II) , проявляющие свойства SIM, вместе с вычисленными значениями CShM, характеризующими степень отклонения координационного полиэдра от идеальной тригональнопризматической (CShM TPR6) и октаэдрической (CShM OC6) симметрии. На основе полученных данных были выведены зависимости D – TPR6 (рисунок 1), D – OC6 (рисунок 2) были рассчитаны коэффициенты корреляции. Наилучшая корреляция была установлена между параметром аксиальной анизотропии D и CShM TPR6, представленная на рисунке 1.

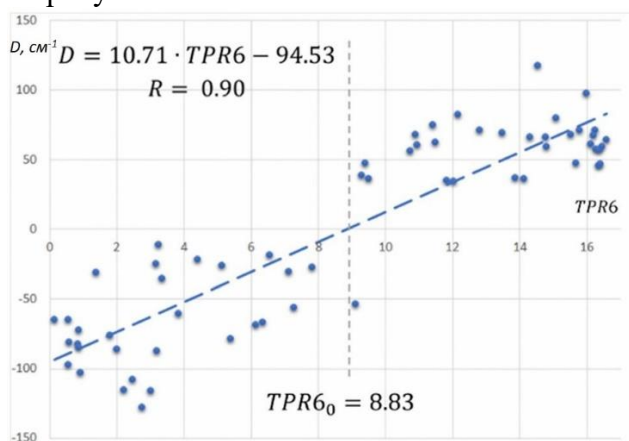


Рисунок 1 - зависимость (коэффициент корреляции $R = 0.90$) аксиального параметра магнитной анизотропии D от TPR6 (значение ноль соответствует идеальной тригональнопризматической симметрии). График построен на основе 64 соединений

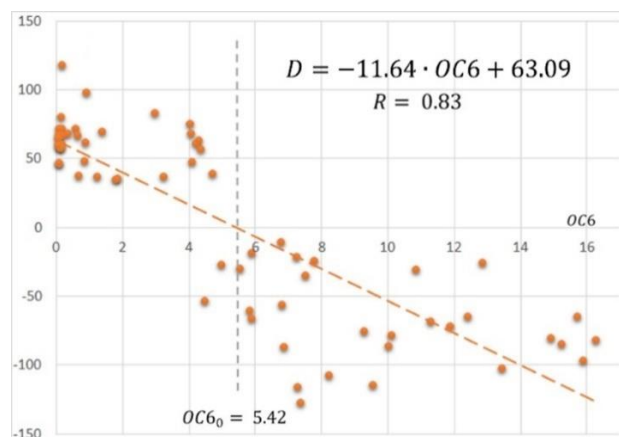


Рисунок 2 - зависимость (коэффициент корреляции $R = 0,83$) аксиального параметра магнитной анизотропии D от OC6 (значение ноль соответствует идеальной октаэдрической симметрии). График построен на основе 64 соединений

Отметим, что на рисунке 1 соединения с отрицательными и положительными значениями D строго разделены значением $\text{TPR6}_0 = 8,83$ (оцененного по корреляционному уравнению для нулевого значения $D = 0$), соединения с меньшим $\text{TPR6} < \text{TPR6}_0$ характеризуются отрицательными значениями D , в то время как соединения с $\text{TPR6} > \text{TPR6}_0$ – положительными. Этот критерий нарушается только в случае комплекса $[\text{Co}(\text{pyrtpy})_2](\text{BPh}_4)_2$ (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, что данный комплекс действительно характеризуется отрицательным значением параметра магнитной

анизотропии, а такое положение на графике можно объяснить переходным строением координационного полиэдра в данном соединении. Зависимость параметра D от CShM OC6 (рисунок 2) характеризуется значительно меньшим коэффициентом корреляции и заметно большим разбросом значений вокруг линии тренда, особенно при больших значениях OC6.

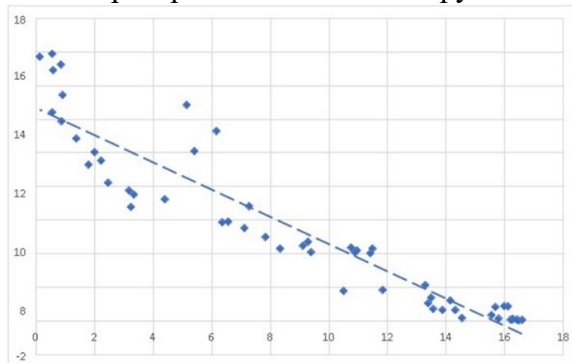


Рисунок 3 - корреляция между OC6 и TPR6 CShMs ($R = 0.94$)

Хорошую полуколичественную зависимость D от CShM TPR6 можно считать первичной корреляцией. Более слабую, но все же заметную корреляцию от OC6 можно объяснить достаточно тесной для рассматриваемой выборки соединений со свойствами SIM корреляцией между значениями OC6 и TPR6 ($R = 0,94$) (рисунок 3). D от OC6 в данном случае можно считать вторичной (индуцированной) корреляцией.

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

Выведенная эмпирическая зависимость говорит о том, что тригональнопризматическая форма координационного полиэдра индуцирует большие по модулю и отрицательные значения аксиального параметра магнитной анизотропии D в комплексах Co(II). 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 A.

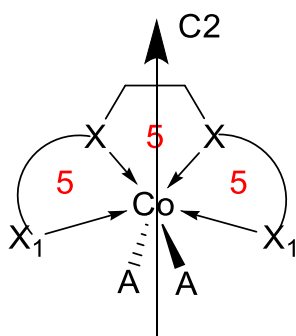


Схема 1 - Молекулярная платформа

Для 3d-элементов величина угла при металле в пятичленном хелатном цикле составляет порядка $70-75^\circ$, поэтому угол X_1-Co-X_1 должен оказаться значительно развернутым, в интервале $135-150^\circ$. Угол A-Co-A 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 C-C в среднем хелатном цикле (схема 1).

