

Глава 6. Мономолекулярные магниты на основе тригонально-призматических бор-сшитых трис-пиразол(пиридин)оксиматных комплексов с инкапсулированным ионом кобальта(II)

6.1. Магнитные свойства борфенильных пиразолоксиматов кобальта, железа, цинка и марганца(II)

Большая аксиальная магнитная анизотропия описанных в предыдущих главах клатрохелатов кобальта(II) связана с особенностями электронной структуры высокоспинового иона металла с конфигурацией d^7 в тригонально-призматическом окружении – наличием трех электронов на вырожденных несвязывающих орбиталях d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ иона кобальта(II), (Рис. 62а), что приводит к значительному орбитальному вкладу в общий магнитный момент системы. Хотя для такой электронной конфигурации характерно Ян-Теллеровское искажение (Рис. 62б), даже при небольшом отклонении системы от идеальной тригонально-призматической симметрии орбитальный вклад будет сохраняться в связи с подмешиванием низколежащего возбужденного состояния (Рис. 62в).

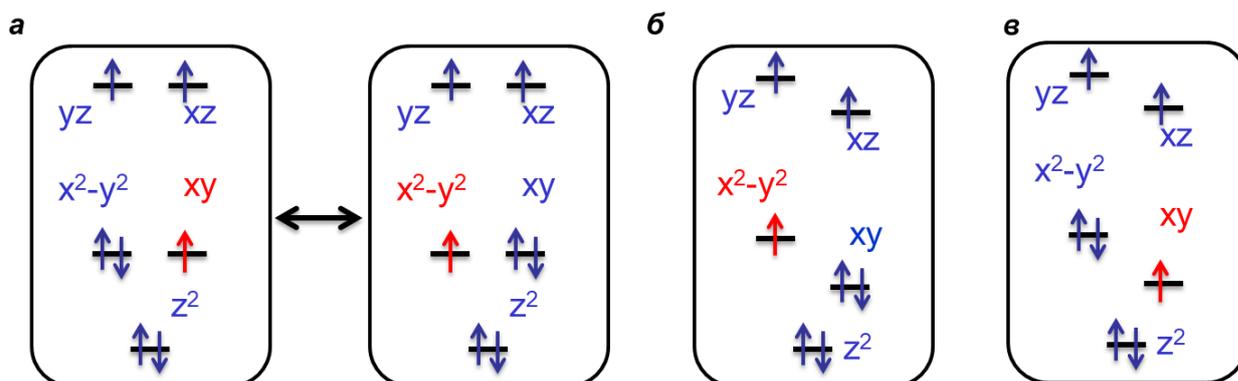


Рис. 62. Орбитально-вырожденная конфигурация высокоспинового иона с электронной конфигурацией d^7 в тригонально-призматическом координационном окружении (а), а также основное (б) и возбужденное (в) состояния в случае искаженной Ян–Теллеровской конфигурации.

Таким образом, рациональный молекулярный дизайн, направленный на дальнейшее увеличение магнитной анизотропии клатрохелатов кобальта(II), должен стремиться сохранить указанную тригонально-призматическую геометрию за счет использования достаточно жесткого (в целях предотвращения значительных Ян–Теллеровских искажений) макроциклического лиганда слабого поля для стабилизации высокоспинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II). Этим требованиям удовлетворяют пиразолоксиматные лиганды, которые могут быть темплатно сшиты на ионе металла бороновой кислотой (Схема 4). Несмотря на то, что описанные далее комплексы, строго говоря, являются *псевдо*-клатрохелатами, поскольку второй сшивающий фрагмент в них отсутствует либо представляет собой противоион, связанный водородными связями, здесь и далее они для упрощения будут также именоваться клатрохелатами.

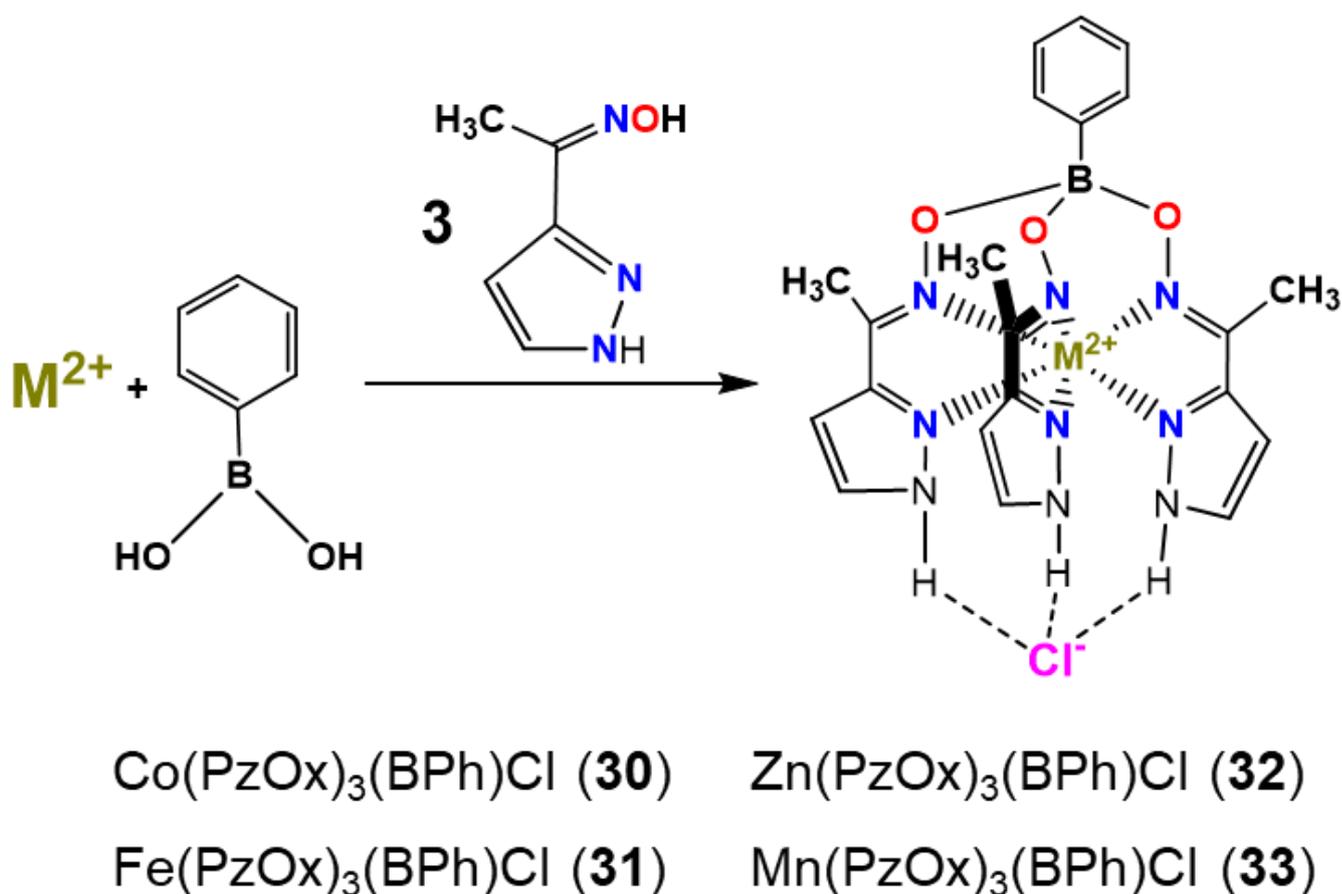


Схема 4. Получение трис-пиразолоксиматных клатрохелатов железа(II), кобальта(II), цинка(II) и марганца(II).

На Рис. 63 показаны температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} и обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для парамагнитных клатрохелатов. Значения μ_{eff} для комплексов $[\text{M}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ (где $\text{M}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) составляют 5.87 и 4.87 μ_{B} при 300 К соответственно, причем эти величины не изменяются при охлаждении вплоть до достижения температуры 50 К, ниже которой μ_{eff} незначительно снижается до 4.69 и 4.37 μ_{B} при 2 и 5 К соответственно, что может быть связано с наличием слабых межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитной природы. В температурном интервале 50-300 К значения μ_{eff} для этих комплексов находятся в хорошем согласии с теоретическими чисто-спиновыми значениями (5.92 и 4.90 μ_{B}) для несвязанных парамагнитных центров с $S = 5/2$ и $S = 2$, что свидетельствует о заселенности исключительно их высокоспинового состояния [244]. Температурные графики обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для клатрохелатов $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** и $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31** подчиняются закону Кюри-Вейсса с параметрами $C = 4.32 \pm 0.01 \text{ К см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $\theta = -0.48 \pm 0.09 \text{ К}$ и $C = 2.97 \pm 0.01 \text{ К см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $\theta = -0.73 \pm 0.05 \text{ К}$ соответственно. Полученные константы Кюри также хорошо согласуются с теоретическими чисто-спиновыми значениями (4.375 и 3.00 $\text{К см}^3 \text{ моль}^{-1}$ для ионов марганца(II) ($S = 5/2$) и железа(II) ($S = 2$)). Небольшие значения θ для этих комплексов указывают на отсутствие каких-либо значимых обменных взаимодействий между их парамагнитными металлоцентрами в твердом состоянии.

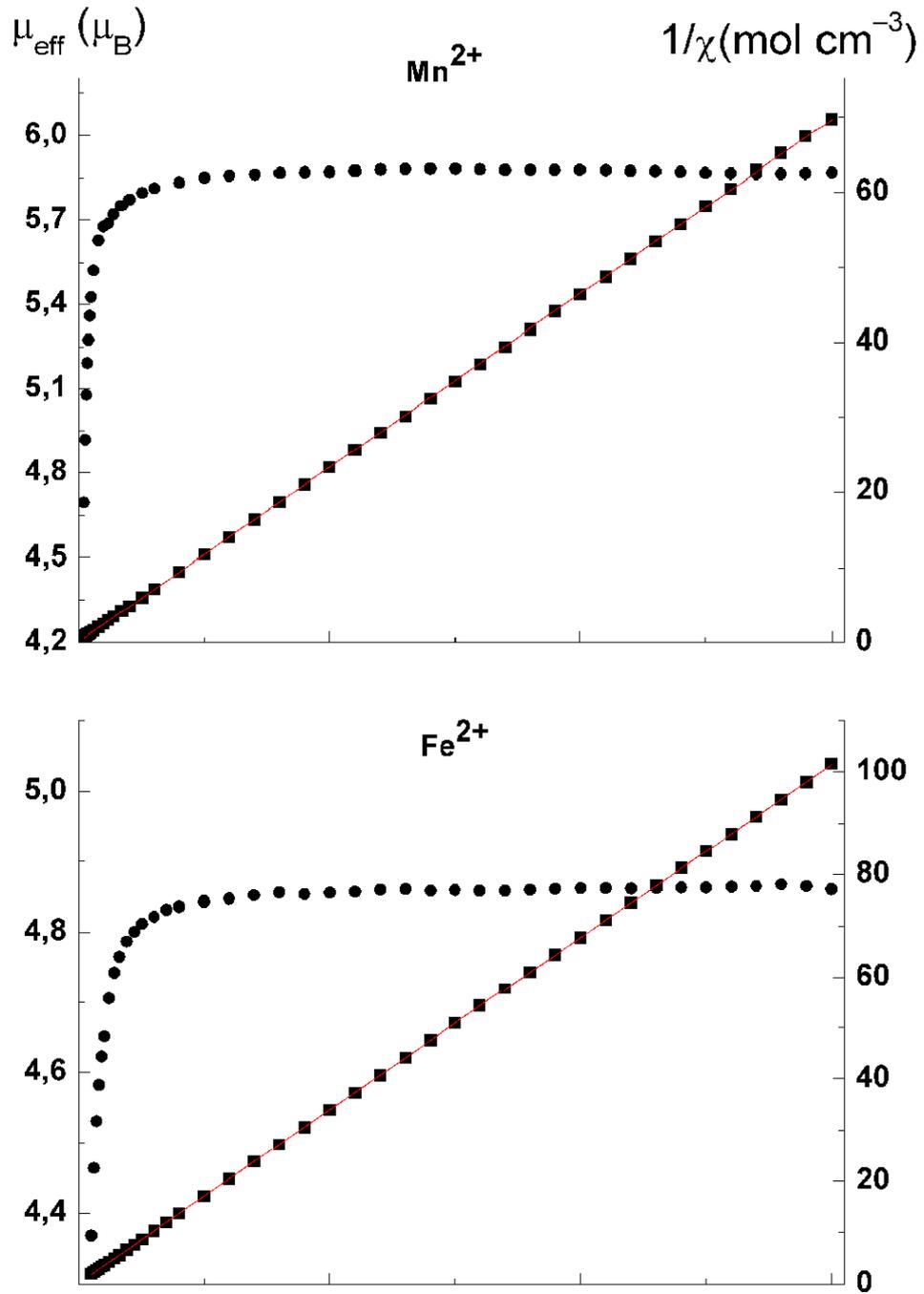


Рис. 63. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (●) и обратной молярной магнитной восприимчивости $1/\chi$ (■) для парамагнитных клатрохелатов $[Mn(PzOx)_3(BPh)]Cl$ **33** и $[Fe(PzOx)_3(BPh)]Cl$ **31**; приближения данных с использованием закона Кюри показаны красными линиями.

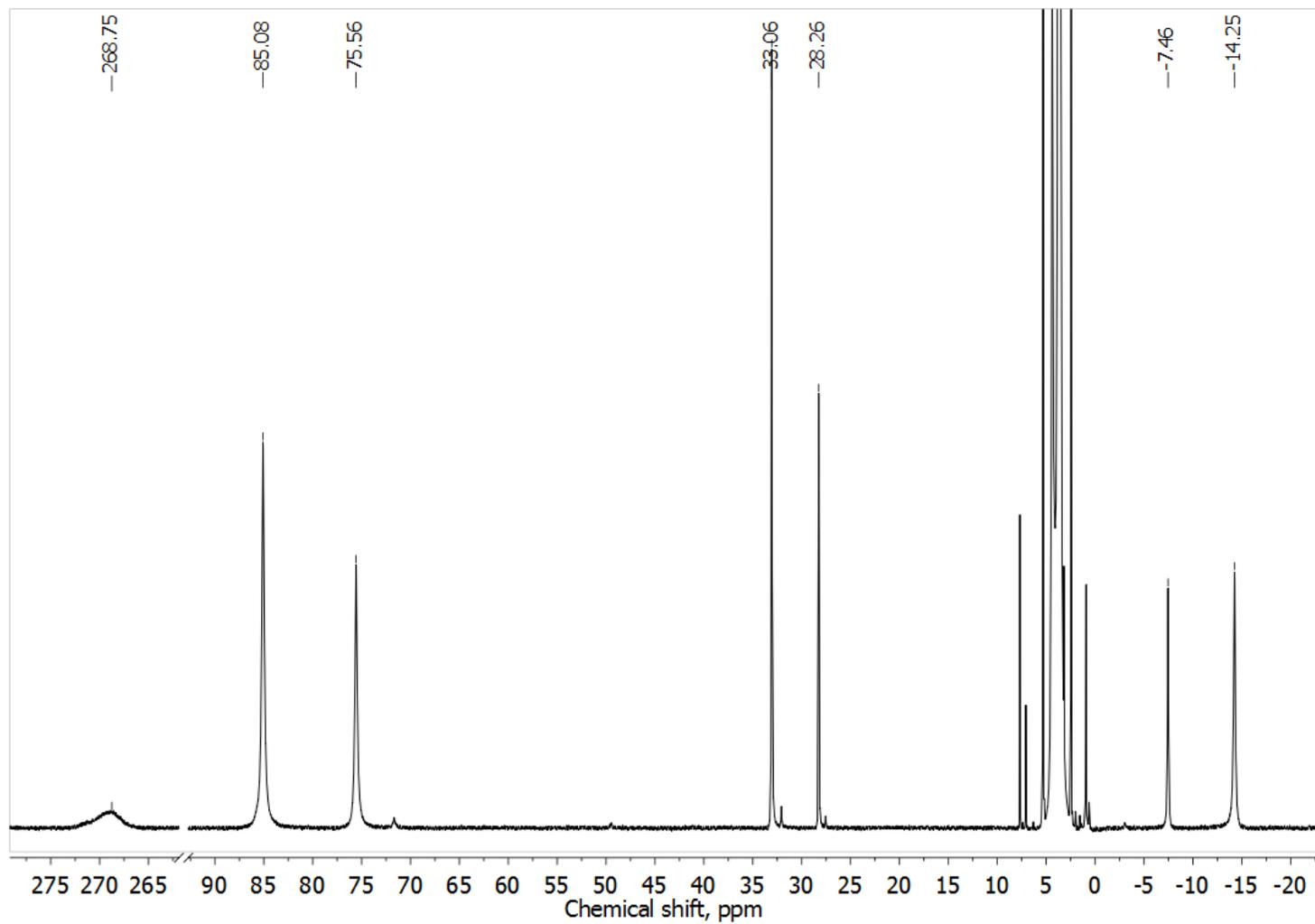


Рис. 64. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** (CD_2Cl_2 , 600 МГц).

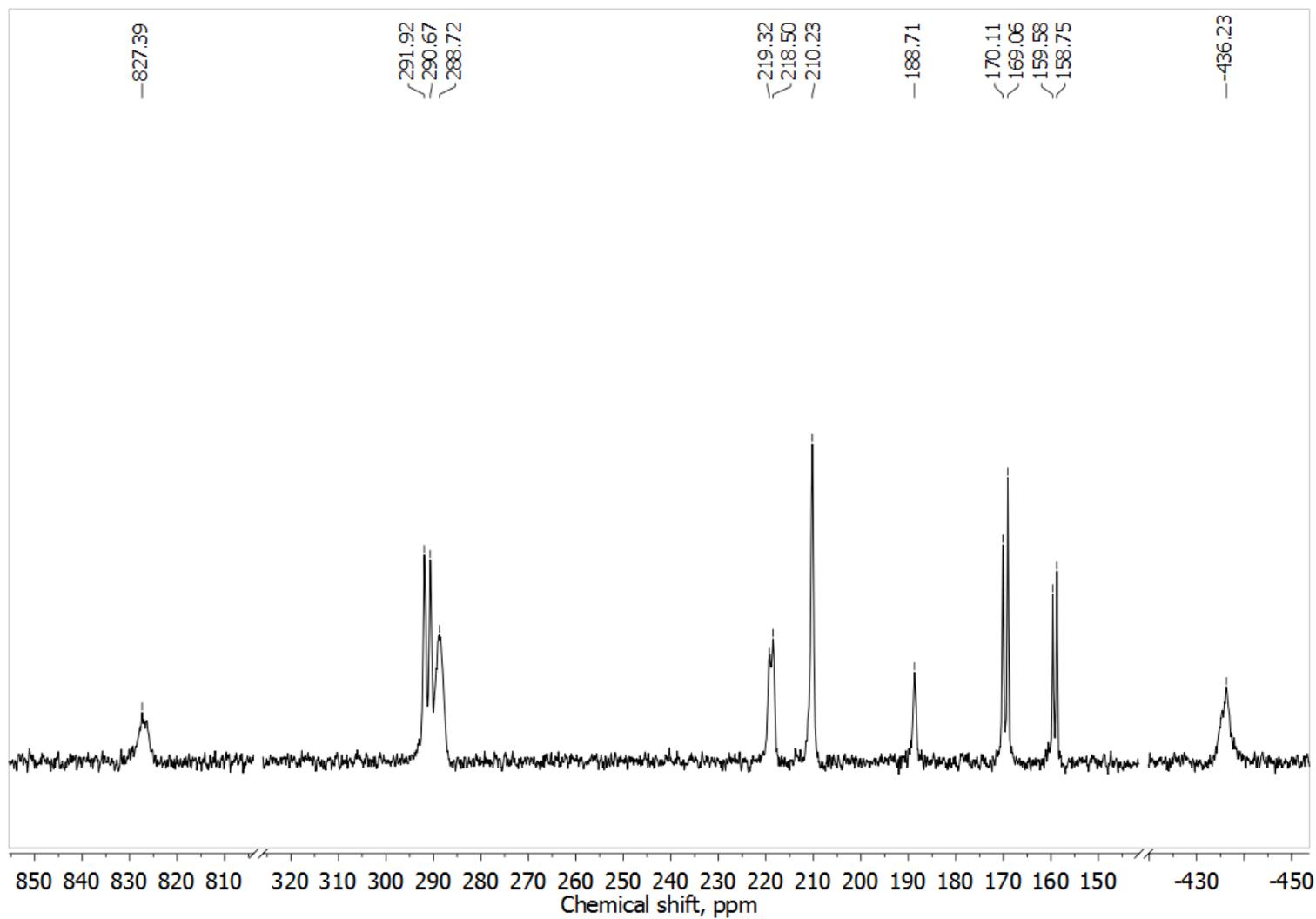


Рис. 65. Спектр ^{13}C ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VPh})]\text{Cl}$ **30** (CD_2Cl_2 , без использования гетероядерной развязки, 600 МГц).

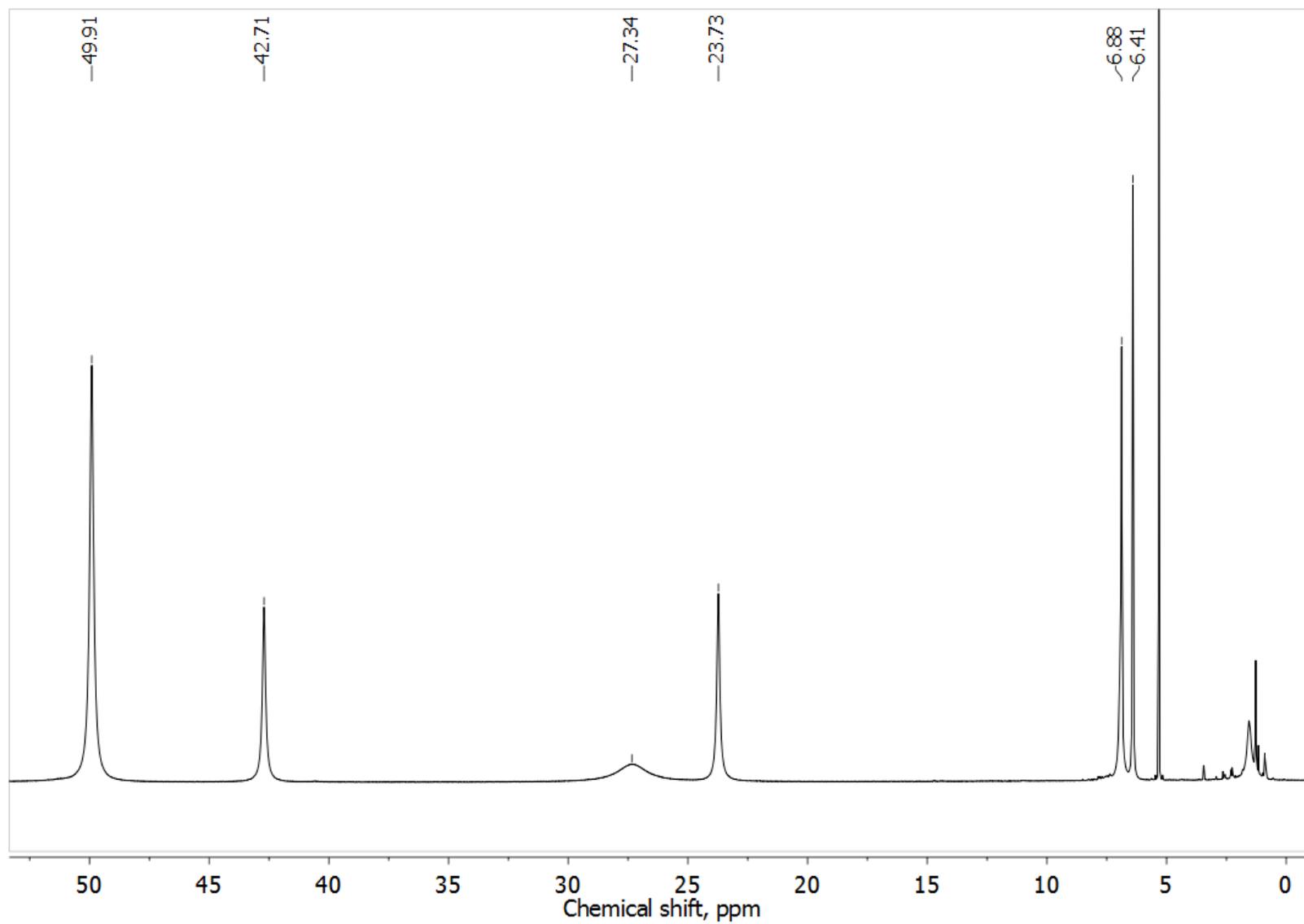


Рис. 66. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31** (CD_2Cl_2 , 600 МГц).

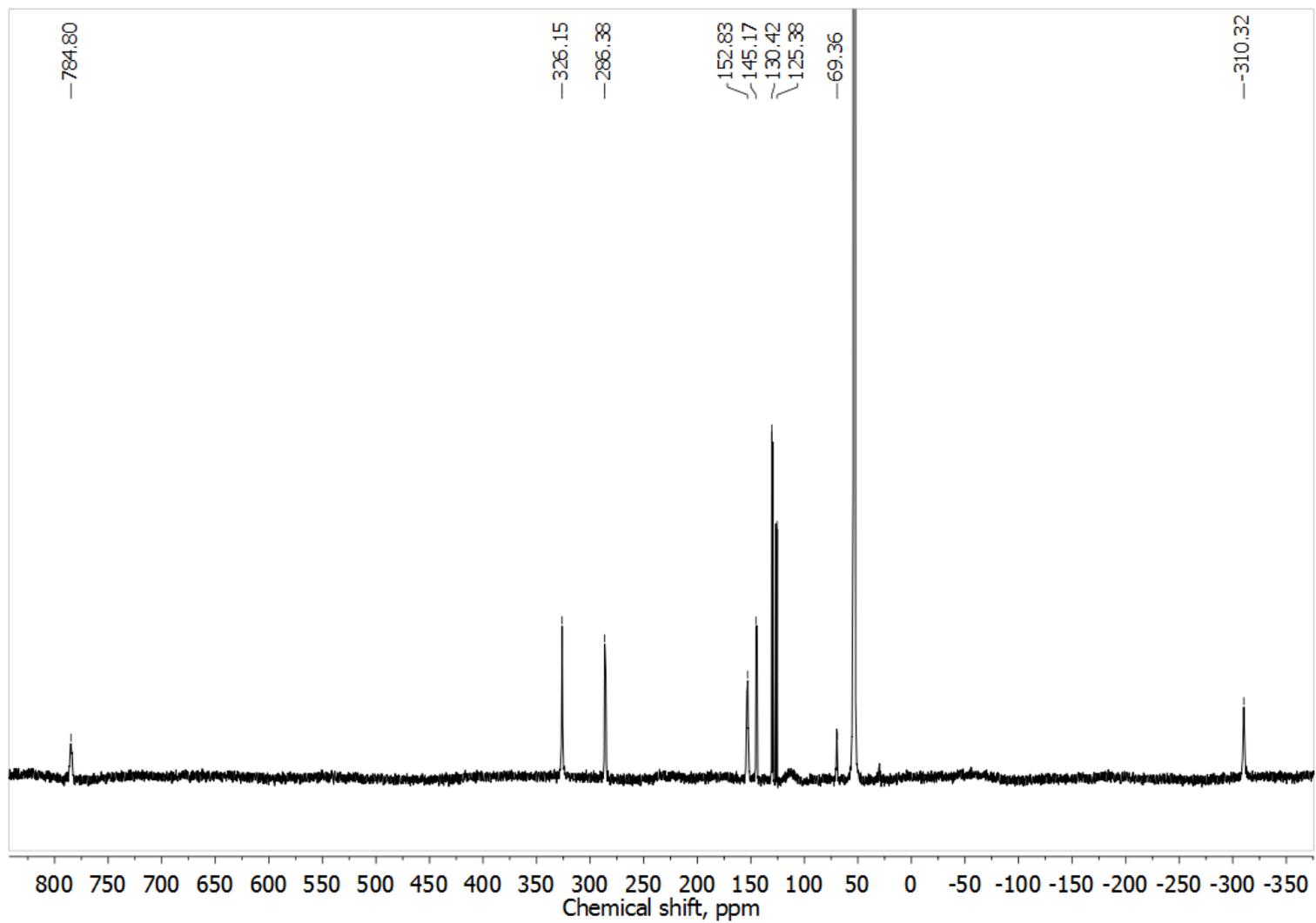


Рис. 67. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31** (CD_2Cl_2 , 600 МГц).

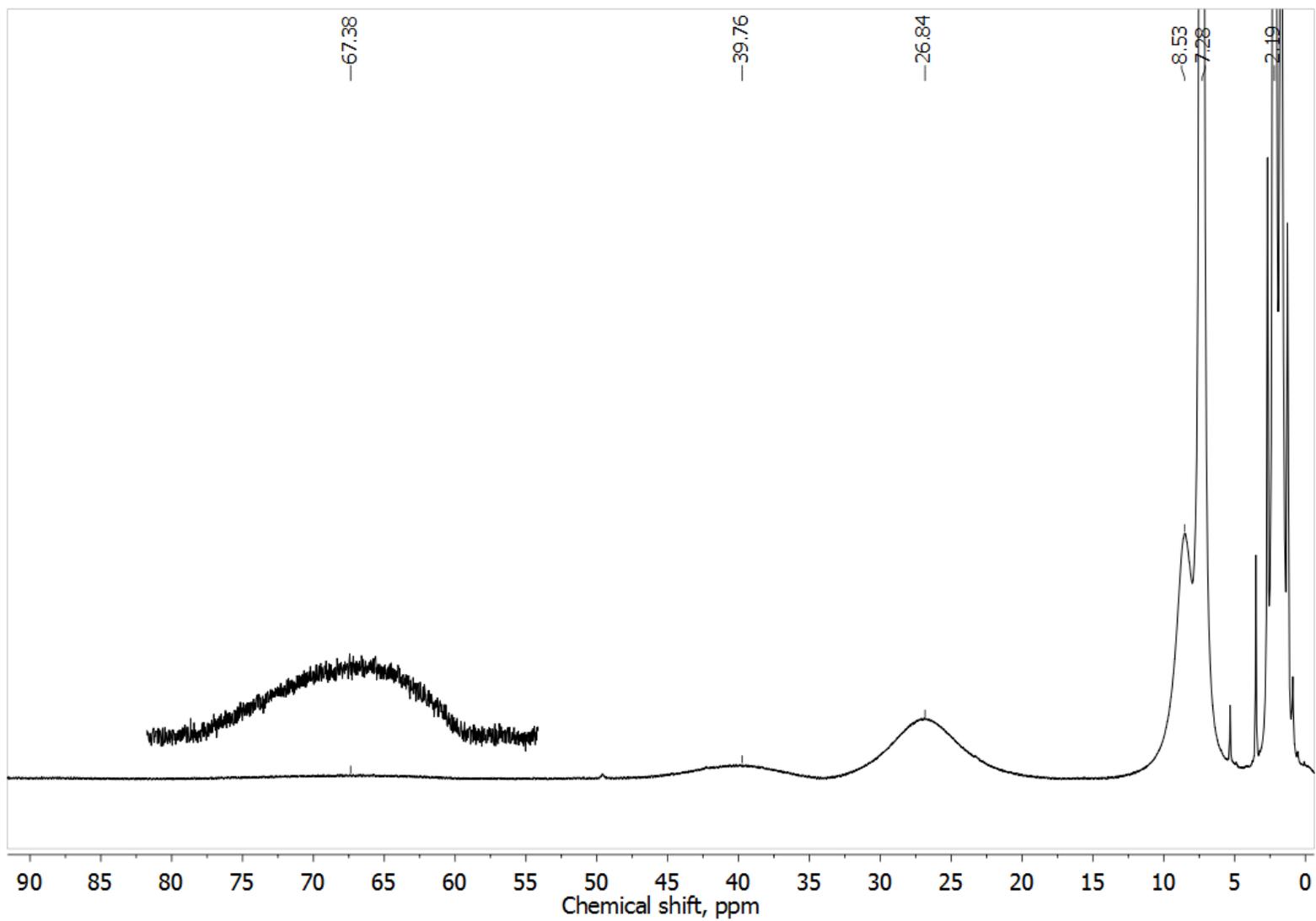


Рис. 68. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** (CDCl_3 , 600 МГц).

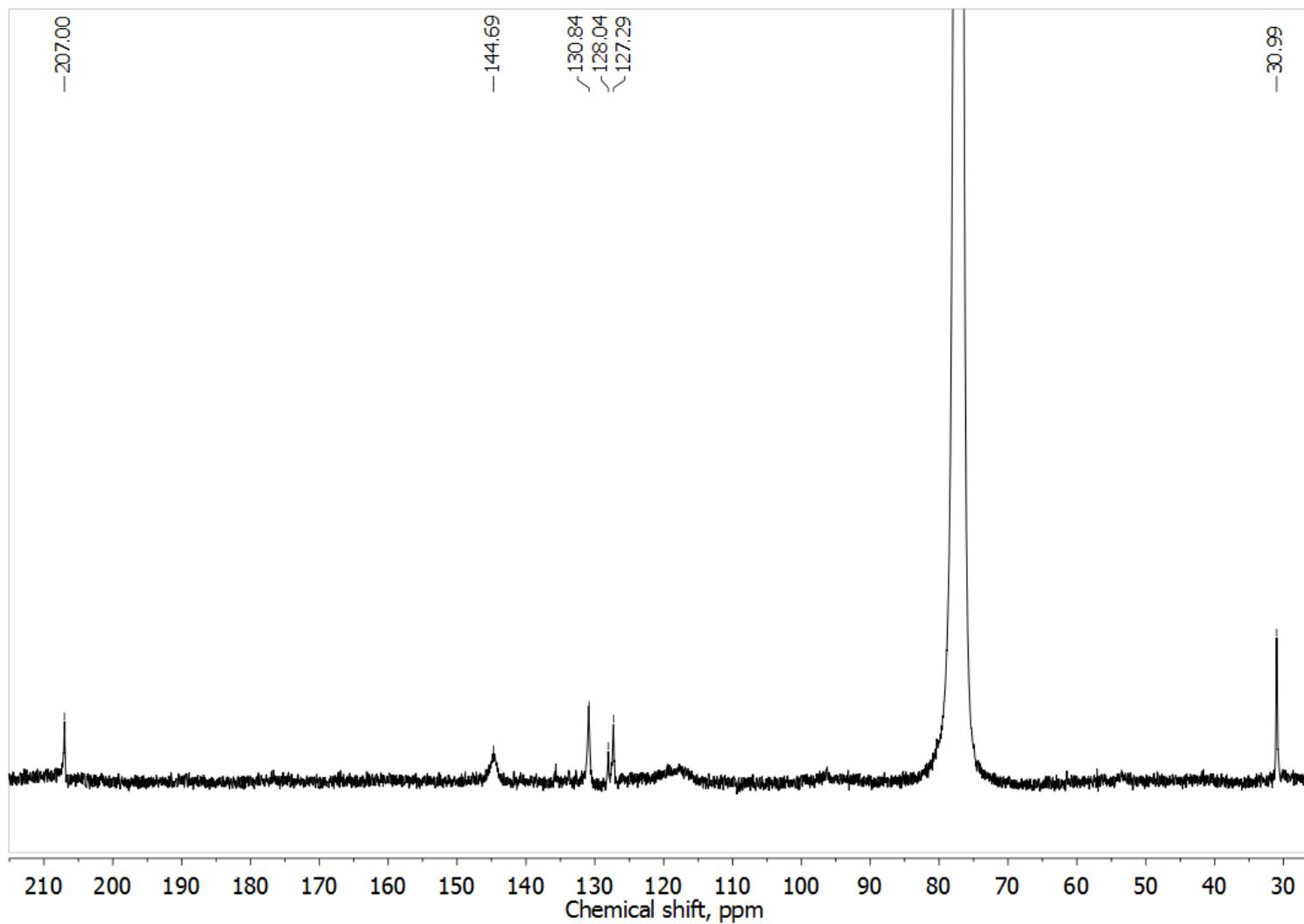


Рис. 69. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплекса $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** (CDCl_3 , 600 МГц).

Магнитные свойства полученных комплексов были дополнительно изучены с помощью спектроскопии ЯМР. Стоит отметить, что для большинства описанных в предыдущих главах гексахлороклатрохелатов можно было пренебречь локализацией спиновой плотности на ядрах ^1H . Однако в спектрах ЯМР таких моно-сшитых соединений парамагнитные сдвиги протонов хелатирующих фрагментов будут содержать заметный контактный вклад.

Для проведения полного анализа этих сдвигов в том виде, в котором он описан в Главе 2, необходимо сначала получить распределение спиновой плотности в молекуле при помощи квантовохимических расчетов. Корректность такого подхода продемонстрирована на примере комплексов, содержащих инкапсулированные ионы металлов с низкой магнитной анизотропией – марганца(II) и железа(II). Диамагнитный вклад, обусловленный экранированием ядра спаренными электронами, оценивали на основе величин химических сдвигов аналогичных диамагнитных клатрохелатов цинка(II). По данным РСА изученные парамагнитные комплексы изоструктурны комплексу цинка(II) $[\text{Zn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **32**, поэтому распределение электронной плотности в них схоже в достаточной мере, чтобы оценить диамагнитный вклад в химические сдвиги парамагнитных комплексов с высокой точностью. Контактный сдвиг, который пропорционален спиновой плотности в точке исследуемого ядра, оценивали при помощи квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности DFT.

Несмотря на явное структурное сходство изученных комплексов, даже на качественном уровне парамагнитные сдвиги в их спектрах ЯМР регулируются очень разными механизмами. Для комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** наблюдались очень большие значения парамагнитных сдвигов ядер ^1H (Рис. 64) и ^{13}C (Рис. 65) как в реберных, так и в апикальных фрагментах, что свидетельствует о важности псевдоконтактного механизма (Рис. 70). В случае комплекса железа(II) (Рис. 66 и Рис. 67) только сигналы ядер реберных фрагментов демонстрируют большие парамагнитные сдвиги, а влияние парамагнитного центра на ядра фенильных апикальных заместителей незначительно, что соответствует преобладанию контактного вклада над псевдоконтактным. Для комплекса

марганца(II) с электронной конфигурацией d^5 существенного псевдоконтактного вклада не ожидалось в связи с практически полным гашением орбитального момента кристаллическим полем, поэтому наблюдаемые сдвиги (Рис. 68 и Рис. 69) полностью обусловлены прямой делокализацией плотности неспаренного электрона по макробициклическому лиганду. При этом очень сильное парамагнитное уширение сигналов, характерное для указанного иона, не позволило обнаружить в спектрах ЯМР сигналы ядер, расположенных ближе всего к инкапсулированному металлоцентру.

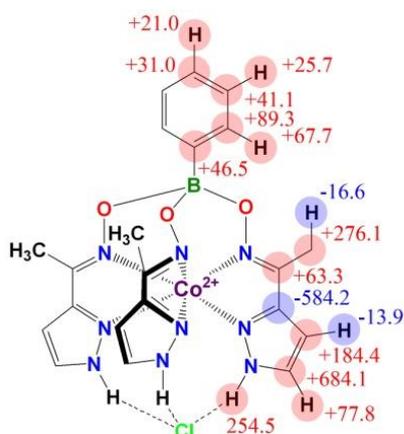


Рис. 70. Трис-пиразолоксиматный фенилборатный клатрохелат кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** и значения парамагнитных сдвигов (м.д.) его ядер по данным спектроскопии ЯМР при комнатной температуре.

Применение описанного в Главе 2 подхода для трис-пиразолоксиматного фенилборатного клатрохелата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** (Рис. 71) позволило оценить величину анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$, которая составила $24.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$ ($R^2 = 0.989$). Более чем двукратное увеличение значений псевдоконтактных сдвигов в спектрах ЯМР по сравнению гексахлороклатрохелатами, описанными в предыдущей Главе, указывает на то, что магнитная анизотропия указанного комплекса также заметно выше [245]. Кроме того, орбиталь d_z^2 в указанном комплексе является несвязывающей, что приводит к такой же качественной картине d-орбитального расщепления (Рис. 62), как и в случае сильно анизотропного комплекса железа(I) с конфигурацией d^7 [246]. Это свидетельствует о том, что клатрохелат $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** может быть очень перспективным МММ.

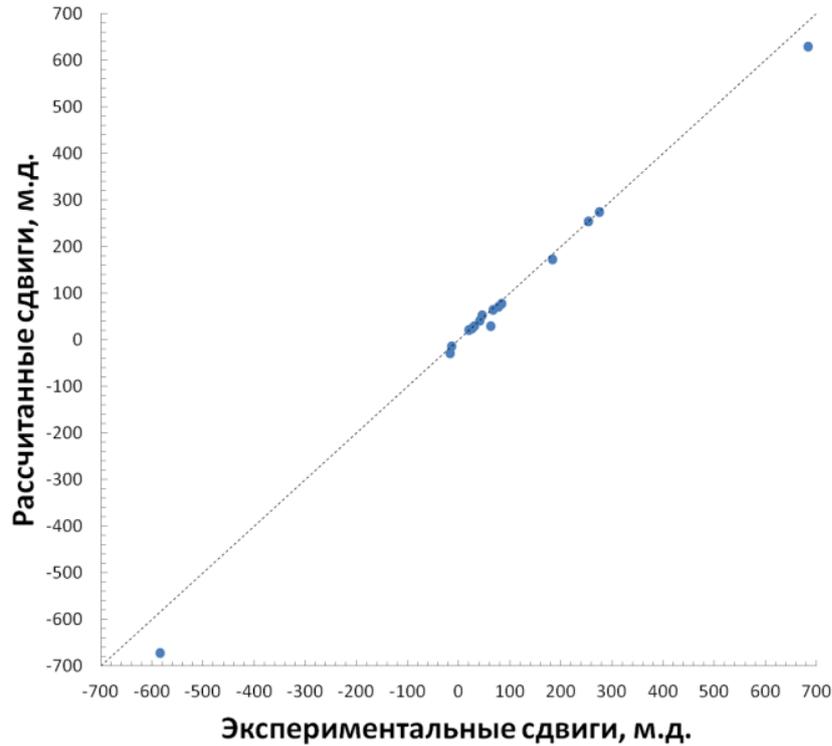


Рис. 71. Экспериментальные и рассчитанные ($R^2=0.989$) парамагнитные сдвиги в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР (показаны вместе) трис-пиразолоксиматного фенилборатного клатрохелата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**.

Измерение температурной зависимости dc -магнитной восприимчивости показало, что ион кобальта(II) в комплексе $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** является высокоспиновым ($S = 3/2$) со значительным орбитальным вкладом в магнитный момент (при 300 К, χ_{MT} составляет $2.87 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$: Рис. 72). Постепенное уменьшение величины χ_{MT} с понижением температуры согласуется с наличием заметной магнитной анизотропии [247]. Приближение наблюдаемой температурной зависимости магнитной восприимчивости при помощи спин-гамильтониана

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B g B \hat{S} \quad (42)$$

с использованием программы РНІ [248] – привело к следующим значениям магнитных параметров: $D = -82 \text{ см}^{-1}$, $E / D = 0.003$, $g_{\parallel} = 2,9$, $g_{\perp} = 2.2$. Достигнуть согласования между экспериментальными и расчетными данными удалось только при использовании отрицательного значения D и аксиально-симметричного g -

тензора. Поскольку большое значение D предотвращает заселение возбужденных состояний при низких температурах, температурно-нормированные кривые полевой зависимости намагниченности (Рис. 73) почти накладываются друг на друга. Хотя обычно это свидетельствует об отсутствии магнитной анизотропии, очень большая анизотропия (как показано на примере изоэлектронного комплекса железа(I) [246]) также может привести к такому же результату. Подобно ранее описанному тригональному призматическому гексахлорокобальта(II) [173; 192], пронаблюдать гистерезис зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля не удалось даже при 2 К вследствие квантового туннелирования намагниченности (Рис. 74).