Таким признакам отвечают следующие четырехдентатные лиганды - продукт бис-конденсации диацетила и 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидина (L^I), продукт бис-конденсации диацетила и 2-гидразиноквинолина (L^{II}). На основе выбранных лигандных систем были получены комплексные соединения I, II (схема 2) и III (схема 3).

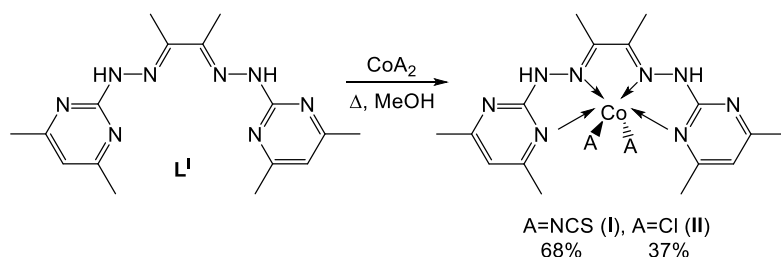


Схема 2 - Синтез соединений **I** и **II**

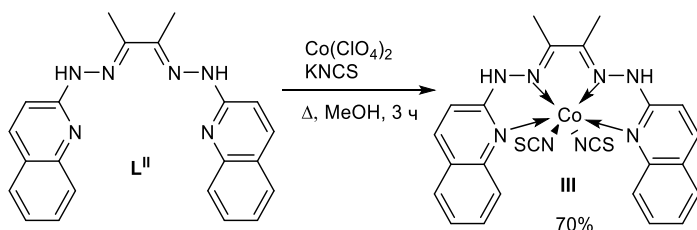


Схема 3 – Синтез соединения **III**

В ИК спектрах комплексов **I** и **II** наблюдается сохранение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям NH-групп, которые проявляются в области 3146 - 3174 см^{-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.

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 C=N, смещаются в высокочастотную область. Таким образом, гидразон **L''** также присутствует в нейтральной форме и его координация ионом Co(II) осуществляется аналогично комплексам **I**, **II**.

Строение координационных соединений **I-III** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярные структуры, полученные в результате РСА соединений **I-III**, показаны на рисунках 4-6 соответственно.

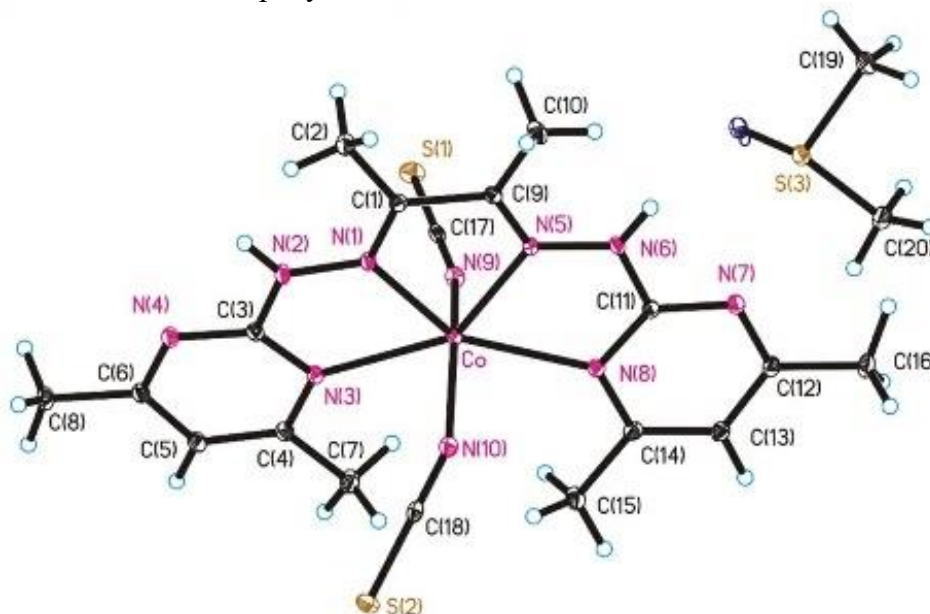


Рисунок 4 – Молекулярная структура соединения **I** по данным РСА

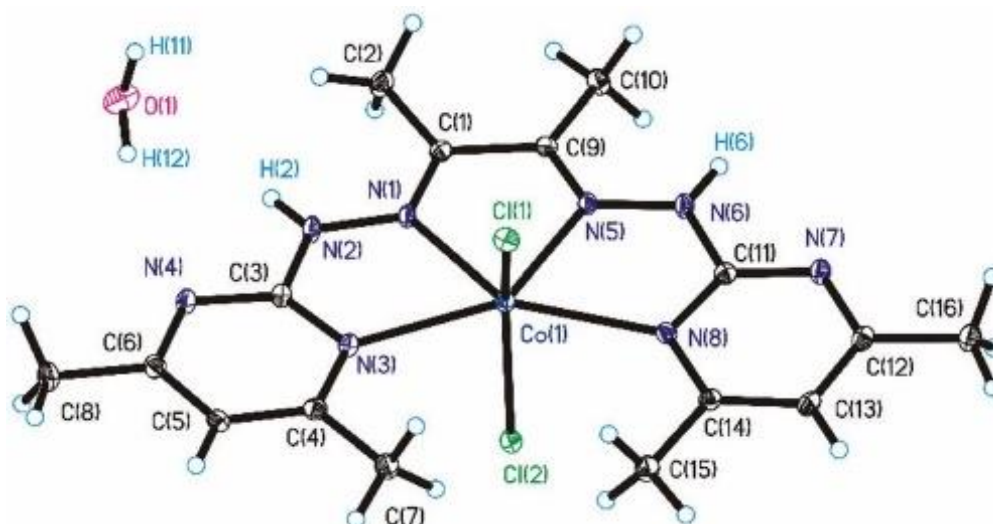


Рисунок 5 - Молекулярная структура соединения **II** по данным РСА

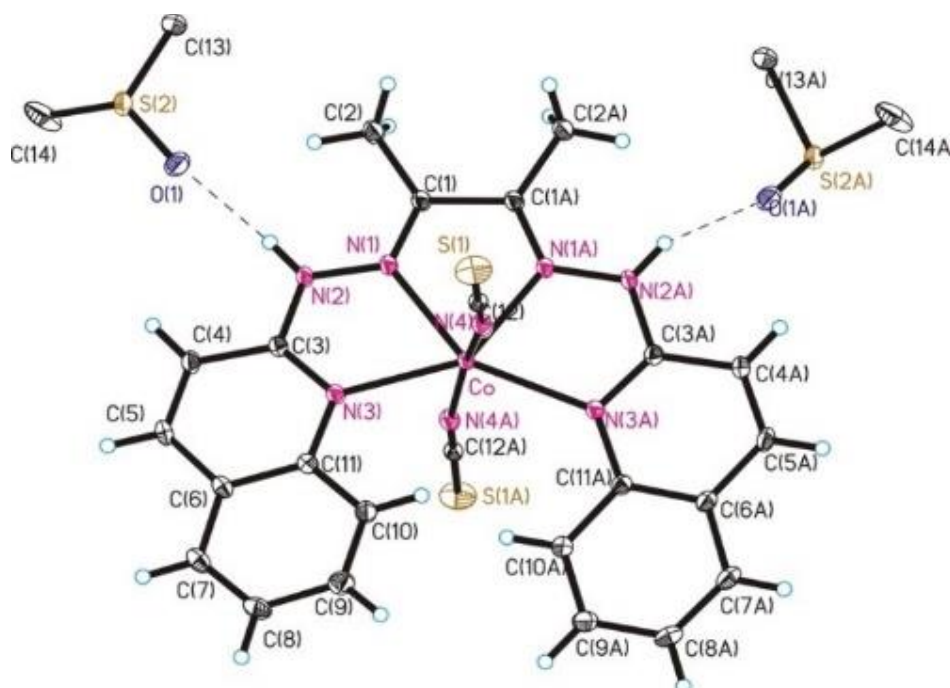


Рисунок 6 - Молекулярная структура соединения **III** по данным РСА

Комплексы **I** и **II** имеют стехиометрический состав $[\text{CoL}^{\text{I}}\text{A}_2]\cdot\text{X}$, где L^{I} - тетраденатный лиганд, образующий экваториальную плоскость, А представляет собой аксиальные ацидолиганды, ($\text{A} = \text{Cl}^-$, для **II** и $\text{A} = \text{NCS}^-$, для **I**), а X – молекулы растворителя ($\text{X} = \text{DMSO}$ для **I** и $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ для **II**).

Кристаллы комплексов **I** и **II** не изоструктурны, но их молекулярные структуры очень близки, за исключением расположения аксиальных лигандов (рисунок 7).

Комплексное соединение **III** имеет стехиометрический состав $[\text{CoL}^{\text{II}}(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{DMSO}$. 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.

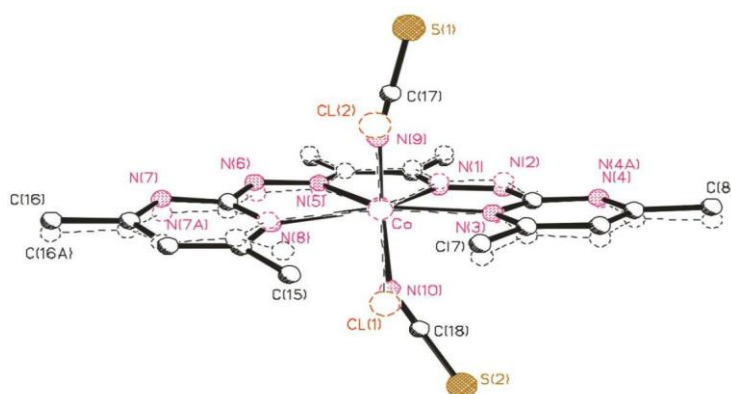


Рисунок 7 – Сравнение молекулярных структур комплексов **I** и **II** (Комплекс **I** – сплошные линии, комплекс **II** – пунктирные линии)

Структурные характеристики водородных связей (в соответствии со статистическим распределением) следующие:
 $d(N(2)-H(2)) = 0,860$,
 $d(H(2) \cdots O(1A)) = 1,963$, $d(N(2) \cdots O(1A)) = 2,750$ 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 $d(N(2)-H(2)) = 0,860$, $d(H(2) \cdots O(2A)) = 1,872$, $d(N(2) \cdots O(2A)) = 2,705$ Å, угол у

атома водорода $\angle N(2)-H(2) \cdots O(2A)$ 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 $\angle N(5)-Co-N(1) = 72,94^\circ$, $\angle N(1)-Co-N(3) = 72,16^\circ$, $\angle N(5)-Co-N(8) = 72,21^\circ$ для **I**, $\angle N(5)-Co(1)-N(1) = 71,23(7)^\circ$, $\angle N(1)-Co(1)-N(3) = 70,73(6)^\circ$, $\angle N(5)-Co(1)-N(8) = 71,55(6)^\circ$ для **II** и $\angle N(1)-Co-N(1) = 72,33^\circ$, $\angle N(1)-Co-N(3) = 73,85^\circ$ для **III**, что обуславливает большое значение свободного угла $\angle N(8)-Co-N(3) = 143,06^\circ$, $\angle N(3)-Co(1)-N(8) = 146,42(6)^\circ$ и $\angle N(3)-Co-N(3) = 140,45^\circ$ 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 1). Следствием такой координации L^I и L^{II} оказывается отклонение величины угла $A-Co-A$ между ацидолигандами от 180° , $\angle N(9)-Co-N(10) = 149,88^\circ$, $\angle Cl(1)-Co(1)-Cl(2) = 146,93(2)^\circ$ и $\angle N(4)-Co-N(4) = 168,37^\circ$ для **I-III** соответственно. Таким образом, форма координационного полиэдра соответствует показанной на схеме 1, молекула соединения **III** имеет точную, а комплексов **I** и **II** очень близкую к точной симметрию C_2 .