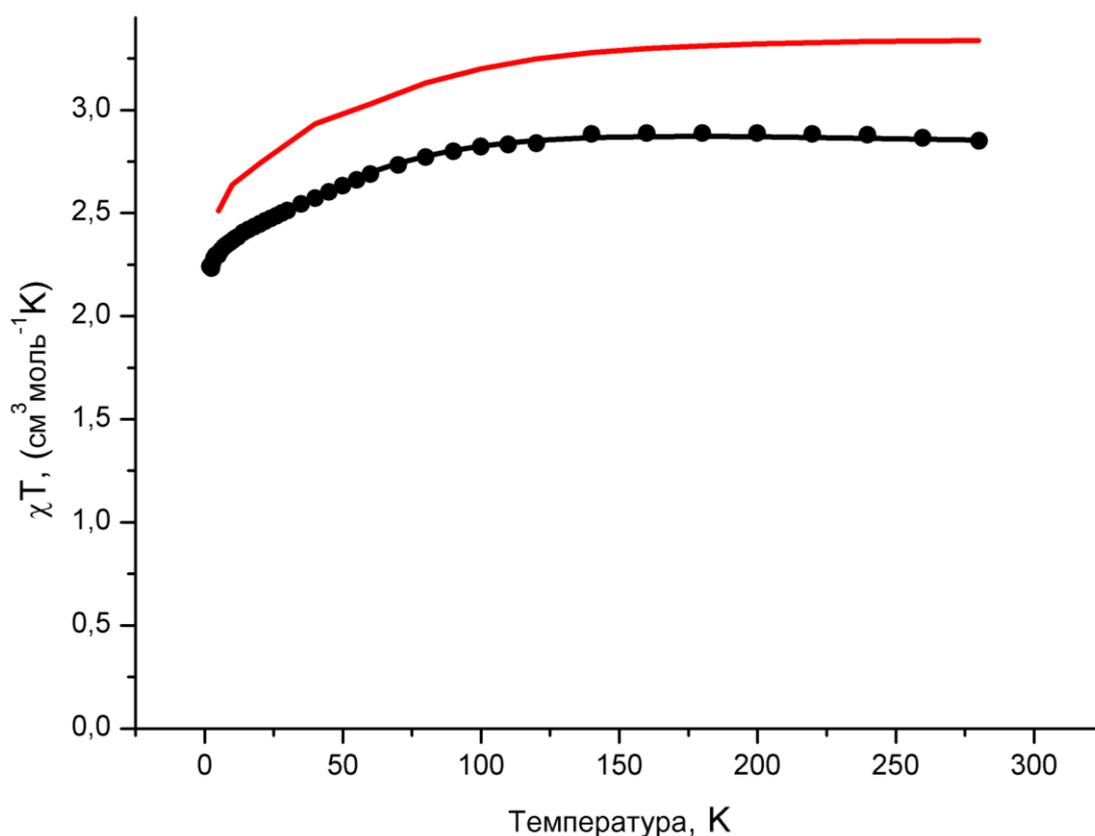


Рис. 72. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ по данным dc -магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, ее аппроксимация с использованием спин-гамильтониана (42) (черная линия) и сравнение с данными, полученными из квантовохимических *ab initio* расчетов (красная линия).

Стоит отметить, что зарегистрировать сигналов ЭПР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в X- и Q-диапазонах в диапазоне температур от 4 до 150 К

также не удалось, что подтверждает большую отрицательную величину D , приводящую к основному состоянию с $M_S = \pm \frac{3}{2}$ с запрещенными переходами внутри основного Крамерсова дублета.

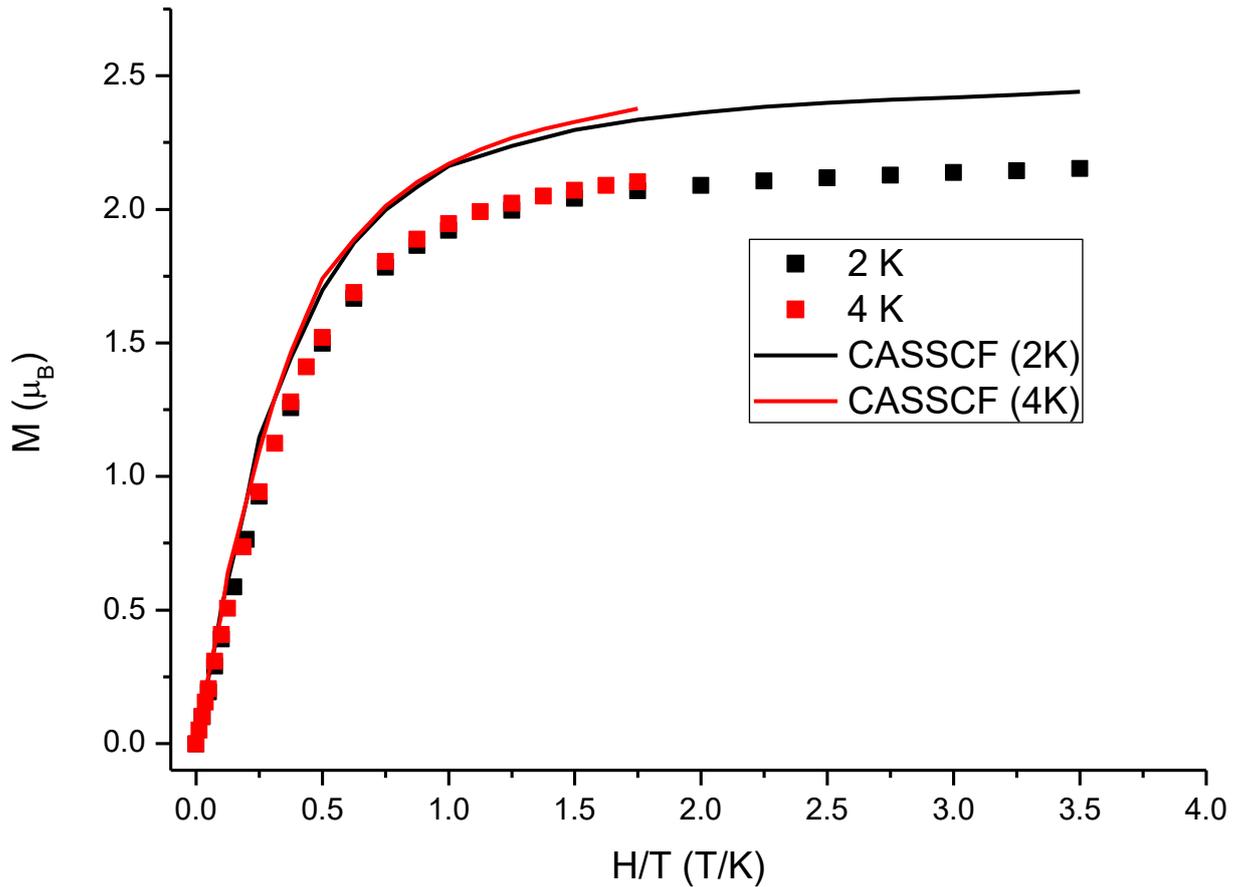


Рис. 73. Температурно-нормированные кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** при температуре 2 и 4 К, а также результаты их моделирования на основе высокоуровневых *ab initio* CASSCF расчетов.

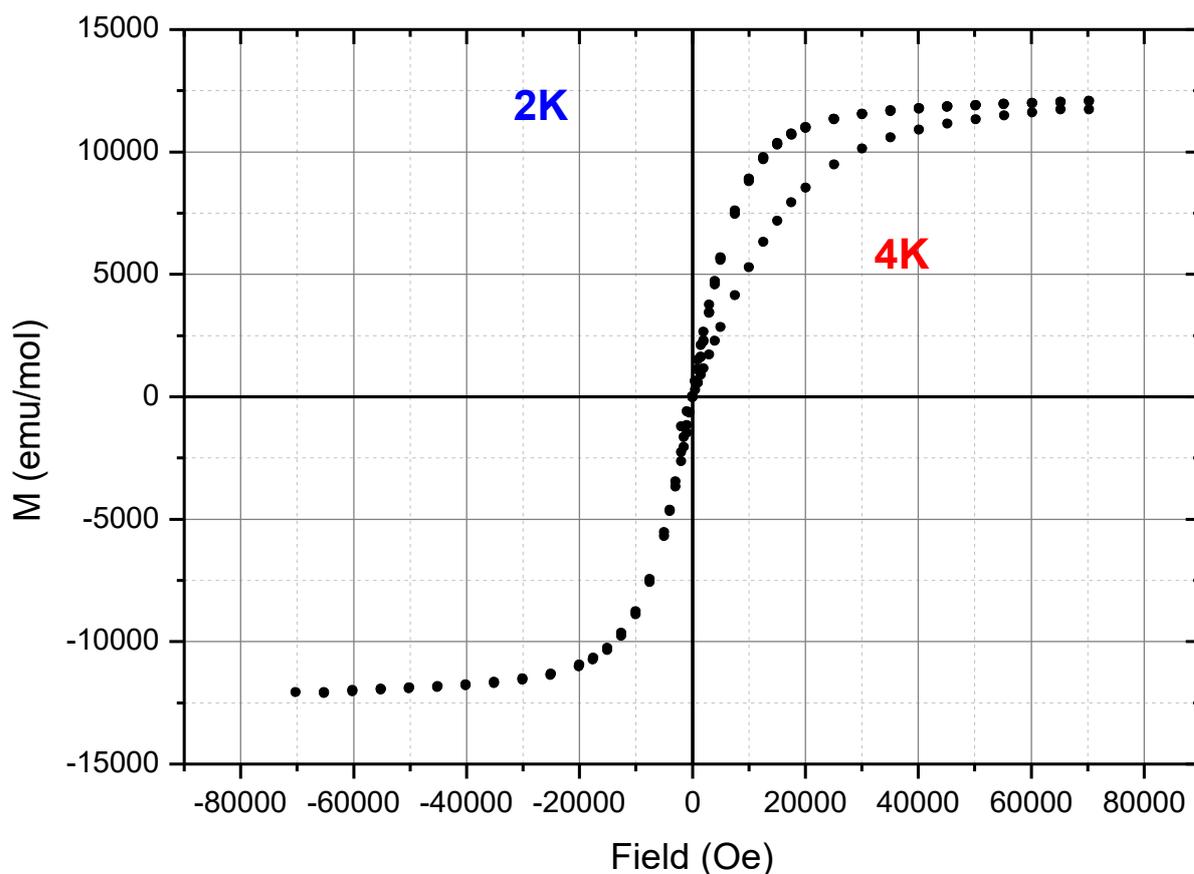


Рис. 74. Кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. Для регистрации указанных данных образец был охлажден до 2 К в нулевом поле, затем поле было последовательно доведено до $H = -7$ Т и затем до $+7$ Т. После этого температура образца была повышена до 4 К и значение напряженности магнитного поля плавно изменено до $H = 0$ Т.

Использование подхода, описанного в Главе 2, позволило независимо оценить величину магнитной анизотропии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. Стоит отметить, что в случае данного комплекса недостаточно учесть только контактный вклад, чтобы полностью описать наблюдаемые экспериментально сдвиги. Для них необходимо учитывать также и псевдоконтактный вклад, приводящий к исключительно большим парамагнитным сдвигам, заметно превышающим таковые для гексахлороклатрохелатов кобальта(II). Так, значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости трис-пиразолоксиматного клатрохелата кобальта(II)

[Co(PzOx)₃(BPh)]Cl **30** при комнатной температуре составило $24.9 \cdot 10^{-32}$ м³, что в два с половиной раза превышает магнитную анизотропию гексахлороклатрохелатов кобальта(II), описанных выше, и в шесть раз – значения, характерные для других высокоспиновых комплексов кобальта.

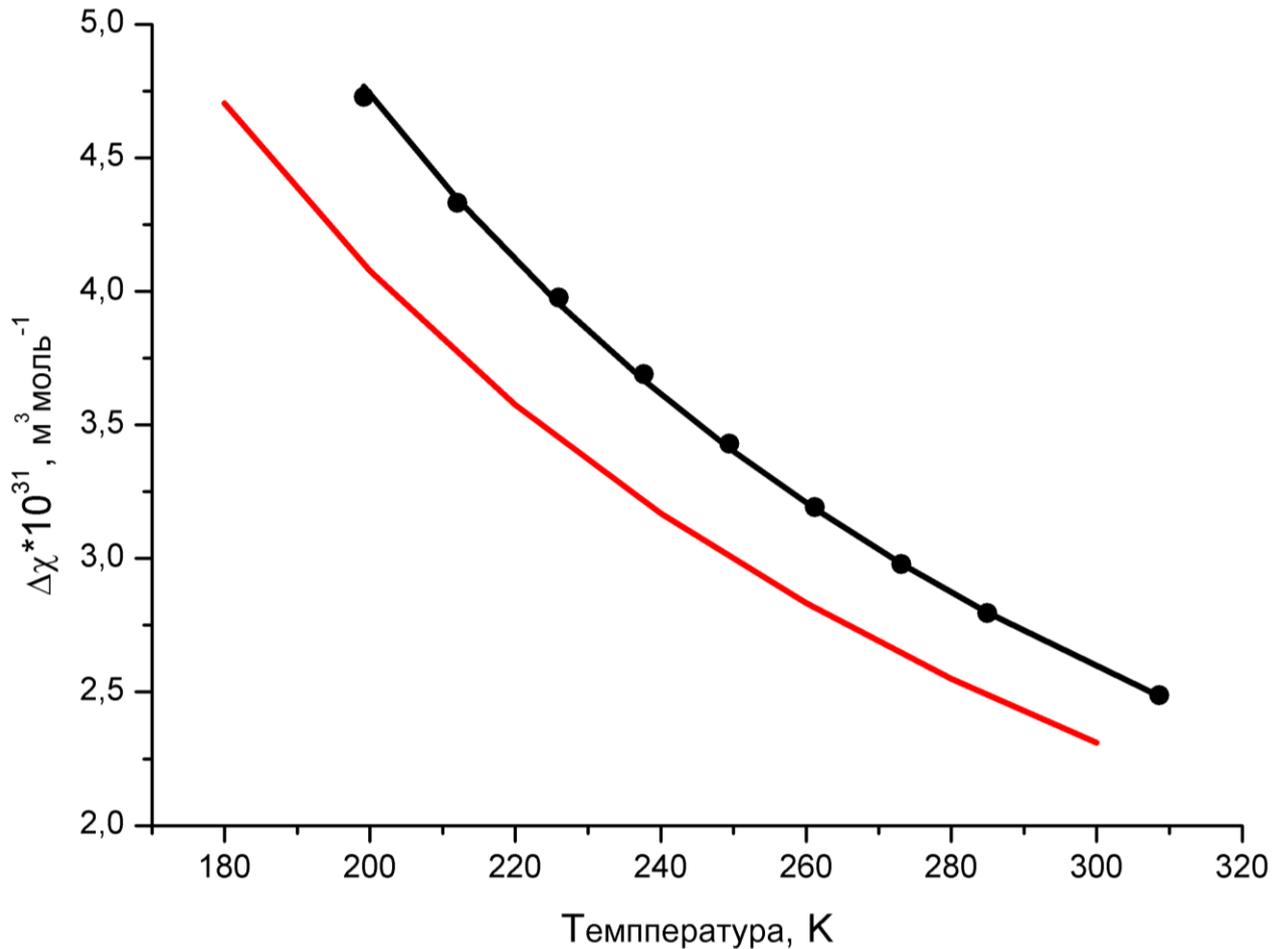


Рис. 75. Температурная зависимость анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ по данным спектроскопии ЯМР для клатрохелата [Co(PzOx)₃(BPh)]Cl **30**, ее аппроксимация (черная линия) с использованием уравнения (34) и сравнение с данными, полученными из квантовохимических *ab initio* расчетов (красная линия).

Аппроксимация температурной зависимости $\Delta\chi_{ax}(T)$ с использованием уравнения (7) показала (Рис. 75), что наблюдаемые для него парамагнитные сдвиги обусловлены гигантской величиной энергии расщепления в нулевом поле $D = -109$ см⁻¹ ($g_{\parallel}=2.9$, $g_{\perp}= 2.2$). Эти значения близки к полученным из данных *dc*-магнитометрии с учетом того, что они относятся к совершенно разным

температурным диапазонами, а также разным фазовым состояниям клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** – раствору в случае ЯМР спектроскопии и мелкокристаллическому порошку в случае магнитометрии.

Таблица 7. Энергии и заселенности (при температуре 300 К) десяти нижних состояний по данным высокоуровневых CASSCF/NEVPT2 расчетов клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**.

Состояния	Энергия, см^{-1}	Заселенность при 300 К
1a	0	3.65E-01
1b	0	3.65E-01
2a	220.6578	1.27E-01
2b	220.6578	1.27E-01
3a	840.5641	6.48E-03
3b	840.5641	6.48E-03
4a	1131.7264	1.60E-03
4b	1131.7264	1.60E-03
5a	6883.6942	1.68E-15
5b	6883.6942	1.68E-15

Хотя результаты двух этих методов хорошо согласуются друг с другом, их интерпретация основана на простом спиновом гамильтониане (42), что может быть неприемлемым для системы с почти вырожденными орбиталями и, следовательно, значительным спин-орбитальным взаимодействием [249; 250]. Например, в изоэлектронном комплексе железа(I) [246] основное состояние ^4E расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на четыре дублета с квантовыми числами $M_J = \pm \frac{7}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Такое описание, которое также применимо для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, сильно отличается от предоставляемого вышеупомянутым спин-гамильтонианом. Для выяснения происхождения его большой магнитной

анизотропии были проведены высокоуровневые квантовохимические *ab initio* расчеты в рамках теории CASSCF с активным пространством, включавшим в себя пять молекулярных орбиталей, занятых семью электронами (CAS(7,5)) (детали расчета приведены в Главе 7). Полученное в результате значение энергии расщепления в нулевом поле ($D = -110 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0.004$) близко к экспериментальному.

Расчет энергии молекулярных орбиталей комплекса также позволяет рассчитать величины основных компонентов тензора магнитной восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} при различных температурах. Магнитная восприимчивость является частной производной намагниченности M по индукции магнитного поля B (выражение (43)), а намагниченность, в свою очередь, может быть получена как частная производная приобретаемой в магнитном поле энергии E по значению индукции магнитного поля, взятой с обратным знаком:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (43)$$

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} \quad (44)$$

Молярная намагниченность — это сумма намагниченностей каждого состояния, взвешенных с учетом весовых коэффициентов, определяемых заселенностью этого состояния в соответствии с распределением Больцмана:

$$M_a = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\partial E_i}{\partial B_a} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\mu_B \sum_{i=1}^N e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{kT}{\mu_B} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_a} \quad (45)$$

где Z — статистическая сумма по состояниям, равная $Z = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{E_i}{kT}}$, $a = x, y, z$.

Элемент χ -тензора в соответствии с выражениями (44) и (45) будет равен:

$$\chi_{ab} = \frac{\partial M_a}{\partial B_b} = \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_a \partial B_b} \quad (46)$$

Расчет энергии орбиталей $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** проводили при разных значениях напряженности внешнего магнитного поля от 0 до 7 Т, что с использованием уравнений (43) – 46) позволило вычислить значения χ_{\parallel} и χ_{\perp} при

различных температурах [251], а также величины изотропной магнитной восприимчивости χ_{iso} и аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\parallel}$ (выражение (31)) и сравнить эти данные с экспериментальными (см. Рис. 72 и Рис. 75). Близкое сходство экспериментальных и рассчитанных температурных зависимостей $\Delta\chi_{ax}$ и χ_{iso} свидетельствует о высокой точности CASSCF расчета.

В соответствии с полученными расчетными данными, как и ожидалось спин-орбитальное взаимодействие в системе с практически вырожденным основным состоянием приводит к его расщеплению на четыре дублета (Таблица 7). При этом разница энергий между основным и первым возбужденным состоянием составляет 220 см^{-1} , что заметно меньше расщепления, ожидаемого для орбитально-вырожденного состояния $\frac{2}{3}\zeta = 344 \text{ см}^{-1}$ (где ζ - эффективная константа спин-орбитального взаимодействия, равная 516 см^{-1} для свободного иона кобальта(II) [13]). Указанное различие свидетельствует о частичном гашении орбитального магнитного момента кристаллическим полем, по всей видимости, за счет отклонения от симметрии D_3 вследствие небольшого Ян-Теллеровского искажения [252]. Таким образом, хотя гигантская магнитная анизотропия, наблюдаемая для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, связана с существованием почти вырожденного основного состояния, простой спиновый гамильтониан (42) позволяет адекватно описать магнитные свойства указанного комплекса. Поскольку второй возбужденный дублет лежит выше по энергии на 840 см^{-1} , чем основное состояние, его заселенность составляет менее 1% даже при комнатной температуре. Соответственно, данные квантовохимических расчетов подтверждают предположение об очень большой магнитной анизотропии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, сделанное на основе данных *dc*-магнитометрии и спектроскопии ЯМР. Использование уравнения (4) позволяет предсказать, что тригонально-призматический комплекс **30** будет вести себя как МММ с очень большим значением барьера перемагничивания (2D) не менее 164 см^{-1} .

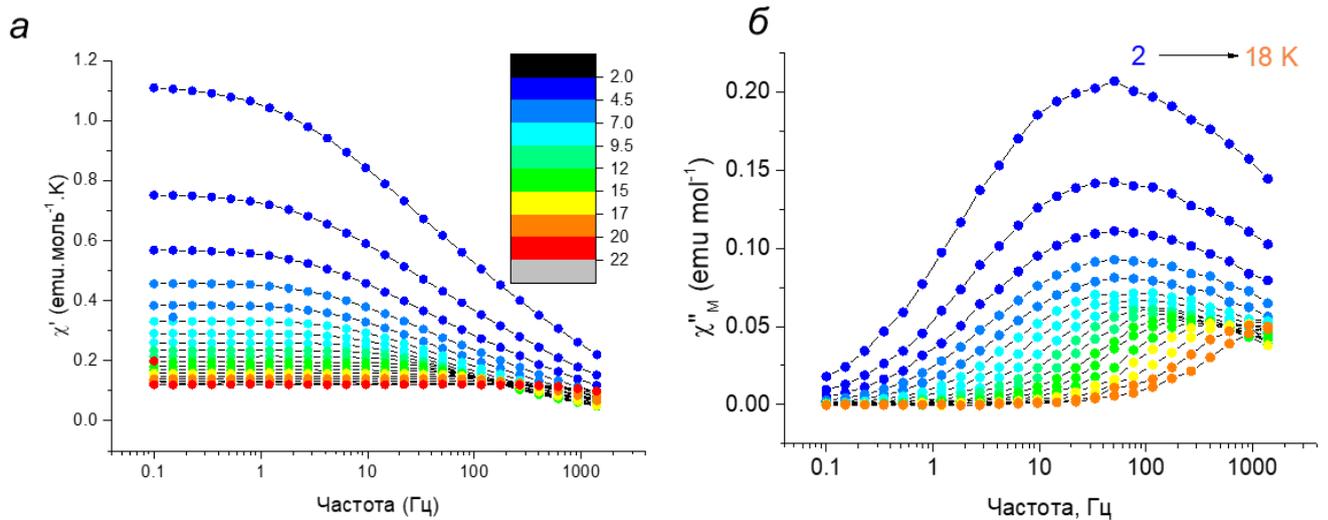


Рис. 76. Частотные и температурные зависимости синфазной (а) и несинфазной (б) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в нулевом внешнем магнитном поле и в приложенном поле 1.5 кЭ.