Таблица 1 - Межатомные расстояния в координационной сфере $Co(II)$ для соединений **I-III**, полученные методом PCA

	I		II		III	
$Co-N_{az}$	$N(1)-Co$	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^1-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

¹ A – аксиальные лиганды

Для координационных полиэдров иона Co в соединениях **I–III** были вычислены величины CShM для октаэдрической (OC6) и тригональнопризматической (TPR6) симметрии, результаты представлены в таблице .

Таблица 2 – значения CShM для соединений **I–III**.

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

Учитывая, что для идеальных структур значение CShM должно быть равно нулю, форма полиэдров в комплексах **I–III** далека как от октаэдрической, так и от тригональнопризматической, но всё-таки немного ближе к последней. Важно отметить, что величины CShM комплексов **I–III** находятся в диапазоне значений, в который попадают соединения с отрицательными значениями D, согласно графику представленному на рисунке 1 ($TRP6 < 8.33$, $OC6 > 5.42$).

На рисунке 8 показана зависимость произведения $\chi_M T$ от температуры для соединений **I–III** соответственно. При комнатной температуре величина $\chi_M T$ составляет $2,74 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для **I**), $3,26 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для **II**) и $2,56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (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 $\chi_M T$.

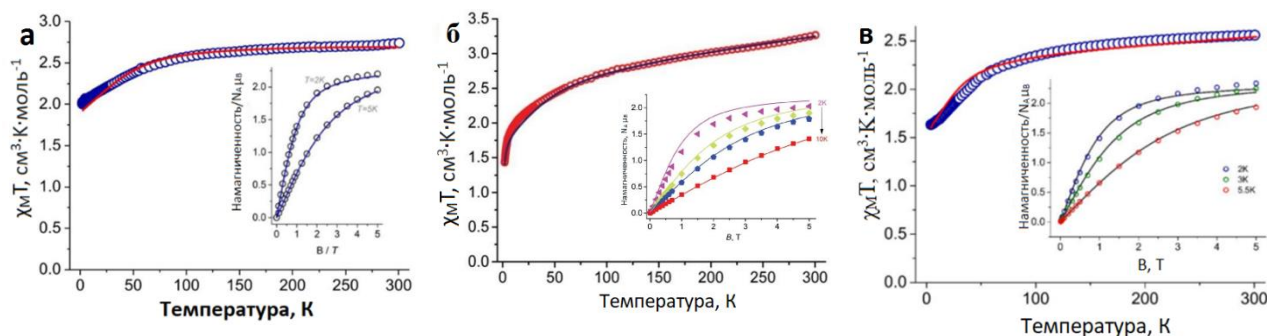


Рисунок 8 – Температурная зависимость $\chi_M T$ для **I – III** (а – в соответственно), измеренная при $H_{DC} = 1000$ Э. Вставка: зависимость намагниченности от поля, измеренная при $T = 2$ и 5 К (для **I**), $T = 2, 4, 5.5$, и 10 К (для **II**), $T = 2, 3, 5.5$ (для **III**). Теоретические кривые (сплошные линии) получены с использованием наилучших параметров гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (2): $\Delta_{ax} = -1538,0 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 219,3 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -147,0 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,87$ (для **I**), $\Delta_{ax} = -1252,15 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 183,65 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -148,6 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,775$ (для **II**), $\Delta_{ax} = -1195,35 \text{ см}^{-1}$, $|\Delta_{rh}| = 120,25 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -146,9 \text{ см}^{-1}$, $\kappa = 0,6$ (для **III**).

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.

Намагниченность как функция напряженности магнитного поля, измеренная при $T = 2$ К, почти достигает насыщения при 5 Т, принимая значения около $2,16 N_{\Delta\mu_B}$ (вставка на рисунке 8а) для **I**, $2,02 N_{\Delta\mu_B}$ (вставка на рисунке 8б) для **II** и $2,33 N_{\Delta\mu_B}$ (вставка на рисунке 8в) для **III**, что значительно ниже, чем значение $3 N_{\Delta\mu_B}$, 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**.

Важно отметить, что в подавляющем большинстве работ, аппроксимацию температурной зависимости χ_{MT} проводят с использованием анизотропного гамильтониана (1):

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

который не учитывает вклад орбитального момента иона Co(II) в отличие от гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (2):

$$\hat{H} = -\frac{3}{2}k\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta_{\text{ax}}\left[\hat{L}_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)\right] + \Delta_{\text{rh}}(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) + \mu_B B\left(g_e\hat{S} - \frac{3}{2}k\hat{L}\right) \quad (2)$$

В связи с этим аппроксимацию проводили с использованием как анизотропного гамильтониана (1), так и с помощью гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (2).

Для аппроксимации температурной зависимости χ_{MT} с использованием гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (2) 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 гамильтониана Гриффитса-Фиггиса (2) - λ и κ . Путем одновременной подгонки температурной зависимости χ_{MT} 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 рисунке 8 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 экспериментальных данных, комплексы **I - III** проявляют сильную магнитную анизотропию типа легкой оси при слабой ромбичности.

Для комплексов **I - III** удовлетворительное описание магнитного поведения в постоянном магнитном поле может быть получено и с помощью анизотропного гамильтониана (1). Полученные одновременной подгонкой температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности наилучшие наборы параметров приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения $D_{\text{эксп}}$, $g_{\perp}$, $g_{\parallel}$ и zJ' полученные с помощью спинового гамильтониана (1) и значения $D_{\text{расч}}$, 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 TPR6.

Для координационных соединений **I - III** также была определена динамическая магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле. На рисунке 9 приведены частотные

зависимости мнимой части магнитной восприимчивости в интервале температур 2 - 7 К (для **I** и **II**) и 1,8 – 4 К (для **III**) в приложенном поле 1000 Э.

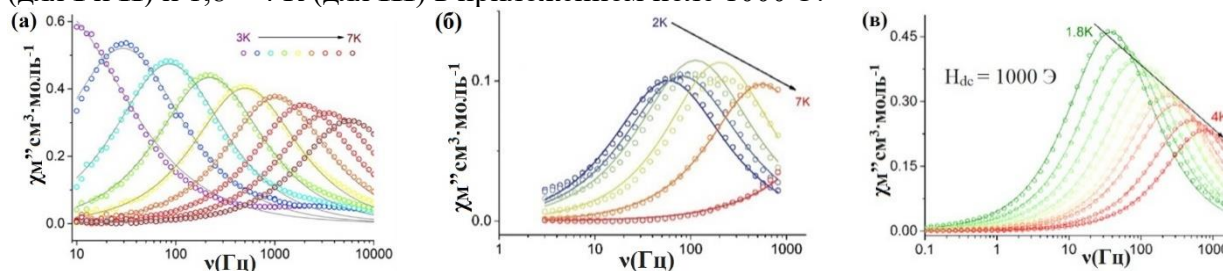


Рисунок 9 - Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости координационных соединений **I** – **III** (а – в соответственно) при температуре 2 К в приложенном внешнем магнитном поле 1000 Э.

В отсутствии внешнего магнитного поля ($H = 0$) для комплексов **I** – **III** сигнал мнимой части магнитной восприимчивости отсутствует. При наложении магнитного поля напряженностью 1000 Э для всех соединений наблюдается медленная релаксация намагниченности.

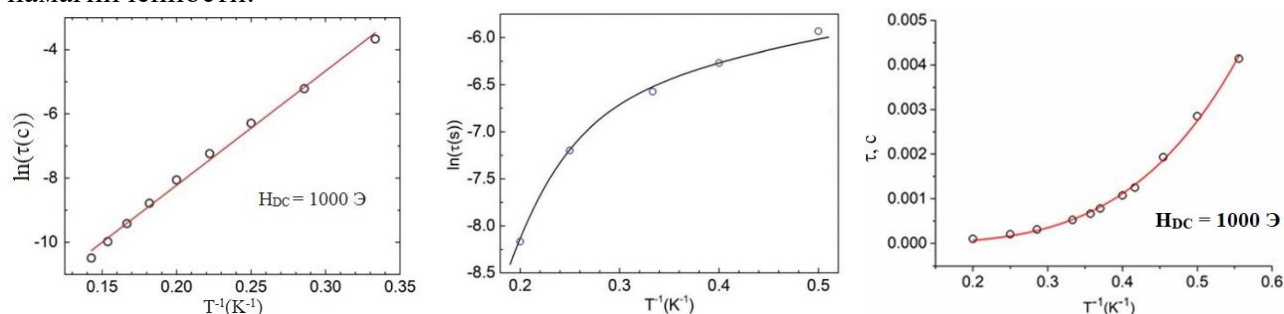


Рисунок 10 - График зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$ для комплексов **I** и **II** в приложенном постоянном поле напряженностью 1000 Э (левое и среднее изображение соответственно).

График зависимости τ от $1/T$ для комплекса **III** в приложенном постоянном поле напряженностью 1000 Э (правое изображение).

Комплексные соединения **I–III** характеризуются различными механизмами магнитной релаксации, не смотря на схожее строение координационного узла (рисунок 10). 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 ($zJ' = -0,0185(4) \text{ см}^{-1}$). Зарегистрированная медленная релаксация намагниченности указывает на то, что данные металл-хелаты проявляют свойства индуцированных полем моно-ионных магнетиков в приложенном внешнем магнитном поле.

3 Комплексное соединение **Co(II)** на основе **L^{III}**

Для исследования влияния природы многоэлектронного фрагмента на величину и знак аксиального параметра магнитной анизотропии был синтезирован комплекс **IV** на основе **L^{III}** (продукт конденсации 1,1'-диацетилферроцендигидразона с 2-пиридинкарбоксальдегидом, схема 4).

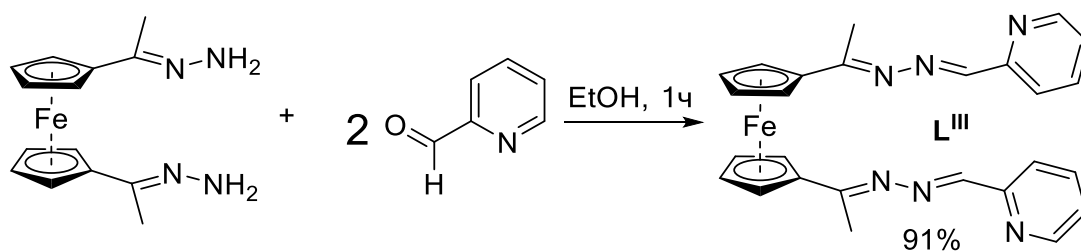


Схема 4 - Синтез L^{III}

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 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний азометиновых $C=N$ групп, в области 3052 см^{-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 5.

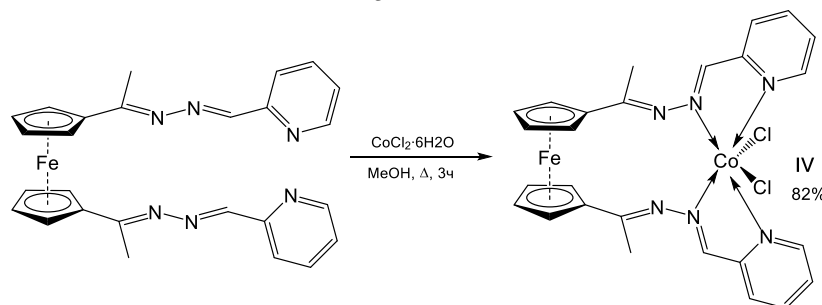


Схема 5 - Синтез IV

В ИК спектре соединения IV , в отличие от комплексов $I - III$, наблюдается полоса поглощения соответствующая валентным колебаниям связи OH в молекуле кристаллизационной воды, которая проявляется в области 3550 см^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям азометиновой связи $C=N$, 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 $I - III$.