Основным методом исследования спиновой динамики МММ является *ac*-магнитометрия, представляющая собой измерение магнитной восприимчивости кристаллического образца в переменном магнитном поле. Отличная от нуля мнимая компонента молярной магнитной восприимчивости χ''_M свидетельствует о медленной магнитной релаксации, и ее наличие является одним из признаков МММ. Для комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в графике зависимости χ''_M от частоты изменения внешнего поля наблюдается максимум при 50 Гц (при 2 К), позиция которого постоянна в диапазоне температур от 2 до 5 К, но смещается в область высоких частот при дальнейшем увеличении температуры (Рис. 76). Такое поведение является характерным проявлением доминирования квантового туннелирования намагниченности (КТН), т.е. безбарьерного перехода между состояниями $+m_s \leftrightarrow -m_s$, над остальными механизмами магнитной релаксации при низких температурах. Несмотря на то, что КТН не должно наблюдаться для комплексов с нечетным числом неспаренных электронов и строго аксиальной геометрией, даже небольшие отклонения последней от симметрии C_3 (в дополнение к обменным [253] или диполь-дипольным [11] взаимодействиям) могут привести к активации этого механизма.

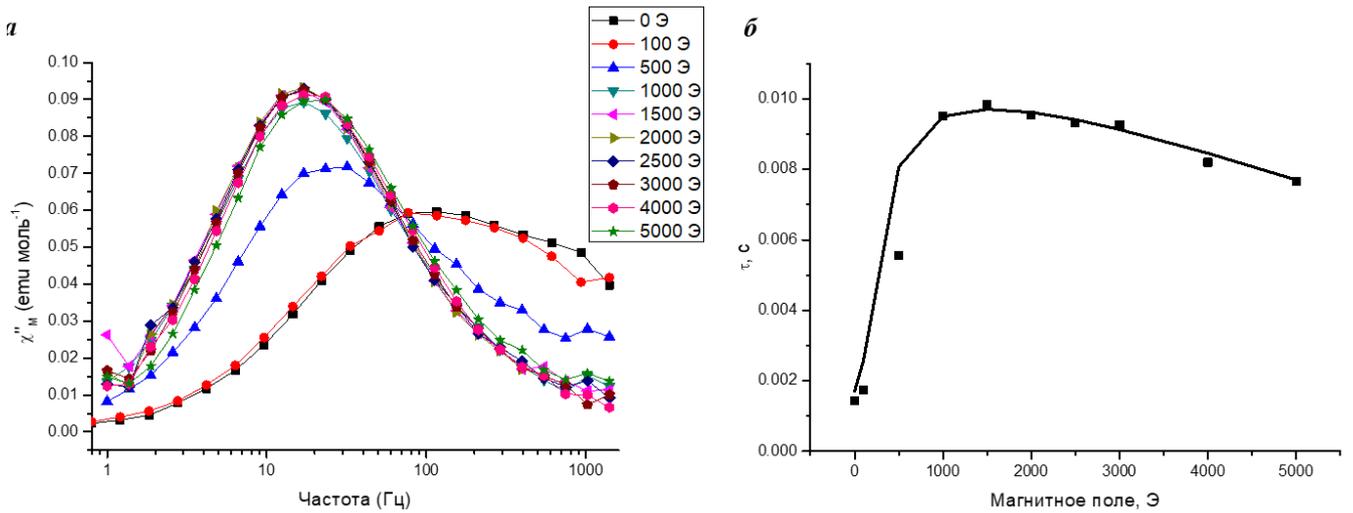


Рис. 77. Частотные зависимости несинфазной компоненты магнитной восприимчивости χ''_M (а) и времена магнитной релаксации (б) для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** при 10 К в зависимости от индукции внешнего магнитного поля.

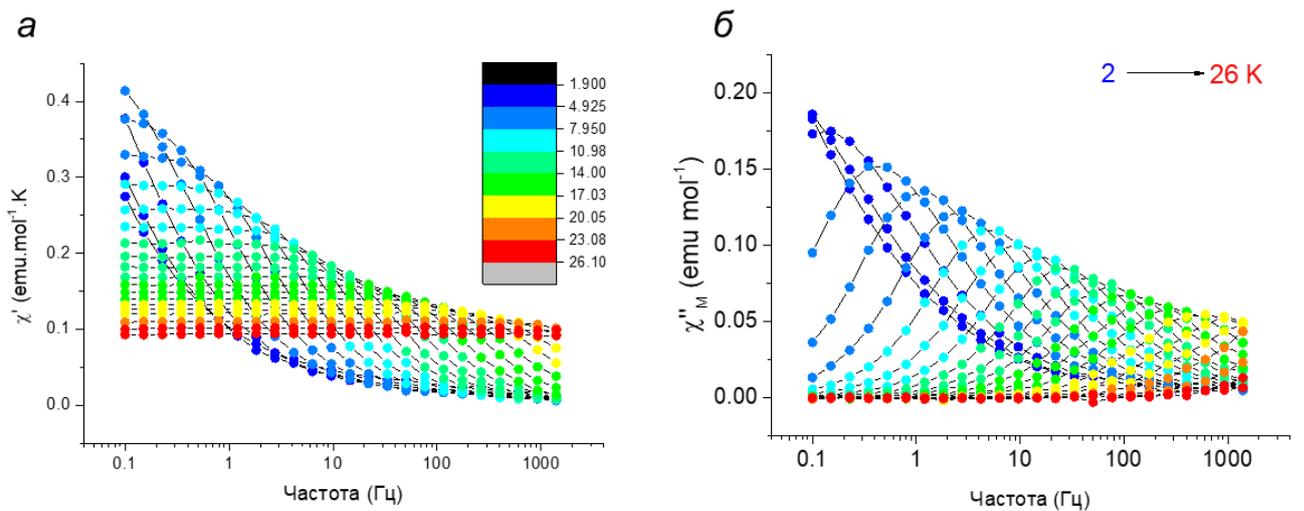


Рис. 78. Частотные и температурные зависимости синфазной (а) и несинфазной (б) компоненты магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в приложенном магнитном поле в 1.5 кЭ.

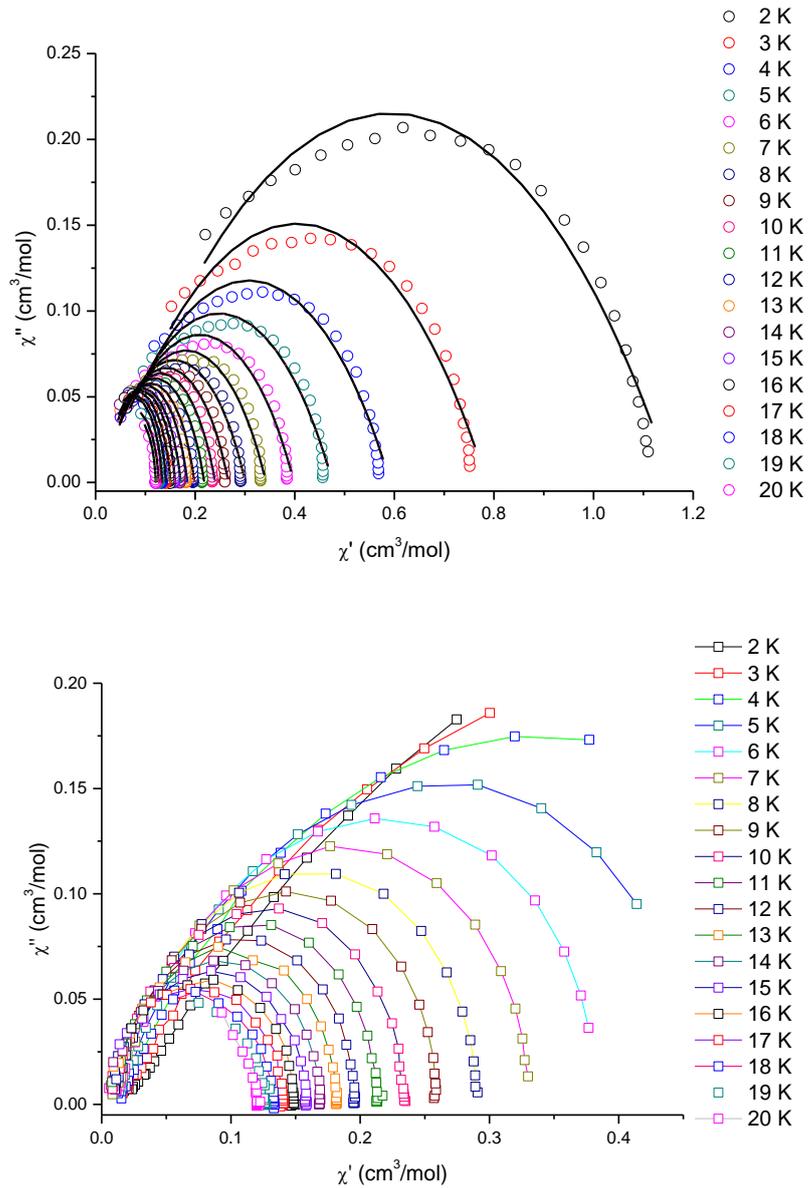


Рис. 79. Температурно-зависимые диаграммы Аргана, полученные на основе данных *ac*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в нулевом внешнем поле (вверху) и в магнитном поле 1.5 кЭ (внизу).

Приложение внешнего магнитного поля при постоянной температуре привело к смещению вышеуказанного максимума в область более низких частот (Рис. 77), причем максимальный сдвиг наблюдался в случае поля 1.5 кЭ. Явная температурная зависимость положения этого максимума (Рис. 78) даже при самых низких температурах свидетельствует об ожидаемом уменьшении вклада КТН.

Значения χ' и χ'' напрямую связаны со временем релаксации намагниченности τ . Построение диаграмм Аргана [78] (Рис. 79), т.е. зависимостей несинфазной магнитной восприимчивости от синфазной, и их аппроксимация в соответствии с моделью Дебая (выражения (22) и (23)) позволила определить зависимость времени релаксации τ от температуры как в нулевом поле, так и в приложенном внешнем магнитном поле (**Таблица 8**).

Поскольку термически-активируемый процесс Орбаха вызывает экспоненциальную температурную зависимость τ , его доминирующий вклад в спиновую динамику приводит к линейным зависимостям в координатах $\ln(\tau) - T^{-1}$ в соответствии с уравнением (5). Однако оба графика в аррениусовских координатах (Рис. 80) нелинейны в области наибольших температур, где ожидается проявление Орбаховской релаксации. Если предположить, что линейность сохраняется в интервале температур 15 – 18 К, то значения эффективного барьера перемагничивания U_{eff} в нулевом поле и в поле 1.5 кЭ, определенные из угла наклона касательной, составляют 71 и 101 см⁻¹ соответственно, что, безусловно, является очень большим значением для МММ на основе иона кобальта(II). Тем не менее, эти значения противоречат приведенным выше оценкам D , так как в этом диапазоне энергий не ожидается существования промежуточных возбужденных состояний.

В связи с тем, что вид диаграмм Аргана указывал на сосуществование нескольких механизмов релаксации, температурная зависимость времени релаксации была нами смоделирована с учетом вкладов от прямого, Рамановского, Орбаховского релаксационных процессов и КТН с использованием уравнения:

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1+B_2H^2} + AH^2T + CT^n + \tau_0^{-1}\exp(-U/kT) \quad (47)$$

Первый член этого уравнения описывает вклад КТН, при котором безбарьерный переход $+M_s \leftrightarrow -M_s$ происходит из-за смешивания вырожденных по энергии уровней $\pm M_s$. Вырождение уровней можно снять наложением небольшого постоянного внешнего магнитного поля H , при этом вклад туннелирования резко упадет из-за его обратной квадратичной зависимости от H . При более высоких полях релаксация может ускоряться за счет прямого релаксационного процесса между

невырожденными уровнями $\pm m_s$ (второй член в выражении (47)). Рамановский и Орбаховский двухквантовые механизмы релаксации описываются третьим и четвертый членами выражения (47) соответственно.

Таблица 8. Параметры, использованные для приближения данных *ac*-магнитометрии в нулевом поле и во внешнем магнитном поле 1.5 кЭ для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

T(K)	Нулевое поле		Поле 1.5 кЭ	
	α	$\tau(\text{с})$	α	$\tau(\text{с})$
2	0.539	0.002864	-	-
3	0.515	0.002548	-	-
4	0.493	0.002373	0.380	1.260570
5	0.463	0.002182	0.292	0.330090
6	0.437	0.001994	0.221	0.120610
7	0.403	0.001783	0.181	0.054390
8	0.368	0.001568	0.155	0.027700
9	0.332	0.001319	0.145	0.015230
10	0.289	0.001146	0.132	0.008890
11	0.251	0.000954	0.123	0.005490
12	0.220	0.000773	0.120	0.003400
13	0.193	0.000605	0.121	0.002190
14	0.168	0.000462	0.121	0.001360
15	0.135	0.000365	0.126	0.000847
16	0.120	0.000250	0.135	0.000490
17	0.092	0.000183	0.145	0.000271
18	0.073	0.000114	0.106	0.000170
19	0.076	0.000084	-	-
20	0.051	0.000065	-	-

Параметры A , B_1 и B_2 , описывающие вероятность прямого процесса и КТН, были определены из зависимости данных *ас*-магнитометрии от магнитного поля при 10 К (Рис. 77), поскольку при этих условиях двухквантовые Рамановский и Орбаховский процессы вносят только очень небольшие вклады. Стоит отметить, что положение максимума (Рис. 75, вставка) при магнитных полях выше 1.5 кЭ практически не зависит от напряженности магнитного поля, что свидетельствует об очень малом вкладе механизма прямой релаксации в отличие от многих МММ на основе иона железа(II) [247].

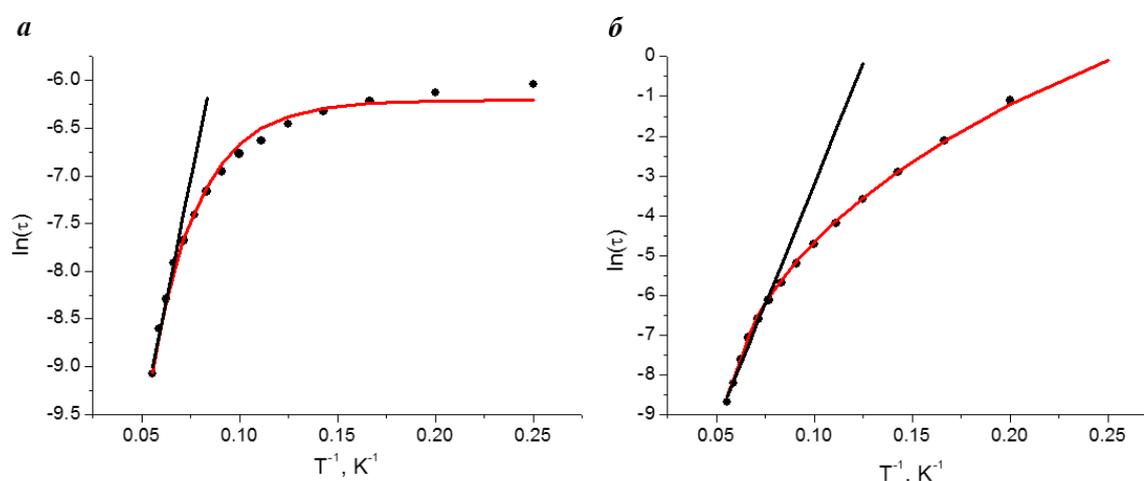


Рис. 80. Зависимость натурального логарифма времени магнитной релаксации τ клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** от обратной температуры в нулевом поле (а) и после приложения внешнего магнитного поля в 1.5 кЭ (б). Черные линии соответствуют приближению высокотемпературной области (15 – 18 К) выражением (5), красные линии – приближению с использованием выражения (47) и значения Орбаховского барьера в 152 см^{-1} .

Чтобы избежать перепараметризации, величину барьера Орбаховской релаксации U считали идентичной в нулевом поле и во внешнем магнитном поле при 1.5 кЭ, а переменную n , относящуюся к Рамановскому процессу, считали не зависящей от поля. С учетом того, что при наличии других механизмов релаксации время τ_0 может иметь разные значения при различных магнитных полях, только пять параметров (U , а также по два набора C и τ_0) необходимы для одновременного описания данных *ас*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**.

Наилучшие полученные значения не зависели от начальных значений, использовавшихся для оптимизации, и соответствовали $n = 5$ и $U = 152 \text{ см}^{-1}$. Последняя величина практически совпадает с экспериментальным значением $|2D| = 164 \text{ см}^{-1}$. Хотя параметр n , характеризующий температурную зависимость эффективности Рамановского механизма магнитной релаксации, обычно принимают равным девяти для крамерсовых ионов [13], при учете вклада оптических фононов могут получаться и более низкие значения [45; 254; 255].

Таблица 9. Параметры, используемые для анализа температурной зависимости времени магнитной релаксации (Рис. 81) с использованием выражений (5) и (47). Параметрам A , B_1 и B_2 приписывали значения, полученные из данных ac -магнитометрии в зависимости от магнитного поля при 10 К.

	Нулевое поле		Магнитное поле 1500 Э	
	Выр. (5)	Выр. 47)	Выр. (5)	Выр. 47)
$A, \text{с}^{-1}\text{кЭ}^{-2}\text{К}^{-1}$	—	0.13	—	0.13
$B_1, \text{с}^{-1}$	—	490.7	—	490.7
$B_2, \text{кЭ}^{-2}$	—	70	—	70
$C, \text{с}^{-1}\text{К}^{-5}$	—	0.002969	—	0.001017
$\tau_0, \text{с}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$2.07 \cdot 10^{-9}$	$5.1 \cdot 10^{-8}$	$1.25 \cdot 10^{-9}$
$U, \text{см}^{-1}$	71	152	101	152

Относительные вклады механизмов релаксации сильно различаются в нулевом поле и при приложении внешнего магнитного поля (Рис. 81). Так, наблюдаемое только в нулевом поле КТН доминирует при низких температурах, а Рамановский и Орбаховский процессы – при промежуточных. Особо стоит отметить неожиданно высокий вклад Рамановского механизма в спиновую динамику системы, приводящий в поле 1.5 кЭ к понижению барьера перемагничивания с 152 до 101 см^{-1} . Таким образом, даже в тех случаях, когда вклад КТН отсутствует, очень большая энергия расщепления в нулевом поле не обязательно означает большой барьер перемагничивания.

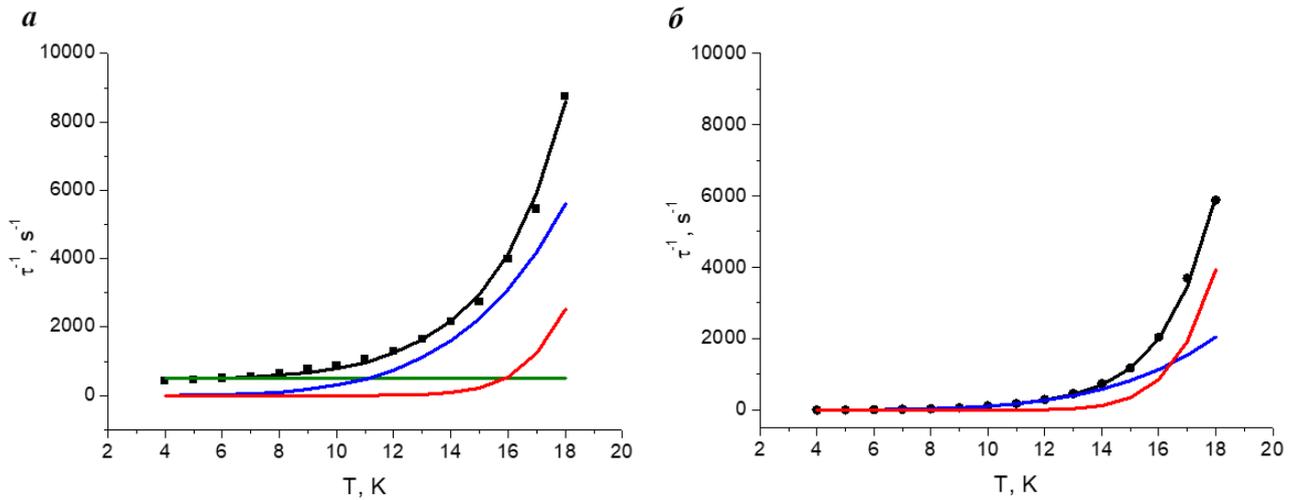


Рис. 81. Температурная зависимость обратного времени магнитной релаксации $1/\tau$ в нулевом поле (а) и в приложенном магнитном поле в 1.5 кЭ (б) для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. Черные линии получены приближением экспериментальных данных с использованием уравнения (47) (Таблица 9); цветные линии соответствуют относительным вкладам возможных механизмов релаксации: прямому механизму и КТН (зеленая), Орбаховскому (красная) и Рамановскому (синяя) процессам.