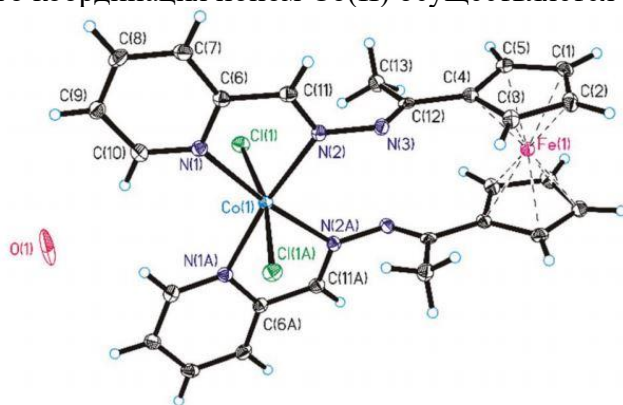


Рисунок 11 – Молекулярная структура комплексного соединения IV $[CoL^{III}Cl_2] \cdot 0.1H_2O$

Строение соединения IV было исследовано методом РСА, молекулярная структура представлена на рисунке 11.

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.

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

Циклопентадиенилгидразоновые части лиганда L^{III} практически плоские (двугранные углы $N(2)N(3)C(12)C(4)$ и $N(3)C(12)C(4)C(5)$ равны $177,6^\circ$ и $172,4^\circ$, соответственно, и практически ортогональны пятичленному координационному циклу Co (двугранный угол $Co(1)N(2)N(3)C(12)$ 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 циклопентадиенильных колец в ферроценильном фрагменте в комплексе **IV** близка к заторможенной конформации, циклопентадиенильные кольца слегка наклонены в сторону иона кобальта (угол между их среднеквадратичными плоскостями составляет $3,4^\circ$). Внутримолекулярное расстояние $Co(1) \cdots Fe(1)$ равно $6,26$ Å.

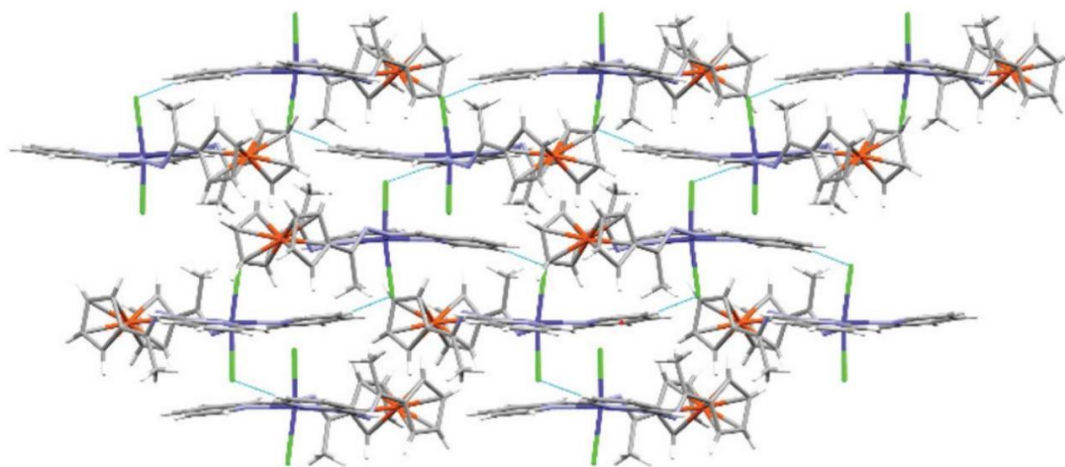


Рисунок 12 - Проекция фрагмента кристаллической структуры соединения **IV** на плоскость ac .

Молекулы в кристаллической решетке упакованы слоями, параллельными кристаллографической плоскости ab , как показано на рисунке 12. Кристаллическая структура **IV** стабилизируется за счет слабых $\pi-\pi$ стэкинг и многочисленных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, самые короткие из которых ($Cl \cdots H-C$) показаны пунктирной линией на рисунке 12. 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 $Co \cdots Co$, $Co \cdots Fe$ и $Fe \cdots Fe$ равны $7,96$, $7,21$ и $7,63$ Å соответственно.

При комнатной температуре значение χ_{MT} составляет около $2,68 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рисунок 13), 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 χ_{MT} наблюдается более резкое уменьшение и χ_{MT} достигает $\approx 1,66 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Низкотемпературное уменьшение χ_{MT} может быть

связано с наличием моно-ионной анизотропии. Намагниченность как функция магнитного поля, измеренная при $T = 2$ К, почти достигает насыщения $2.2 N_{\text{АВ}}$ при 5 Т (вставка на рисунке 13), что значительно ниже $3 N_{\text{АВ}}$, соответствующего основному состоянию со спином $S = 3/2$ и $g = 2$.

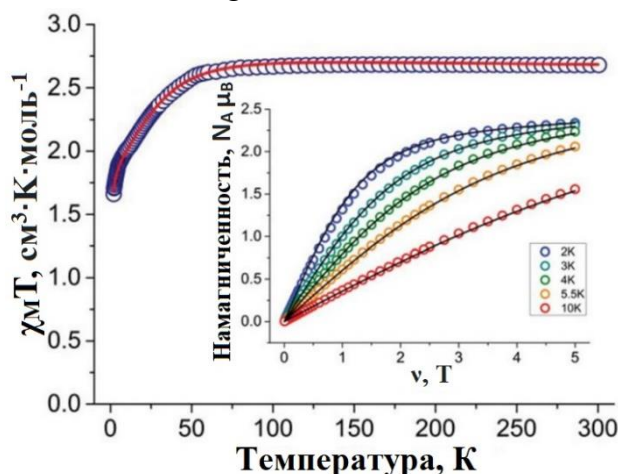


Рисунок 13 – Температурная зависимость $\chi_M T$ при $H = 1000$ Э, Зависимость намагниченности от поля для **IV** (вставка) при $T = 2, 3, 4, 5.5$ и 10 К.

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. Установленные параметры позволяют удовлетворительно описать наблюдаемую температурную зависимость $\chi_M T$ и полевые зависимости намагниченности M при различных температурах (рисунок 13, сплошные линии).

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 14а и б).

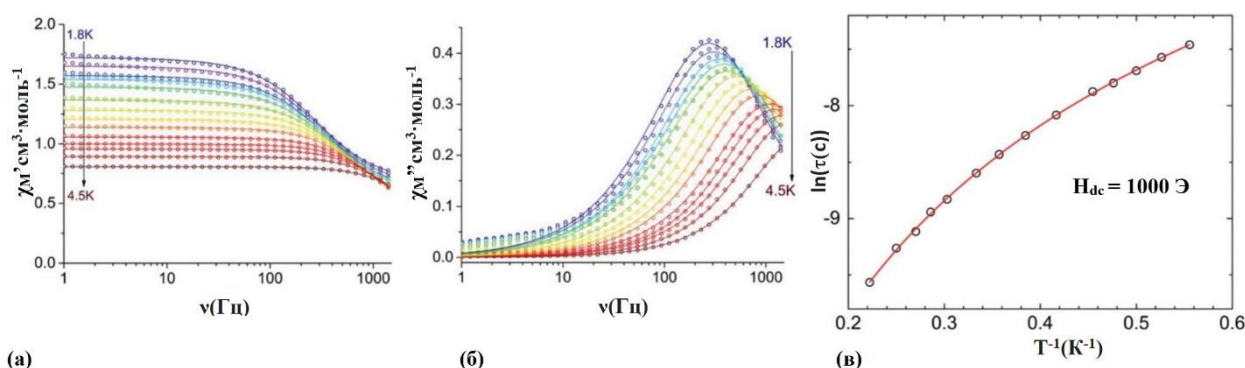


Рисунок 14 - Частотная зависимость действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компоненты магнитной восприимчивости. Зависимость логарифма времени релаксации ($\ln(\tau)$) от $1/T$ для соединения **IV** (в).

Частотные зависимости χ' и χ'' можно описать обобщенной моделью Дебая (сплошные линии на рисунке 14а, б). Принимая во внимание трехосный характер магнитной

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 3).

$$\chi_m' = \frac{\chi_m}{1 - \frac{zJ}{N_A \mu_B^2} \chi_m} \quad (3)$$

Несмотря на отсутствие, согласно данным анализа кристаллической структуры, очевидных каналов трансляции межмолекулярного обменного взаимодействия, введение параметра межмолекулярного обмена существенно повышает качество подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

качества подгонки

анизотропии комплекса **IV**, температурная зависимость времени релаксации была аппроксимирована комбинацией однофононного прямого и двухфононного рамановского процессов. 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 $n = 2,60(8)$.

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 15).

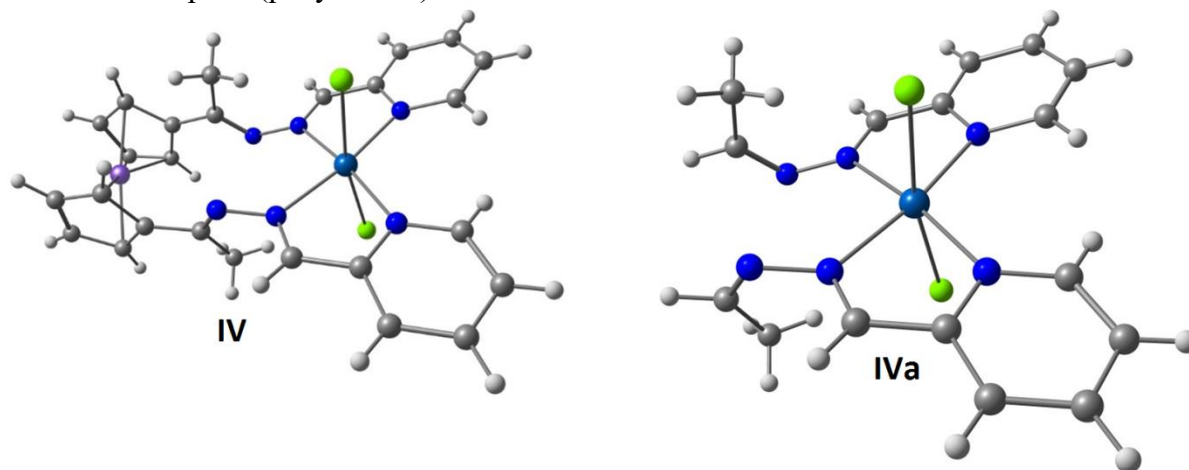


Рисунок 15 – Структура соединений **IV** слева и **IVa** справа

Рассчитанные значения главных компонент g-тензора и параметров магнитной анизотропии для соединений **IV** и **IVa** представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Рассчитанные значения параметров расщепления в нулевом поле 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 $0,5 \text{ см}^{-1}$.