Стоит отметить, что физико-химические причины возникновения гигантской магнитной анизотропии клатрохелата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** полностью соответствуют предложенным ранее для комплекса железа(I) [246], долгое время являвшегося самым лучшим МММ на основе ионов переходных металлов. Однако тригональная призматическая геометрия, обеспечиваемая макроциклическим лигандом, позволяет получить значительно более устойчивое соединение, что, в частности, делает клатрохелаты более пригодными для возможной функционализации. Введение заместителей различной природы в хелатирующие фрагменты может привести к желаемым изменениям в силе поля лиганда и в общей жесткости комплекса, что позволяет еще сильнее повысить магнитную анизотропию при понижении вероятности нежелательных путей магнитной релаксации.

Весь набор теоретических и экспериментальных данных для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** свидетельствует о том, что он ведет себя как МММ с чрезвычайно большим барьером перемагничивания [194]. Полученные результаты

также подчеркивают предположение о том [247], что даже в отсутствие КТН очень большая отрицательная величина энергии расщепления в нулевом поле не обязательно приводит к наблюдению большого барьера перемагничивания, поскольку мультифононный Рамановский процесс может быть более эффективным в отсутствие высокоэнергетических фононов. Поэтому любая будущая оптимизация свойств клеточных комплексов кобальта(II) (или других МММ с собственной большой магнитной анизотропией) должна решить этот важный вопрос. Это однозначно показывает, что направленный дизайн тригонально-призматических комплексов, содержащих ион кобальта(II) с конфигурацией d^7 , позволяет добиться рекордных значений анизотропии тензора магнитной восприимчивости и энергии расщепления в нулевом поле, которые являются ключевыми характеристиками мономолекулярных магнитов. К сожалению, побочные механизмы релаксации намагниченности все же снижают величину барьера перемагничивания, что, безусловно, является важным фактором на пути практического применения таких комплексов в качестве МММ.

6.2. Магнитные свойства трис-пиразолоксиматных *n*-гексадецильных клатрохелатов

Трис-пиразолоксиматные *n*-гексадецилзамещенные клатрохелаты кобальта(II), никеля(II) и марганца(II) (Схема 5) отличаются от уже описанных в этой главе комплексов **30** – **33** только природой заместителя в апикальном положении. Подобная апикальная функционализация, которая, на первый взгляд, слабо затрагивает электронную структуру МММ, также может оказывать влияние на спиновую динамику, поскольку конформационная подвижность гибкоцепочечного алифатического *n*-гексадецильного фрагмента может привести к существованию разных кристаллических фаз, для которых и измеряют магнитные свойства методами магнитометрии.

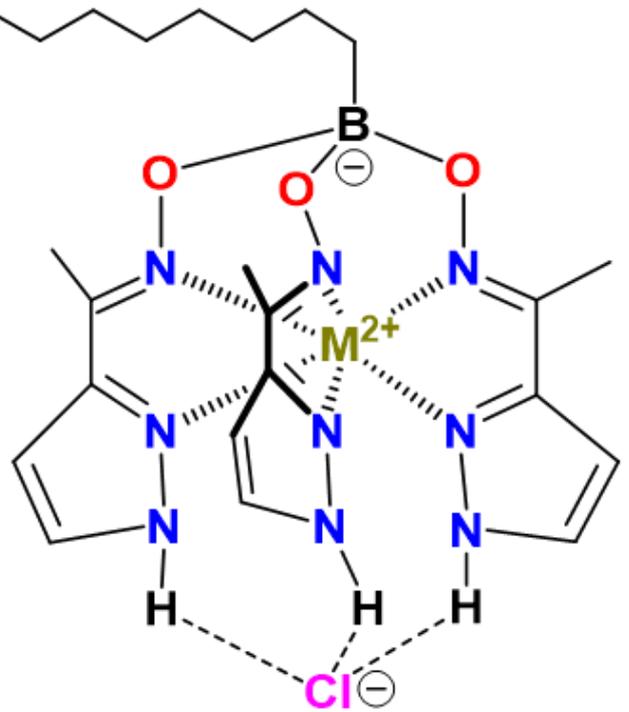
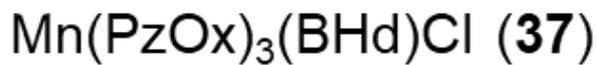
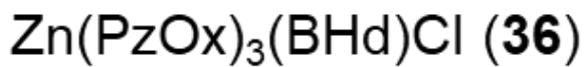
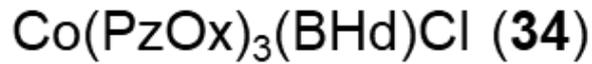


Схема 5. Трис-пиразолоксиматные *n*-гексадецилзамещенные клатрохелаты кобальта(II), железа(II), цинка(II) и марганца(II).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости порошкообразных образцов трис-пиразолоксиматных *n*-гексадецилзамещенных псевдоклатрохелатов марганца(II) и железа(II) в постоянном магнитом поле такова, что в диапазоне 50–300 К величины χT принимают значения 4.31 и 2.97 см³ моль⁻¹ К соответственно. Последние близки к теоретическим чисто-спиновым значениям (4.38 и 3.00 см³ моль⁻¹ К для $S = 5/2$ и 2 соответственно), что говорит о незначительном вкладе спин-орбитального взаимодействия (Рис. 82). В то же время, для комплекса кобальта(II) величины χT до 3.12 см³ моль⁻¹ К (см. далее) сильно отличались от чисто-спиновых значений (1.88 см³ моль⁻¹ К для $S = 3/2$), указывая на большую магнитную анизотропию данного комплекса.

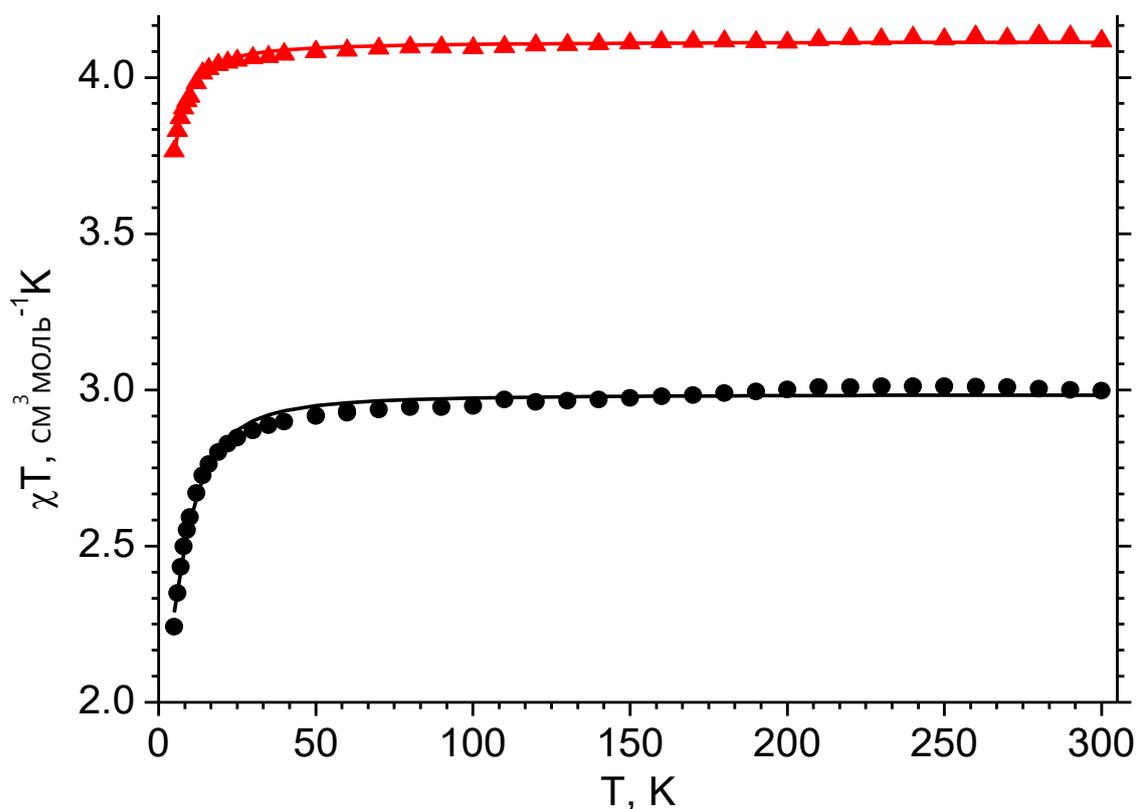


Рис. 82. Температурные зависимости магнитной восприимчивости мелкокристаллических образцов клатрохелатов железа(II) (**35**, ●) и марганца(II) (**37**, ▲).

На качественном уровне спектры ЯМР полученных и фенилборатных комплексов **30** – **33** практически не различались [256]. Для комплекса железа(II) $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **35** большие парамагнитные сдвиги наблюдались только для сигналов ядер реберных фрагментов, в то время как сигналы ядер апикальных *n*-гексадецильных заместителей перекрывались как в спектрах ^1H (Рис. 83), так и в спектрах ^{13}C (Рис. 84), что соответствует преобладанию контактного вклада над псевдоконтактным. В случае комплекса марганца(II) $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **37** гашение орбитального момента, обусловленное высокоспиновой электронной конфигурацией иона d^5 , привело к практически полному отсутствию псевдоконтактного вклада, поэтому наблюдаемые сдвиги (Рис. 85) имели только контактную природу.

В спектре ^1H ЯМР (Рис. 86) *n*-гексадецилборатного трис-пиразолоксимата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ **34** протоны апикального гексадецильного заместителя демонстрировали значительные парамагнитные сдвиги псевдоконтактной природы (Рис. 87). Аналогично описанному в Главе 5 комплексу $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VHd})_2$ **27**, конформационно-гибкий апикальный заместитель в комплексе $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ **34** приводит к частичному усреднению парамагнитных сдвигов в шкале времени ЯМР, поэтому количественную интерпретацию данных ЯМР проводили с использованием формализма из Главы 5 (выражение (40)). Даже на качественном уровне можно отметить значительное увеличение величин парамагнитных сдвигов апикальных заместителей (Рис. 88) в пиразолоксимате **34** по сравнению с гексахлороклатрохелатом $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VHd})_2$ **27**.

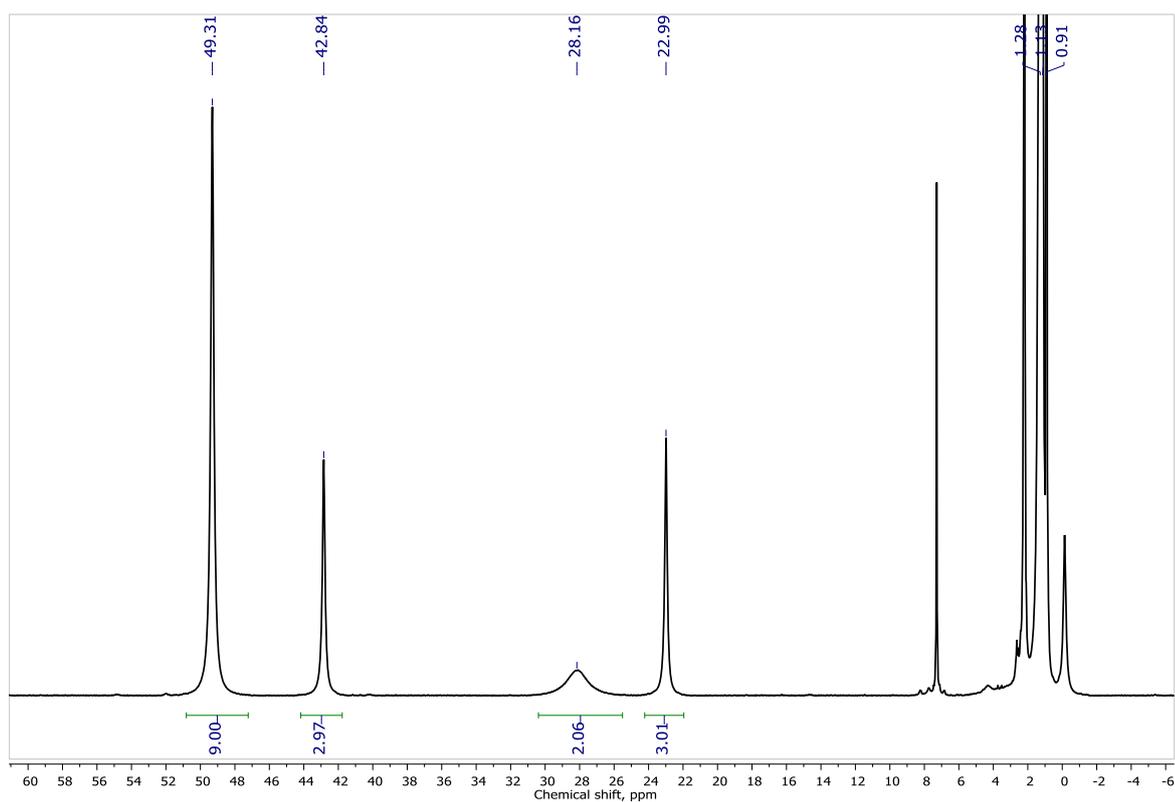


Рис. 83. Спектр ЯМР ^1H пиразолоксимата железа $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ **35**, CD_2Cl_2 , 600 МГц)

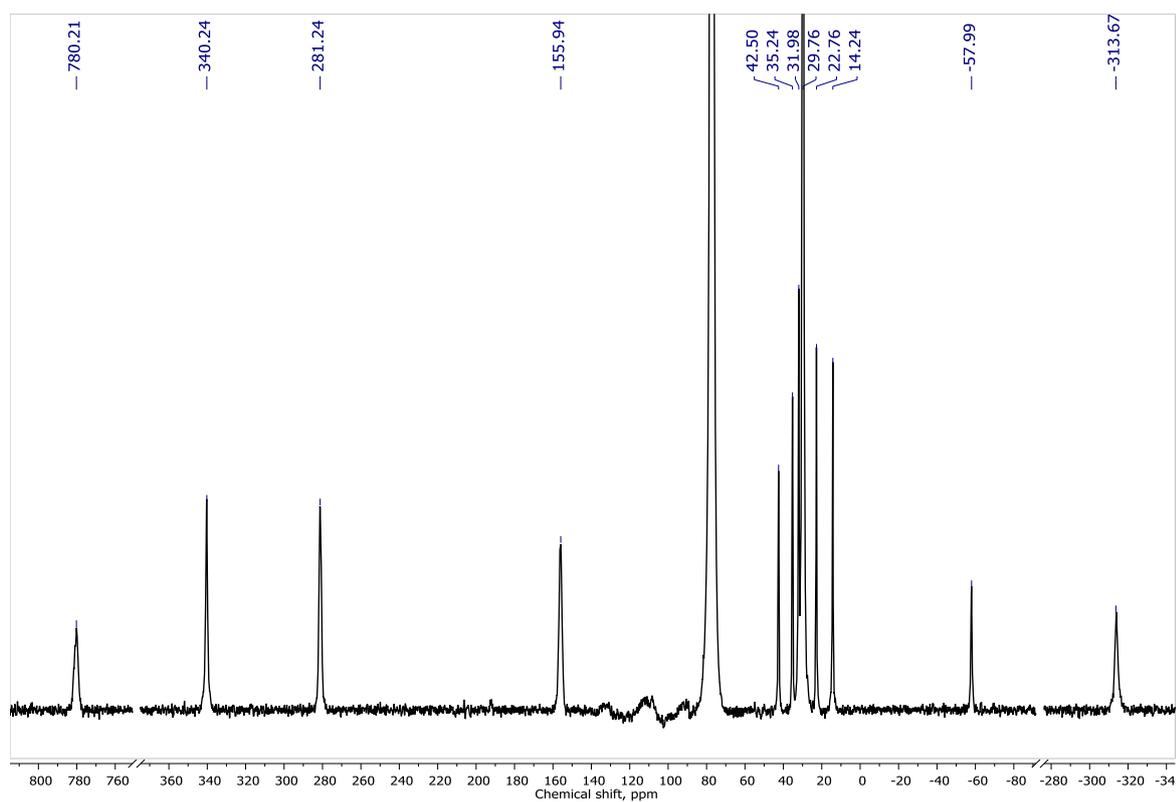


Рис. 84. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР пиразолоксимата железа $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$ **35**, CD_2Cl_2 , 600 МГц)

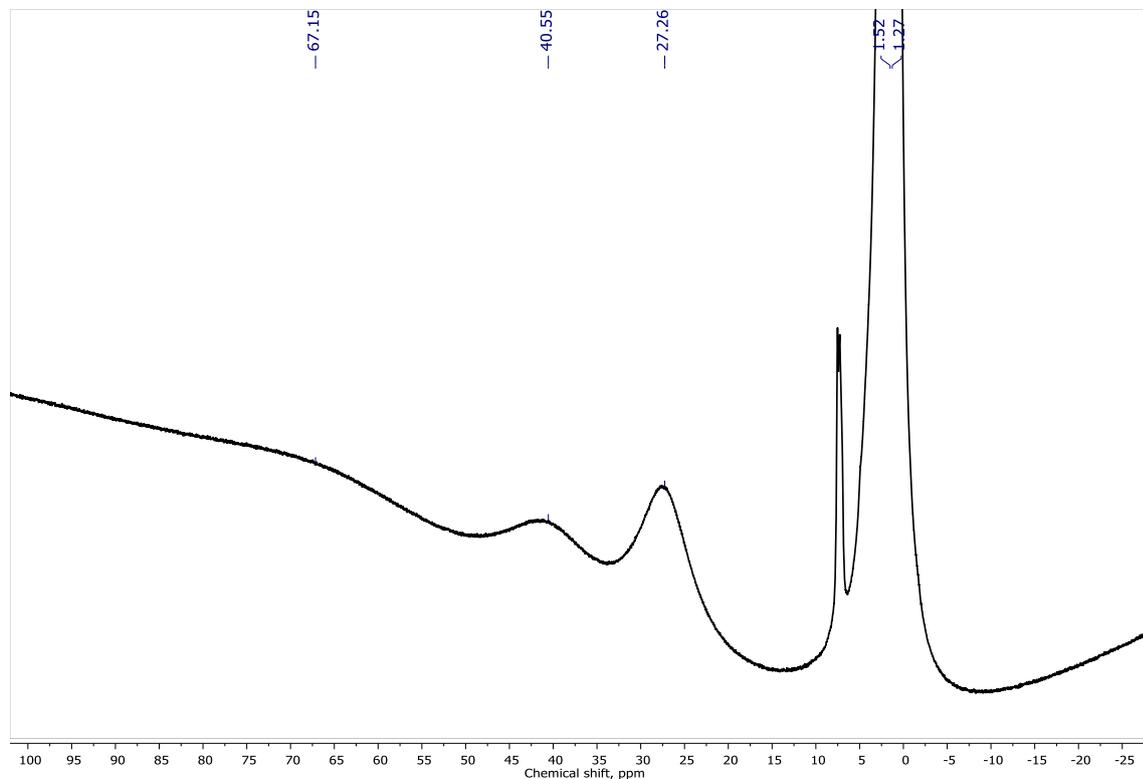


Рис. 85. Спектр ЯМР ^1H пиразолоксимата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$ **37**, CD_2Cl_2 , 600 МГц)

По данным парамагнитного ЯМР аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости для комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$ **34** составила $26.9 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ при комнатной температуре, что на настоящий момент является рекордным значением для комплексов переходных металлов. Такое гигантское значение $\Delta\chi_{\text{ax}}$ связано с большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле D , которая в случае этого комплекса достигает -87 см^{-1} (Рис. 90). Указанное значение получено путем анализа температурной зависимости спектров ЯМР ^1H (Рис. 91) в при помощи подхода, описанного в Главе 2 (Рис. 89).

Большая отрицательная величина D , приводящая к основному состоянию с $M_S = \pm \frac{3}{2}$ с запрещенными переходами внутри основного Крамерсова дублета, также подтверждается отсутствием сигналов ЭПР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$ **34** в X- и Q-диапазонах.

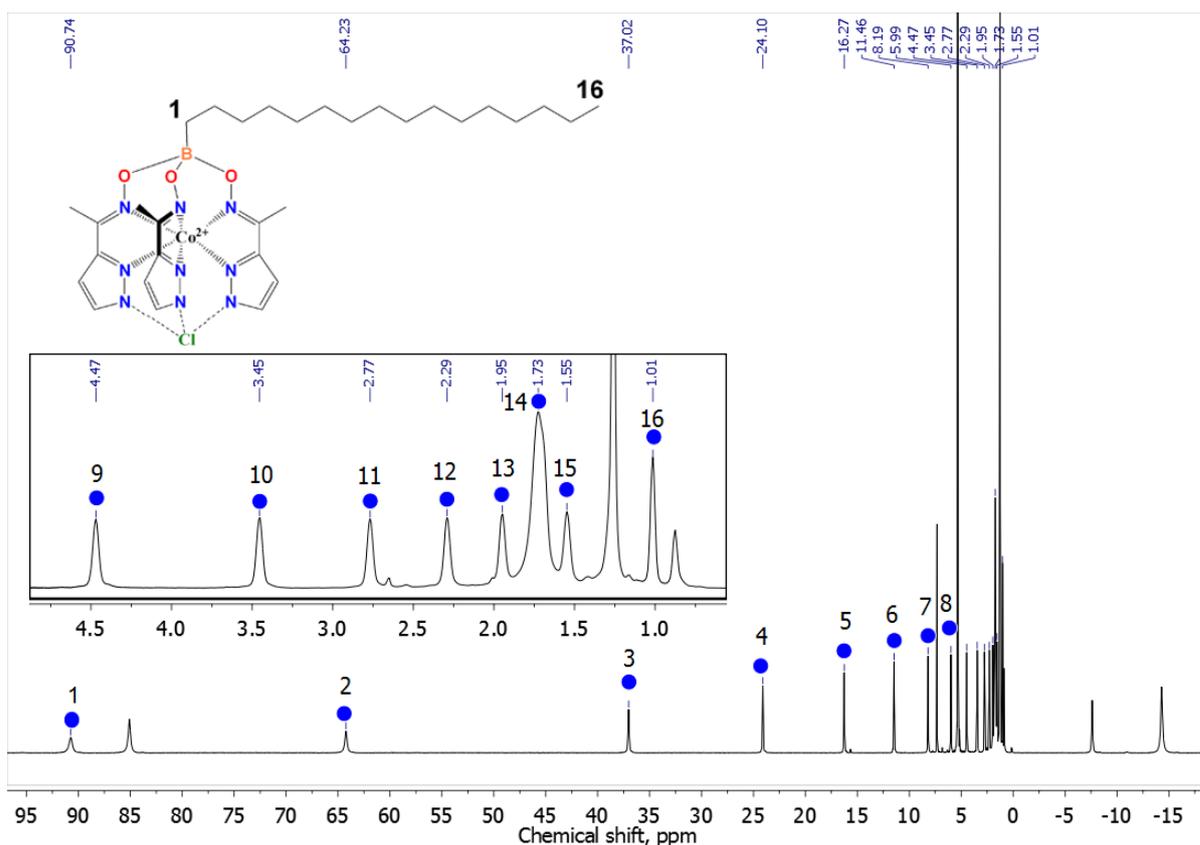


Рис. 86. Спектр ^1H ЯМР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{Vhd})]\text{Cl}$ **34** и его соотнесение.