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** гексакоординированного кобальта(II) с близким к тригонально-призматическому характеру расщепления d -АО, 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, в **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**.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

1. Field-induced single-ion magnet behaviour of a hexacoordinated Co(II) complex with easy-axis-type magnetic anisotropy / Y. P. Tupolova, I. N. Shcherbakov, L. D. Popov, **V. E. Lebedev**, V. V. Tkachev, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev, D. V. Korchagin, A. V. Palii, S. M. Aldoshin // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48, No. 20. – P. 6960-6970. – DOI 10.1039/c9dt00770a. K1
2. Field-induced SIM behaviour of a Co(II) complex with a 1,1'-diacetylferrocene-derived ligand / Y. P. Tupolova, I. N. Shcherbakov, L. D. Popov, R. B. Morgunov, D. V. Korchagin, **V. E. Lebedev**, A. V. Palii, S. M. Aldoshin // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49, No. 44. – P. 15592-15596. – DOI 10.1039/d0dt02747b. K1
3. Fine-Tuning of Uniaxial Anisotropy and Slow Relaxation of Magnetization in the Hexacoordinate Co(II) Complexes with Acidoligands / Y. P. Tupolova, I. N. Shcherbakov, D. V. Korchagin, V. V. Tkachev, **V. E. Lebedev**, L. D. Popov, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev, A. V. Palii, S. M. Aldoshin // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, No. 47. – P. 25957-25966. – DOI 10.1021/acs.jpcc.0c07552. K1
4. Can the continuous symmetry measure TPR6 measure the axial magnetic anisotropy in hexacoordinated Co(ii) SIMs? / Yu. P. Tupolova, **V. E. Lebedev**, I. N. Shcherbakov // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47, No. 22. – P. 10484-10487. – DOI 10.1039/d3nj01865b. K1.
5. Hexacoordinated Co(II) complex exhibiting strong magnetic anisotropy and field-induced slow magnetization relaxation: synthesis, magnetic characterization, and quantum-chemical modelling / Y. P. Tupolova, **V. E. Lebedev**, D. V. Korchagin, V. V. Tkachev, A. N. Utenyshev, R. B. Morgunov, A. V. Palii, I. N. Shcherbakov, S. M. Aldoshin // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47, No. 22. – P. 10884-10891. – DOI 10.1039/d3nj01481a. K1.

Публикации в сборниках трудов конференций

6. Координационные соединения гексакоординированного Co(II) с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование / И. Н. Щербаков, Ю. П. Туполова, **V. E. Lebedev**, Л. Д. Попов // Спектроскопия координационных соединений : тезисы докладов XVI Международной конференции, г. Туапсе, 16-21 сентября 2019 г. / Российский фонд фундаментальных исследований, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Кубанский государственный университет ; редакционная коллегия: В. Т. Панюшкин, В. А. Волынкин. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. – С. 303-304. – URL: https://spec-complex.kubsu.ru/Materials/Sbornik_2019.pdf (дата обращения 03.06.2026).
7. Novel design of mononuclear hexacoordinated Co(II) complexes with single-ion magnet behavior / I. N. Shcherbakov, D. V. Korchagin, Y. P. Tupolova, A. V. Palii, L. D. Popov, S. M. Aldoshin, V. V. Tkachev, **V. E. Lebedev** // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – P. 272. – URL: https://pureportal.spbu.ru/files/87642262/tom_1_eng.pdf (date access 03.06.2026).
8. Моноионные магнетики на основе координационных соединений гексакоординированных ионов переходных металлов / **V. E. Lebedev**, Ю. П. Туполова, Л. Д. Попов, И. Н. Щербаков // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XVII Международной конференции, г. Краснодар, 10-13 сентября 2020 г. / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Кубанский государственный университет ; редакционная коллегия: В. Т. Панюшкин, В. А. Волынкин. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2020. – С. 304-305. – URL: https://spec-complex.kubsu.ru/Materials/Sbornik_2020.pdf (дата обращения 03.06.2026).
9. Координационные соединения 3d-металлов с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование / И. Н. Щербаков, Ю. П. Туполова, Д.

В. Корчагин, **В. Е. Лебедев**, В. В. Ткачев, Л. Д. Попов, А. В. Палий, С. М. Алдошин // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XVII Международной конференции, г. Краснодар, 10-13 сентября 2020 г. / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Кубанский государственный университет ; редакционная коллегия: В. Т. Панюшкин, В. А. Волынкин. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2020. – С. 369-370. – URL: https://spec-complex.kubsu.ru/Materials/Sbornik_2020.pdf (дата обращения 03.06.2026).

10. Комплексы гексакоординированного кобальта(II), проявляющие свойства SIM / **В. Е. Лебедев**, Ю. П. Туполова, Л. Д. Попов, И. Н. Щербаков // 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 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" ; под редакцией В. В. Лукова. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 587-589.

11. Комплексы гексакоординированного кобальта(II), проявляющие свойства SIM / **В. Е. Лебедев**, Ю. П. Туполова, Л. Д. Попов, И. Н. Щербаков // Сборник тезисов : 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. – [Москва] : Месол, 2021. – С. 189.

12. Координационные соединения гексакоординированного Co(II) с высокой магнитной анизотропией: дизайн, синтез и квантово-химическое моделирование / И. Н. Щербаков, Д. В. Корчагин, Ю. П. Туполова, **В. Е. Лебедев**, Л. Д. Попов, А. В. Палий, С. М. Алдошин // Сборник тезисов : 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. – [Москва] : Месол, 2021. – С. 146.

13. Hexa- and Heptacoordinated Cobalt(II) Single Ion Magnets: design, synthesis and theoretical modelling / I. Shcherbakov, Yu. Tupolova, **V. Lebedev** and I. Krotkii // X International conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", Novosibirsk, July 9-14, 2023 : Book of Abstracts. – Novosibirsk, 2023. – P. s8.

14. Hexacoordinated Cobalt(II) Compounds With High Magnetic Anisotropy: Molecular Design, Synthesis And Quantum Chemical Modelling / I. Shcherbakov, Yu. Tupolova, D. Korchagin, **V. Lebedev**, L. Popov, A. Palii, S. Aldoshin // IX International conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" XIV Russian-Japanese workshop "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices" : MolMag-2021, dedicated to our colleague and friend Prof. Konstantin Ivanov : Online via International Tomography Center and G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, 16-20 August 2021. – 2021. – P. 76.