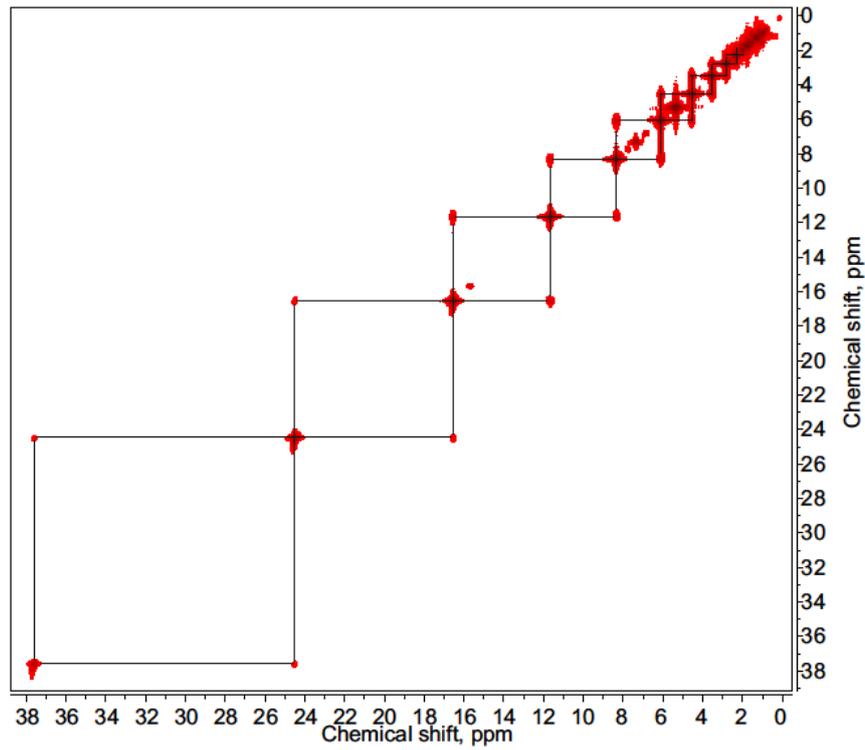


Рис. 87. Двумерный спектр ^1H - ^1H COSY ЯМР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34**.

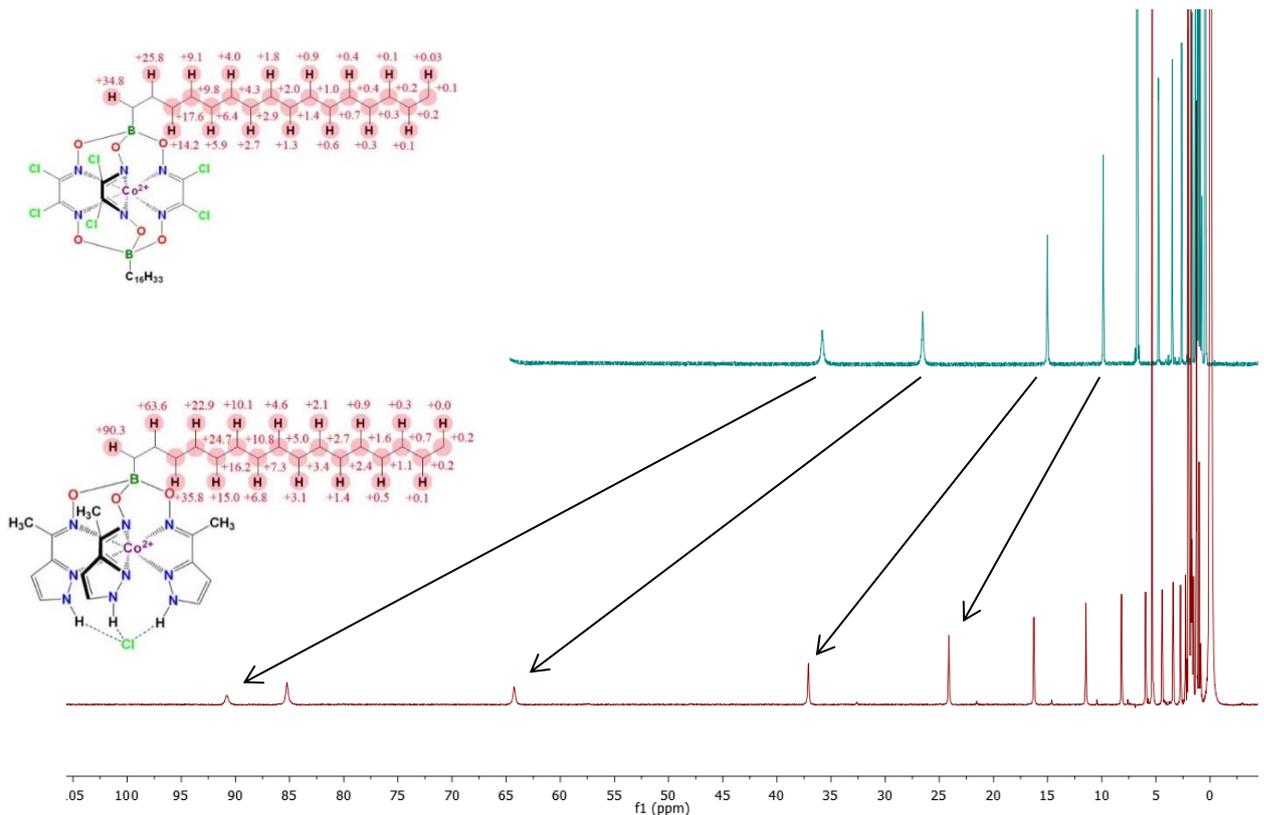


Рис. 88. Сравнение спектров ЯМР ^1H гексахлороклатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$ **27** (вверху) и трис-пиразолоксимата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34** (внизу).

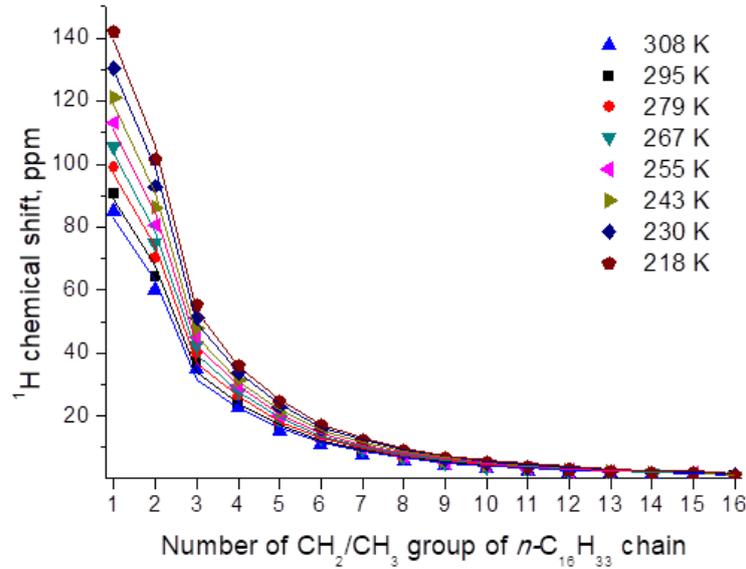


Рис. 89. Сравнение экспериментальных значений химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР ^1H трис-пиразолоксимата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ **34** при различных температурах с результатами их приближения выражением (40) (сплошные линии).

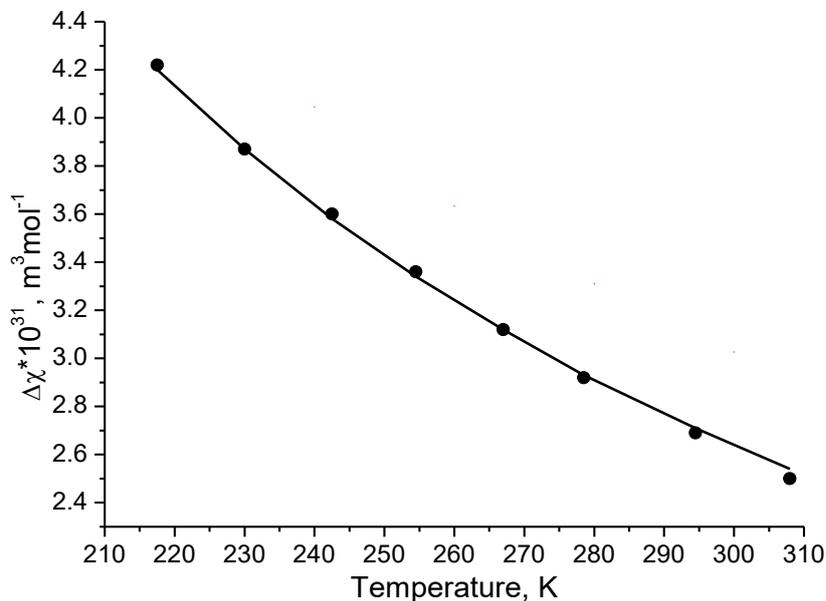


Рис. 90. Температурная зависимость анизотропии магнитной восприимчивости пиразолоксимата кобальта(II) $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})\text{Cl}$ **34**, полученная из данных ЯМР с использованием модели конформационной динамики и уравнения (34) (черная сплошная линия): $g_{\perp} = 2.16$, $g_{\parallel} = 3.00$ и $D = -87 \text{ cm}^{-1}$.

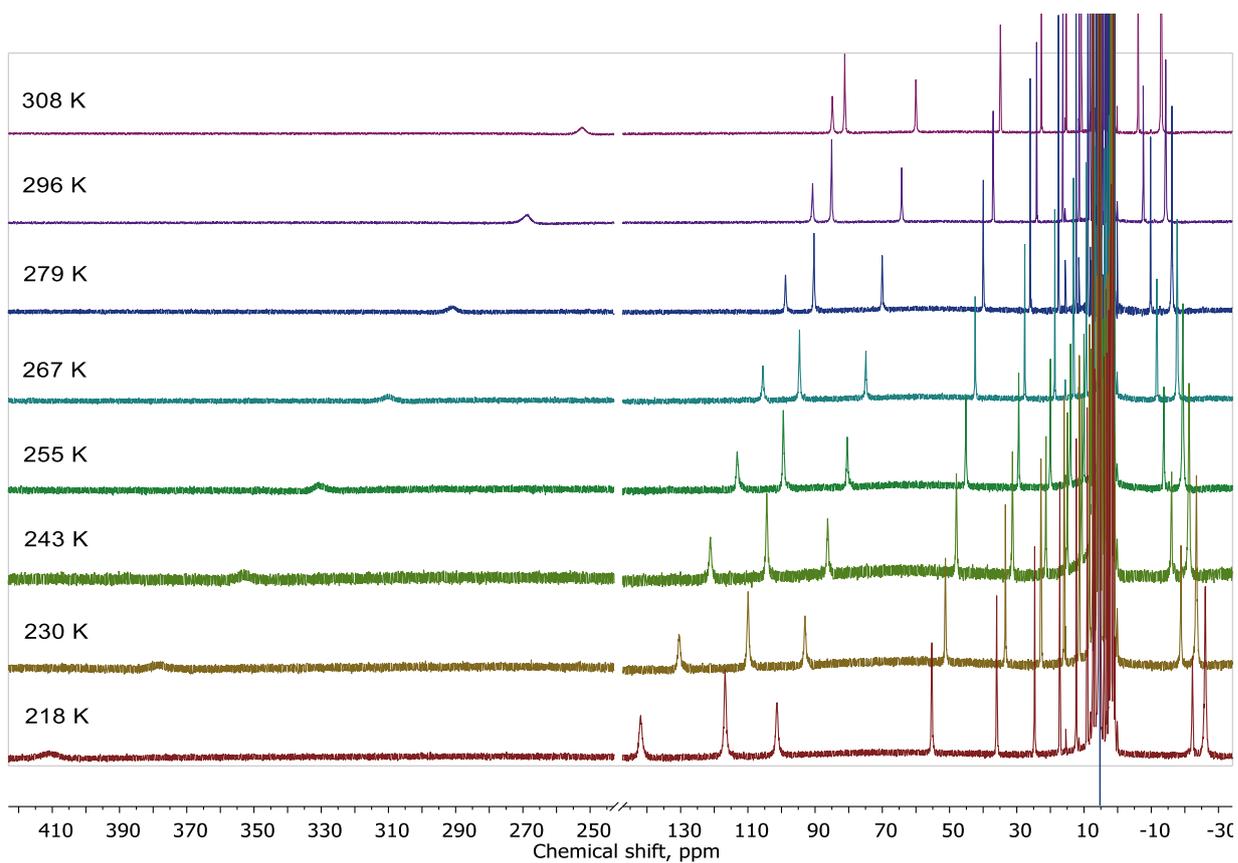


Рис. 91. Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H трис-пиразолоксимата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ **34**.

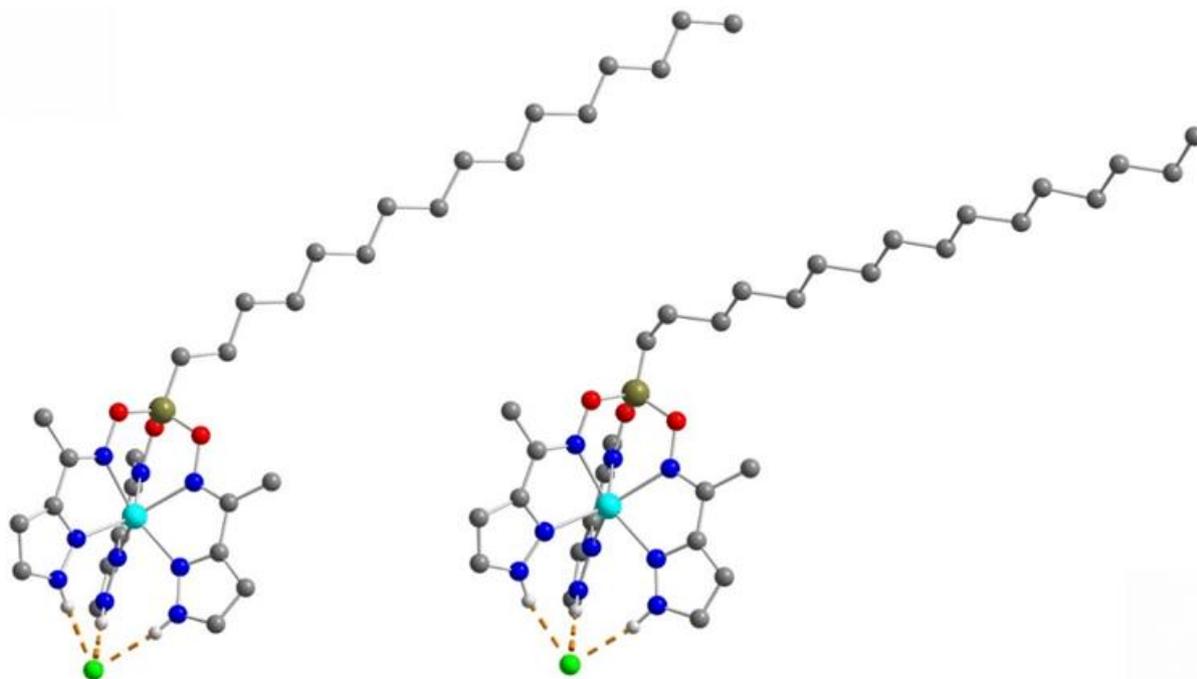


Рис. 92. Общий вид клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})]\text{Cl}$ в полиморфах α -**34** (а) и β -**34** (б).

Интересной особенностью клатрохелата $\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BHd})\text{Cl}$ **34** является возможность его получения в виде двух кристаллических модификаций – полиморфов (Рис. 92) в зависимости от выбранного растворителя: **α -34** из смеси бензол-этанол и **β -34** из раствора дихлорметан-гексан. Согласно данным рентгеноструктурного анализа для двух указанных полиморфов (Таблица 10) первая координационная сфера иона металла мало зависит от кристаллической модификации (Рис. 93, Таблица 11). В обоих случаях координационный полиэдр CoN_6 имеет геометрию тригональной призмы с малым углом искажения ($\varphi = 1.2 - 1.4^\circ$) и близкими высотами ($h = 2.55 - 2.59 \text{ \AA}$). Ион металла расположен практически в геометрическом центре полиэдра CoN_6 (Co-N $2.082(4) - 2.157(4) \text{ \AA}$ и $2.124(9) - 2.170(9) \text{ \AA}$ в случае полиморфов **α -34** и **β -34** соответственно), что типично для высокоспиновых клатрохелатов кобальта(II), и лишь слегка смещен в сторону сшивающего атома бора. Основное различие между двумя полиморфами касается конформации ближайшей к иону кобальта(II) связи C–C *n*-гексадецильного заместителя: *транс* и *гош* в **α -34** и **β -34** соответственно (Рис. 92), которые, таким образом, являются конформационными полиморфами.

Хотя в обоих случаях в кристалле присутствуют двумерные липидоподобные слои (Рис. 94), расстояния между ближайшими парамагнитными центрами внутри слоя и между слоями несколько различаются. Первые оказываются короче в **α -34** ($6.996(4)$ против $8.673(4) \text{ \AA}$), а вторые – в **β -34** ($9.420(8) - 11.104(8) \text{ \AA}$). Важно отметить, что оба полиморфа могут быть количественно выделены из соответствующей смеси растворителей. Как следует из данных порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 95), медленное охлаждение насыщенного раствора комплекса кобальта(II) в смеси хлороформ-этанол приводит к выделению чистого **α -34**, а быстрое выпаривание раствора дихлорметана позволяет получить чистый **β -34**.

Таблица 10. Кристаллографические данные и параметры уточнения для α -34 и β -34.

	α -34	β -34
Брутто-формула [M]	$C_{31}H_{51}BClCoN_9O_3$ [702.99]	
T, K	150	
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	P-1
Z (Z')	4 (1)	2 (1)
a, Å	32.440(7)	8.1868(7)
b, Å	8.0312(16)	8.2071(7)
c, Å	13.936(3)	29.482(3)
α , °	90	84.999(7)
β , °	90.734(4)	84.042(6)
γ , °	90	63.879(5)
V, Å ³	3630.4(13)	1767.1(3)
D_{calc} (г см ⁻³)	1.286	1.321
Линейный коэффициент поглощения, μ (см ⁻¹)	5.90	48.64
F(000)	1492	746
$2\theta_{max}$, °	52	135
Число измеренных отражений	2501	18517
Число независимых отражений	2501	5740
Число наблюдаемых отражений [$I > 2\sigma(I)$]	1993	5341
Число уточняемых параметров	416	417
R1	0.0753	0.1451
wR2	0.1975	0.3567
GOF	1.012	2.465
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.371/-0.493	1.676/-1.105

Таблица 11. Основные геометрические параметры для полиморфов α -34 и β -34.

	α-34	β-34
Co–N1 (Å)	2.107(3)	2.131(9)
Co–N2 (Å)	2.131(3)	2.156(10)
Co–N4 (Å)	2.082(4)	2.133(10)
Co–N5 (Å)	2.156(3)	2.163(9)
Co–N7 (Å)	2.134(3)	2.124(9)
Co–N8 (Å)	2.157(4)	2.170(9)
Cl...N (Å)	3.053(4) – 3.144(4)	3.074(10) – 3.136(11)
φ (°) ^a	1.0(5) – 1.7(5)	0.4(9) – 2.2(9)
h (Å) ^b	2.550(5)	2.59(1)

^aУгол искажения, принимающий значения $\varphi = 0^\circ$ для идеальной тригональной призмы и $\varphi = 60^\circ$ для идеальной тригональной антипризмы; ^bВысота призмы.

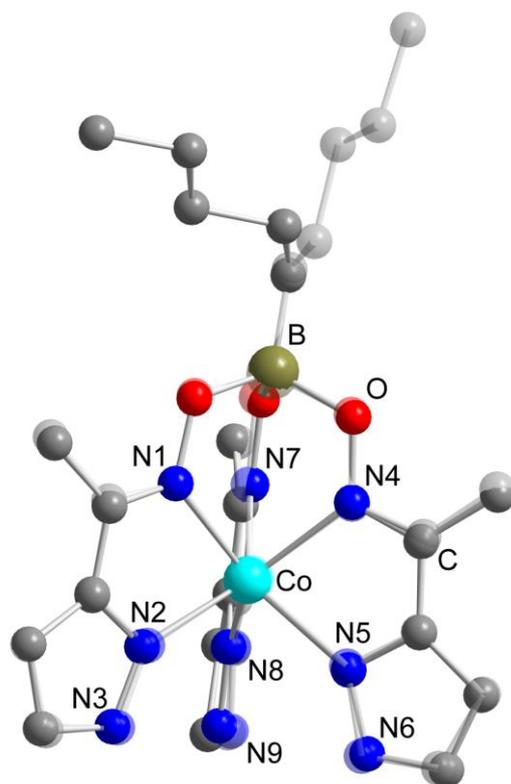


Рис. 93. Общий вид координационного полиэдра в полиморфах **α -34** (показано полупрозрачным) и **β -34**. В обоих случаях часть атомов апикального *n*-гексадецильного заместителя, а также все атомы водорода опущены для ясности.

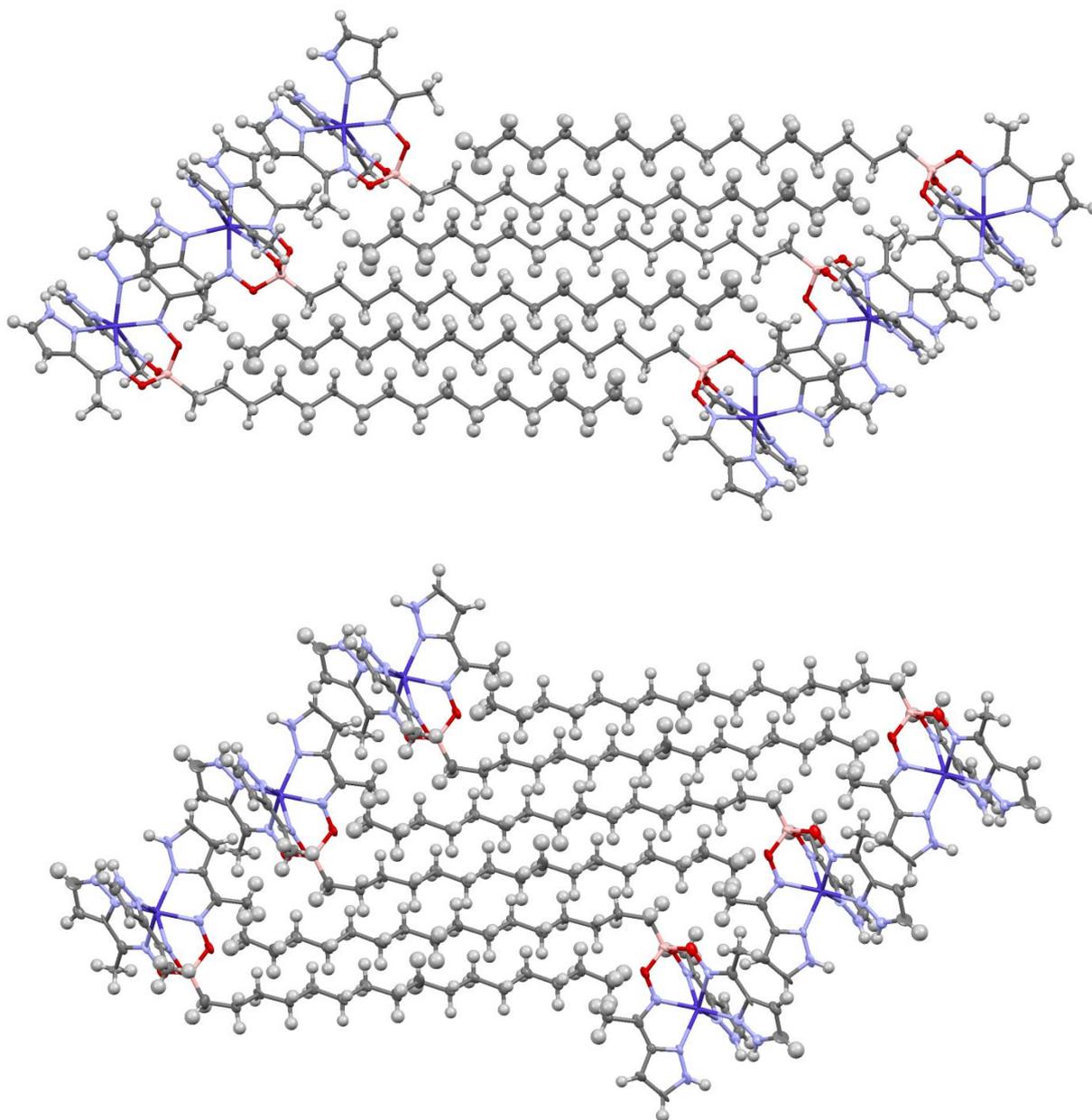


Рис. 94. Фрагменты кристаллической упаковки полиморфов α -34 (сверху) и β -34 (внизу), иллюстрирующие образование двухмерных липидоподобных слоев с участием апикальных гексадецильных заместителей.

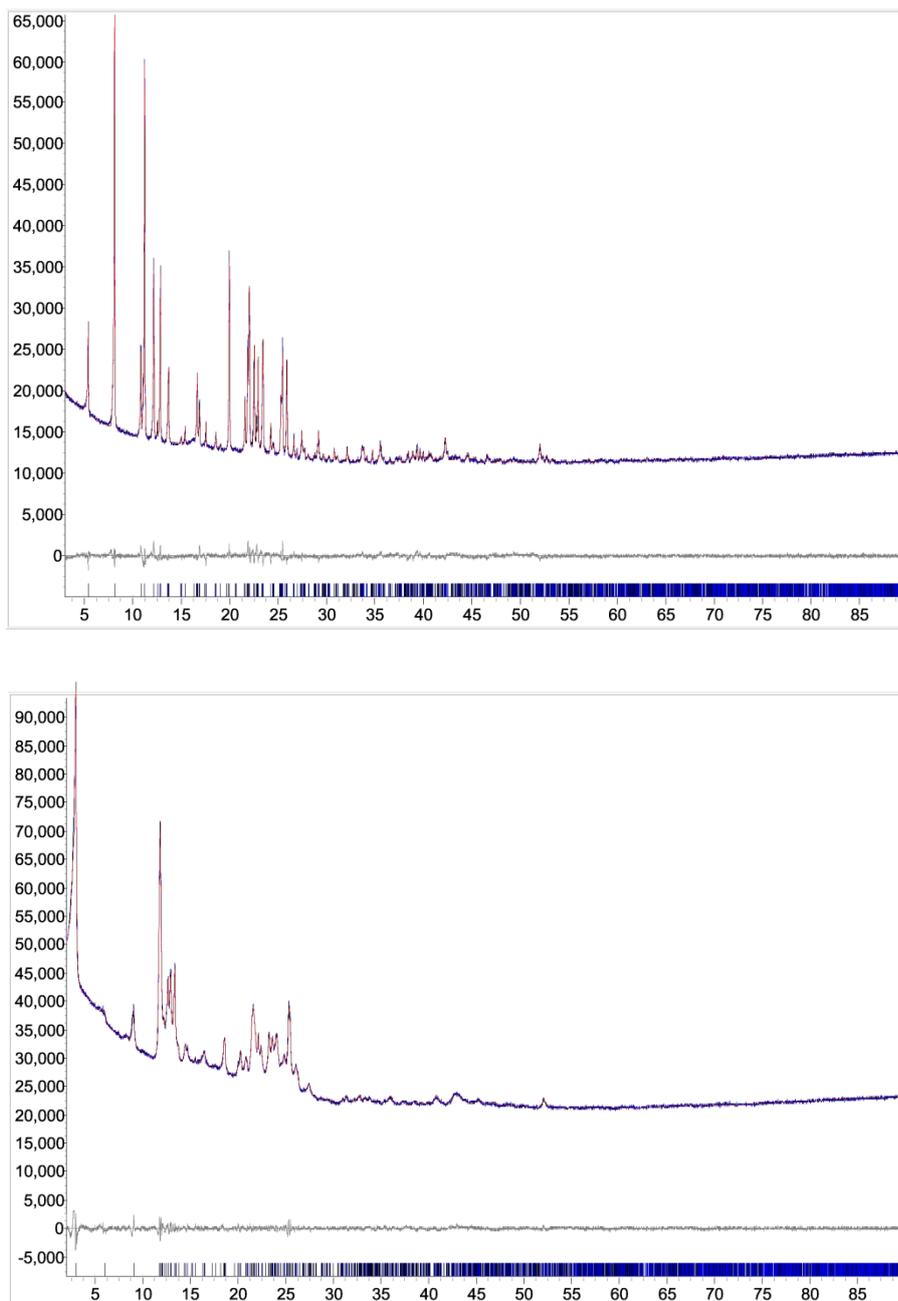


Рис. 95. Экспериментальные (синие) и расчетные (красная) порошкограммы для полиморфов α -34 (вверху) и β -34 (внизу).

Хотя геометрия координационного полиэдра иона кобальта(II) в двух полиморфах почти идентична (в пределах экспериментальных погрешностей), их магнитные свойства значительно различаются. С одной стороны, при измерении температурной зависимости молярной намагниченности для двух полиморфов оказалось, что величина χT достигает $2.90 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ для α -34 и $2.46 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ для β -34, свидетельствуя о значительном орбитальном вкладе в эффективный магнитный

момент (Рис. 96) в обоих случаях. Аппроксимация экспериментальных данных магнитной восприимчивости и намагниченности (Рис. 97) с использованием следующего спин-гамильтониана (\hat{O}_2^0 – оператор Стивенса)

$$\hat{H} = \frac{D}{3} \hat{O}_2^0 + \mu_B (g_x \hat{S}_x B_x + g_y \hat{S}_y B_y + g_z \hat{S}_z B_z) \quad (48)$$

подтвердила данные ЯМР о высокой магнитной анизотропии, приводящей к большим отрицательным величинам D (-111 и -74 см^{-1} для α -34 и β -34 соответственно). При этом достигнуть согласования между экспериментальными и расчетными данными удалось только при использовании отрицательного значения D и ромбического g -тензора, тогда как включение в расчетную процедуру члена \hat{O}_2^2 , описывающего ромбичность тензора расщепления в нулевом поле, не привело к улучшению сходимости.

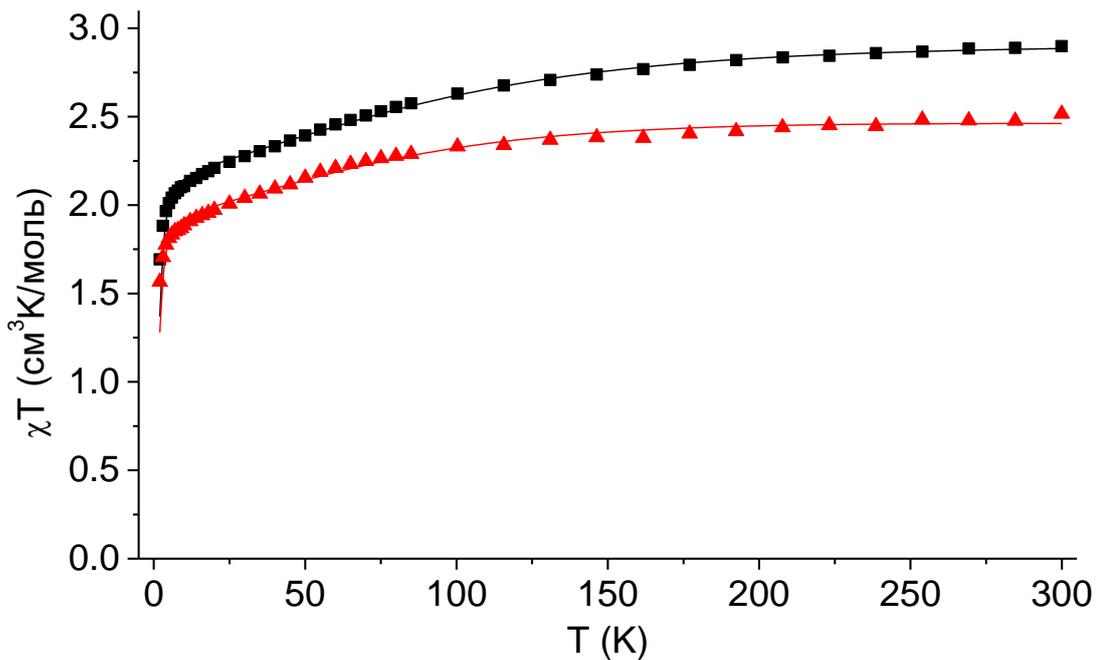


Рис. 96. Температурная зависимость магнитной восприимчивости полиморфов α -34 (■) и β -34 (▲) в постоянном магнитном поле 5 кЭ и их аппроксимация (сплошные линии) следующими параметрами: $g_x = 2.50$, $g_y = 2.20$, $g_z = 2.69$, $D = -111.0$ см^{-1} для α -34 и $g_x = 2.12$, $g_y = 2.00$, $g_z = 2.52$, $D = -74.1$ см^{-1} для β -34.

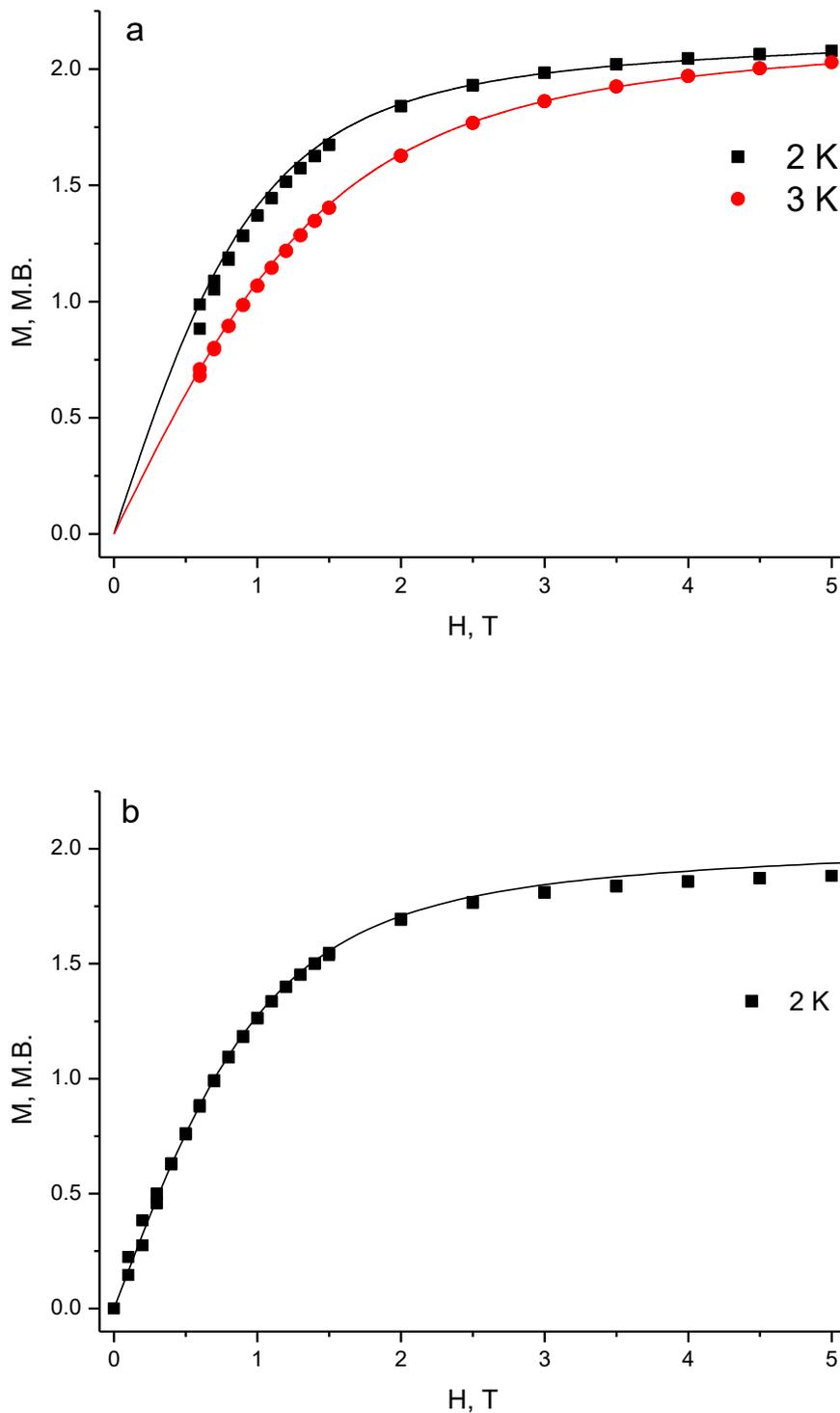


Рис. 97. Зависимости намагниченности мелкокристаллических образцов полиморфов α -34 (a) и β -34 (b) от внешнего магнитного поля и их аппроксимация (сплошные линии). Параметры симуляции: $g_x = 2.50$, $g_y = 2.20$, $g_z = 2.69$, $D = -111.0 \text{ см}^{-1}$ для α -34 и $g_x = 2.12$, $g_y = 2.00$, $g_z = 2.52$, $D = -74.1 \text{ см}^{-1}$ для β -34.

Характерная кривая гистерезиса в форме бабочки без существенной коэрцитивности появляется для **α -34** уже при 3 К (Рис. 99), тогда как для **β -34** небольшое раскрытие петли гистерезиса наблюдается только при 2 К (Рис. 29, с-d). Для сравнения, магнитный гистерезис для вышеописанного клатрохелата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** отсутствует даже при 2 К. Важно отметить, что данные намагниченности для **α -34** и **β -34** были получены с помощью PPMS-магнитометра. В отличие от систем на основе SQUID-детекторов, обычно применяемых для этой цели, указанный магнитометр не позволил провести измерения при высоких скоростях развертки поля. Однако скорость развертки даже до 0.06 T min^{-1} уже позволила наблюдать относительно широкую петлю гистерезиса, что является верным признаком мономолекулярного магнита.

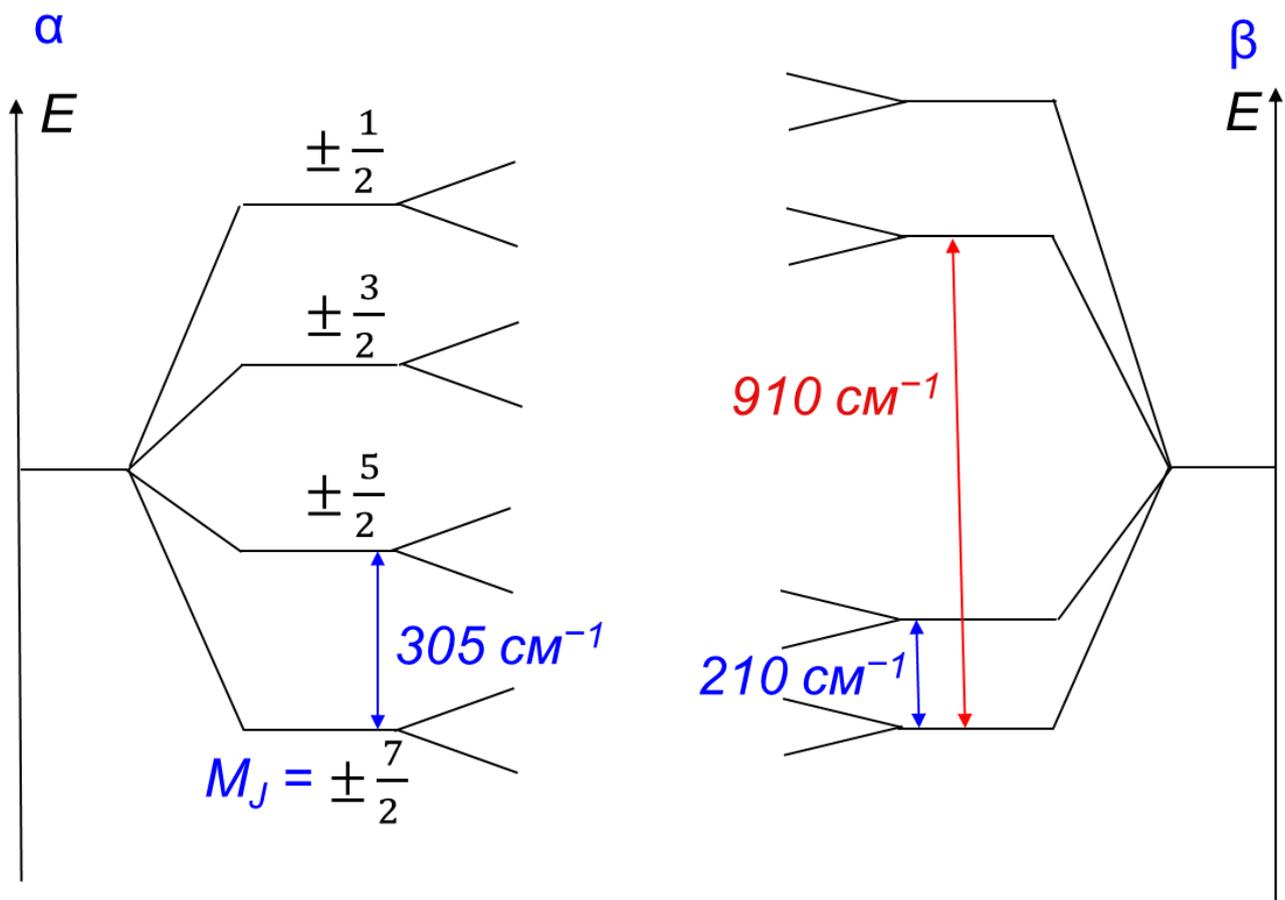


Рис. 98. Относительные энергии энергетических подуровней полиморфов **α -34** и **β -34** по данным CASSCF расчетов.

Таблица 12. Величины энергии расщепления в нулевом поле D (см^{-1}) для клатрохелата кобальта(II) в разных полиморфных формах по данным различных методов. В случае *ac*-магнитометрии значение D рассчитывали как половину релаксационного барьера Орбаха ($U/2$).

	α-34	β-34
<i>dc</i> -магнитометрия	-111	-74
<i>ac</i> -магнитометрия	-96	-65
CASSCF расчет	-153	-105

Несмотря на то, что данные *dc*-магнитометрии хорошо согласовались с результатами их приближения при помощи спин-гамильтониана (48), его применимость для описания систем с почти вырожденными орбиталями и большим спин-орбитальным взаимодействием не очевидна [249; 250]. Для установления природы возникновения гигантской магнитной анизотропии в двух полиморфах были проведены высокоуровневые квантовохимические *ab initio* расчеты в рамках теории CASSCF с активным пространством, включавшим в себя пять молекулярных орбиталей, занятых семью электронами (CAS(7,5)). В качестве начальной геометрии для обоих полиморфов использовали данные рентгеноструктурного анализа.

Рассчитанные величины энергий в нулевом поле воспроизводят результаты магнитометрии (**Таблица 12**), согласно которым небольшие различия в первой координационной сфере иона металла приводят к различной магнитной анизотропии для двух полиморфов. По данным квантовохимических расчетов в полиморфе **β -34** два самых низких крамерсовых дуплета ($|2D| = 210 \text{ см}^{-1}$) находятся достаточно далеко по энергии от других возбужденных состояний (на 800 см^{-1}). С другой стороны, в полиморфе **α -34** основное состояние расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на четыре почти эквидистантных крамерсовых дуплета (**Таблица 13**, Рис. 98), а энергия этого расщепления составляет 306 см^{-1} (между дублетами $\pm \frac{7}{2}$ и $\pm \frac{5}{2}$) и близка к $(2/3)\zeta$ (ζ - константа спин-орбитального взаимодействия, 344 см^{-1} для иона кобальта (II)), что наблюдается при отсутствии гашения орбитального

момента кристаллическим полем[246]. Вычисленные величины, однако, превышают экспериментальные, даже несмотря на то, что последние очень велики. Этот факт может быть связан с относительно низким качеством рентгенодифракционных данных (обусловленном низким качеством соответствующих монокристаллов), не позволяющим точно определить тонкие особенности геометрии клатрохелатов, поскольку даже небольшое снижение симметрии относительно тригональной может резко изменить разность энергий между четырьмя низшими крамерсовыми дублетами в МММ на основе иона кобальта(II) [257]. Другим объяснением могут быть динамические вибронные искажения, усредняемые при температуре рентгенодифракционного эксперимента (150 К), которые также могут понижать магнитную анизотропию [252].

Таблица 13. Энергии и заселенности (при 300 К) пяти нижних крамерсовых дублетов для полиморфов α -34 и β -34 по данным квантовохимических CASSCF расчетов.

Состояния	α -34		β -34	
	Энергия, см ⁻¹	Заселенность при 300 К	Энергия, см ⁻¹	Заселенность при 300 К
1	0	0.778	0	0.724
2	305.5	0.180	210.3	0.264
3	641.2	0.036	910.6	0.009
4	1000.0	0.006	1176.0	0.002
5	9618.0	<0.001	9235.2	<0.001

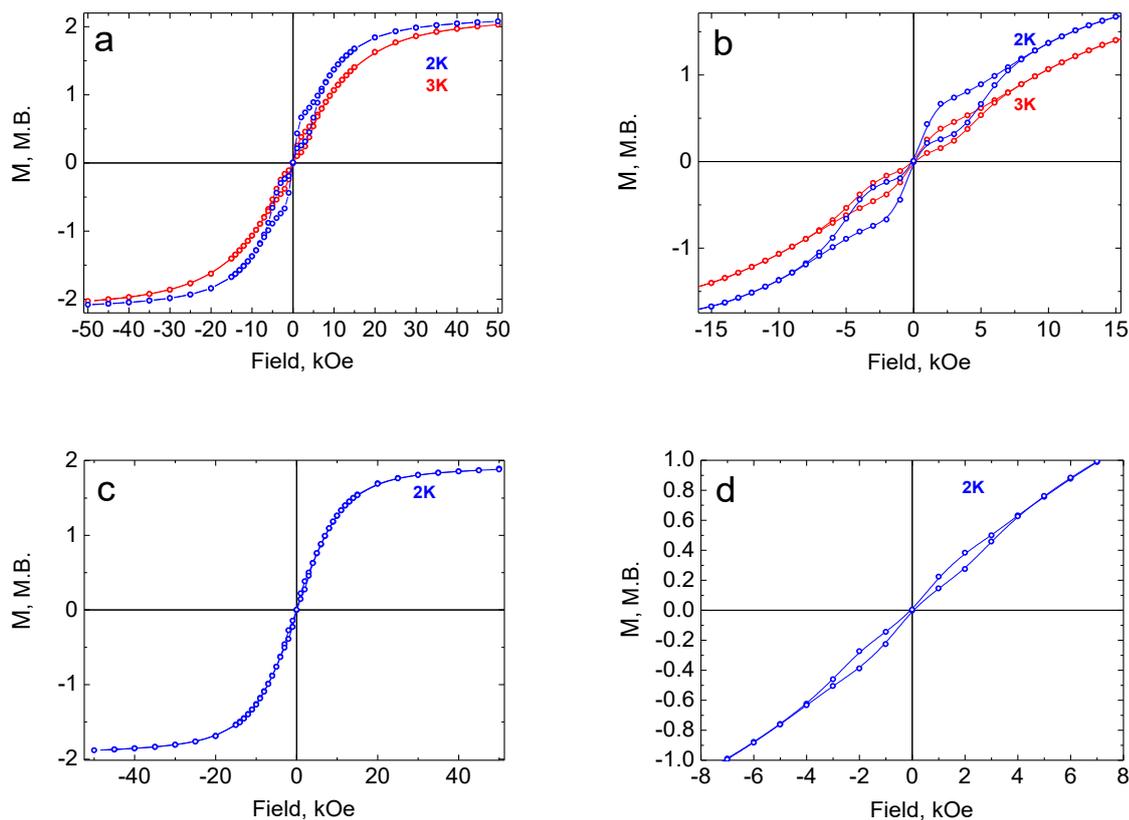


Рис. 99. Гистерезис зависимостей намагниченности мелкокристаллических образцов полиморфов α -34 (a, b) и β -34 (c, d) от внешнего магнитного поля.

Данные *ac*-магнитометрии подтвердили заметное различие спиновой динамики для двух полиморфных форм комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VNd})]\text{Cl}$ 34. В обоих случаях частотная зависимость несинфазной компоненты магнитной восприимчивости $\chi''M$ в нулевом внешнем магнитном поле имеет четко определенный максимум, который с повышением температуры сдвигается в область высоких частот (Рис. 100, Рис. 101). Это свидетельствует о термически-активируемых релаксационных процессах как главном источнике магнитной релаксации. Построение диаграмм Аргана (Рис. 102) и их анализ с использованием обобщенной модели Дебая (Таблицы 71 и 72 для полиморфов α -34 и β -34 соответственно) позволили определить зависимость времени магнитной релаксации τ от температуры в нулевом и приложенном магнитном поле различной напряженности (Рис. 103).

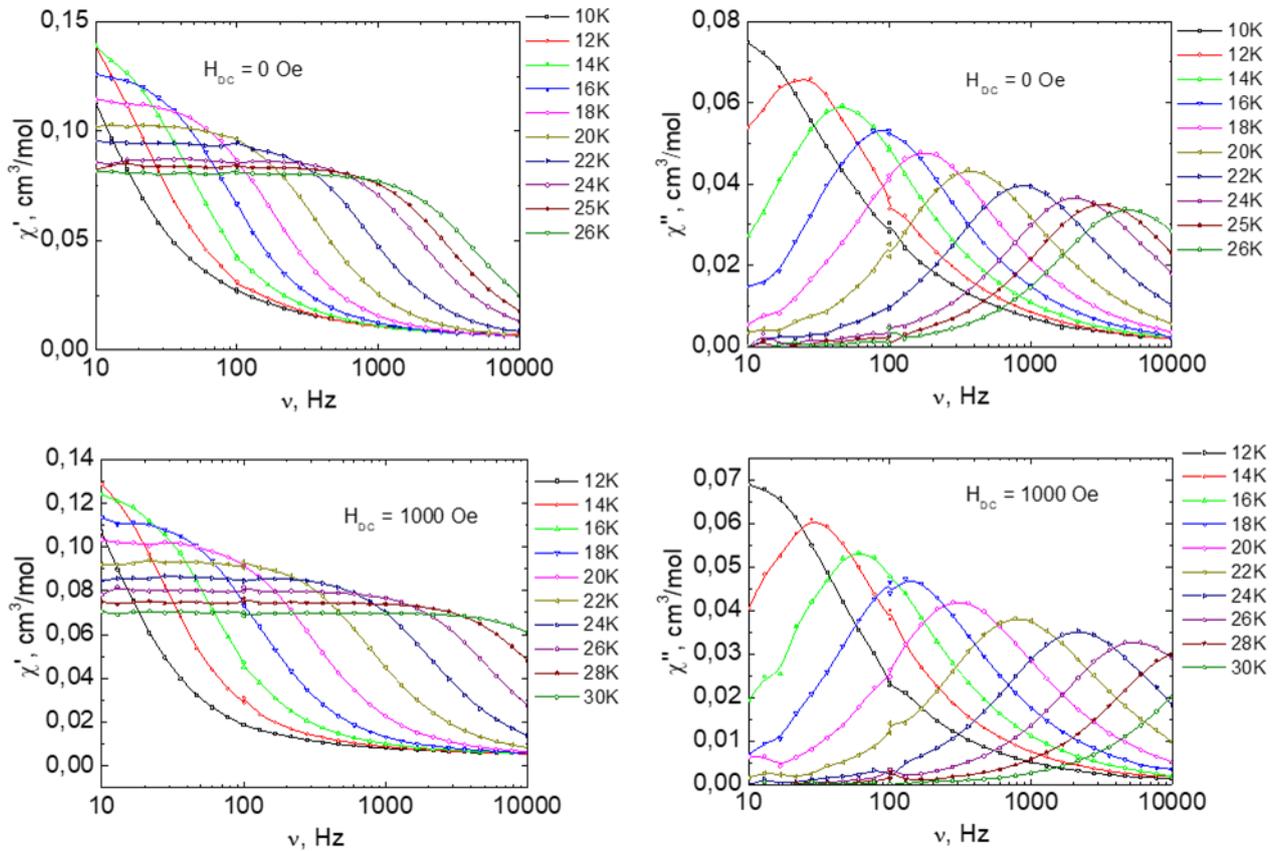


Рис. 100. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца полиморфа α -34 в нулевом внешнем магнитном поле (вверху) и в приложенном поле 1 кЭ (внизу).

Поскольку термически-активируемый Орбаховский процесс релаксации имеет экспоненциальную зависимость τ от температуры, его доминирующий вклад должен приводить к линейным графикам в координатах Аррениуса ($\ln(\tau)$ vs $1/T$). Однако для обоих полиморфов клатрохелата кобальта(II) графики Аррениуса (Рис. 103) изогнуты, что свидетельствует о сосуществовании нескольких механизмов магнитной релаксации (Рис. 104). Приближение температурной зависимости времен релаксации (Рис. 105) выражением (49) привело к значениям барьера перемагничивания $U_{eff} = 180$ и 109 см^{-1} для α -Со и β -Со соответственно. Несмотря на то, что эти значения несколько меньше, чем предсказанные в квантовохимических

расчетах, эффективный барьер перемагничивания для полиморфа α -34 на момент публикации [195] являлся рекордными среди всех МММ на основе иона кобальта.

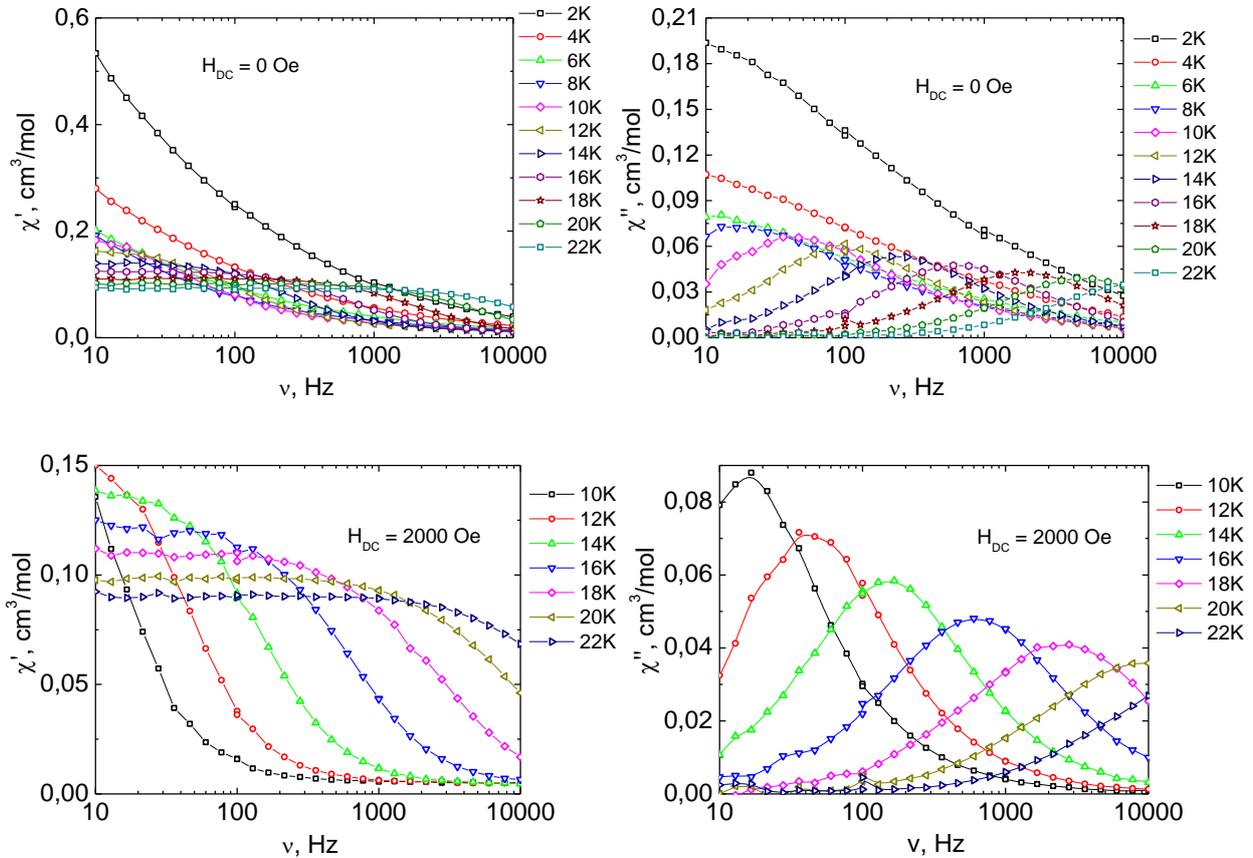


Рис. 101. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца полиморфа β -34 (с-d) в нулевом внешнем магнитном поле (вверху) и в приложенном поле 2 кЭ (внизу).

Параметры, использованные для анализа диаграмм Аргана (Таблица 14, Таблица 15), также свидетельствуют о сосуществовании нескольких путей магнитной релаксации. Хотя в идеальном случае следует учитывать вклад всех возможных механизмов (КТН, прямого, Рамановского и Орбаховского) при моделировании релаксационных данных, это, однако, обычно приводит к перепараметризации выражения для времени релаксации, даже если массивы данных велики [258].

Эффективность как прямого процесса, так и КТН зависят от напряженности внешнего магнитного поля, поэтому данные *ac*-магнитометрии были

зарегистрированы в широком диапазоне температур и магнитных полей. Для обоих полиморфов время релаксации τ при постоянной температуре (Рис. 103) возрастает с увеличением напряженности магнитного поля, что свидетельствует об уменьшении вероятности КТН. В какой-то момент в случае полиморфа **β -34** время релаксации начинает уменьшаться при дальнейшем усилении внешнего магнитного поля, что может быть связано с очень неэффективным проявлением прямого механизма релаксации. Его низкая эффективность позволила пренебречь указанным процессом при анализе спиновой динамики обоих полиморфов. Поскольку вклад КТН также достаточно мал по сравнению с процессами Орбаха и Рамана, для анализа температурной зависимости времени магнитной релаксации было использовано следующее выражение:

$$\tau^{-1} = A + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (49)$$

где A , C и n - коэффициенты, T - температура, U - барьер Орбаховского процесса, τ_0 - время попытки, k - постоянная Больцмана. Чтобы избежать перепараметризации, данные при всех значениях температуры и внешнего магнитного поля (**Таблица 17**) описывали одним набором параметров для каждого полиморфа (кроме параметра A , связанного с зависящим от напряженности магнитного поля КТН, см. **Таблица 17**(сноска). Хотя часто считается, что значение коэффициента n для Рамановского процесса должно быть равным 9 для крамерсовых ионов [13], при учете оптических фононов могут быть получены более низкие значения этого параметра, как в данном случае. Оцененное значение n равно пяти, что является характерным для крамерсовых ионов в присутствии низколежащих возбужденных состояний [259].

Использование одинаковых значений Орбаховского барьера U для обоих полиморфов **α -34** и **β -34** не позволило добиться достаточной сходимости с экспериментальными данными, поскольку они имеют сильно различающуюся магнитную анизотропию, а не просто разные вклады релаксационных процессов различной природы. Действительно, для обоих полиморфов наблюдаются одни и те же закономерности в относительных вкладах указанных процессов (Рис. 104). При высоких температурах процесс Орбаха является доминирующим, но по мере того, как

температура снижается, преобладать начинает Рамановский процесс, а КТН становится важным только при очень низких температурах. Орбаховские барьеры U обоих полиморфов (192 и 131 см^{-1} для α -**34** и β -**34** соответственно) немногим выше эффективных барьеров U_{eff} (180 и 109 см^{-1}), что связано с заметно меньшим (но не пренебрежимо малым) вкладом других механизмов в релаксацию намагниченности при относительно высоких температурах.

Хотя КТН формально запрещено для комплексов с нечетным числом электронов и аксиальной магнитной анизотропией, небольшие отклонения геометрии от аксиальной симметрии [260], а также сверхтонкие [253] или диполь-дипольные [11] взаимодействия могут приводить к ее ненулевому вкладу. В таком случае для его уменьшения может быть использовано разбавление МММ в матрице его изоструктурного диамагнитного аналога [261]. Действительно, сокристаллизация 5% клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VNd})]\text{Cl}$ **34** с аналогичным комплексом цинка(II) позволила получить диамагнитно-разбавленную модификацию полиморфа β -**34**, для которой вклад КТН на порядок меньше, чем в магнитно-концентрированном образце (**Таблица 16**), а эффективный барьер составляет 118 см^{-1} . Небольшое различие между Орбаховскими барьерами для полиморфа β -**34** и его магнитно-разбавленного аналога (131 и 133 см^{-1} соответственно), вероятно, связано с небольшими изменениями молекулярной структуры β -**34** в несколько иной кристаллической решетке. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое различие в спиновой динамике обоих полиморфов действительно связано с исключительно небольшими различиями в геометрии координационного полиэдра, вызванными изменением конформации апикального заместителя. К сожалению, получить диамагнитно-разбавленный полиморф α -**34** не удалось.

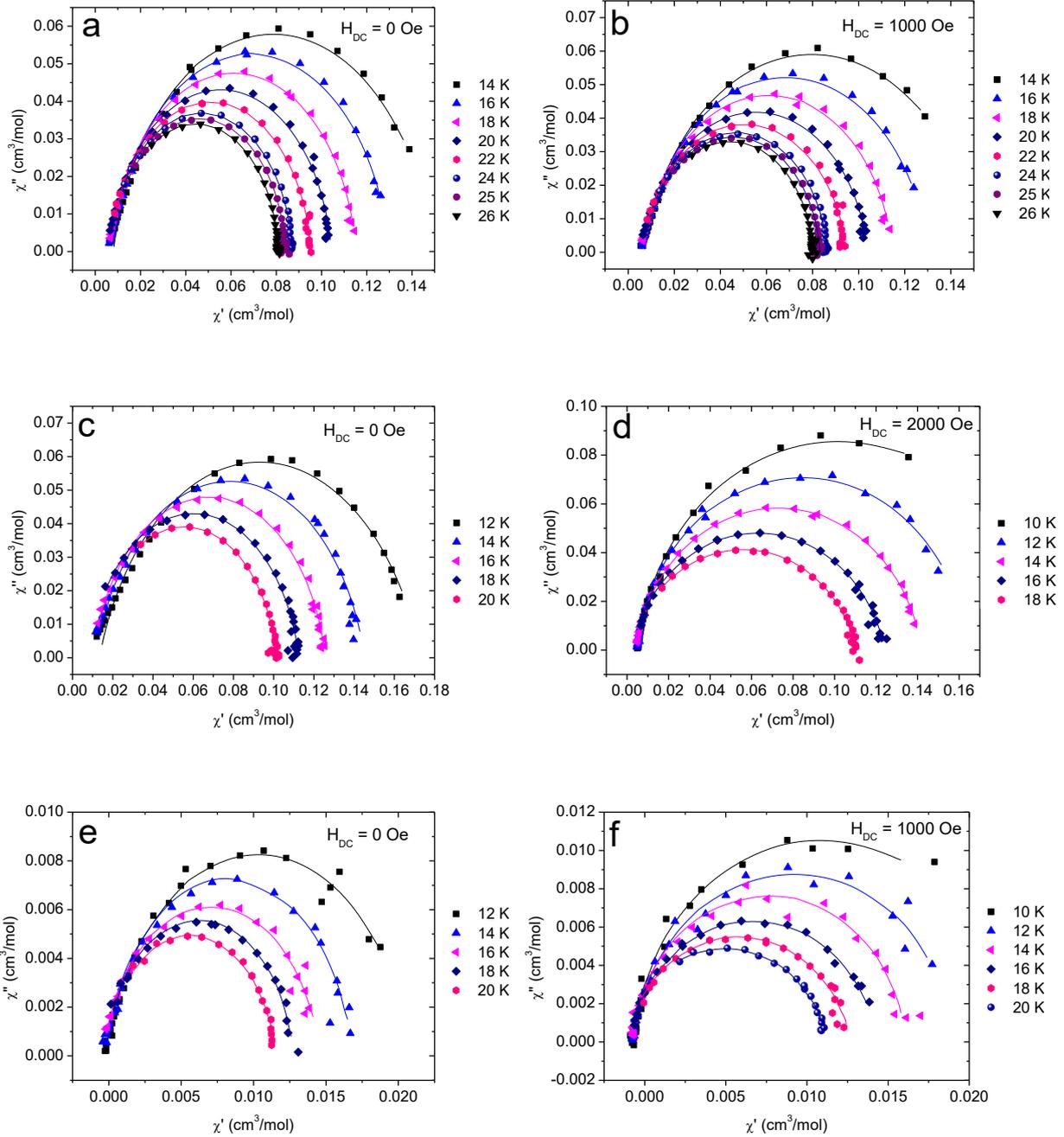


Рис. 102. Температурно-зависимые диаграммы Аргана по данным *ас*-магнитометрии для полиморфов α -34 (a-b) и β -34 (c-d), а также для диамагнитно-разбавленного β -34 (e-f). Сплошные линии соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая.

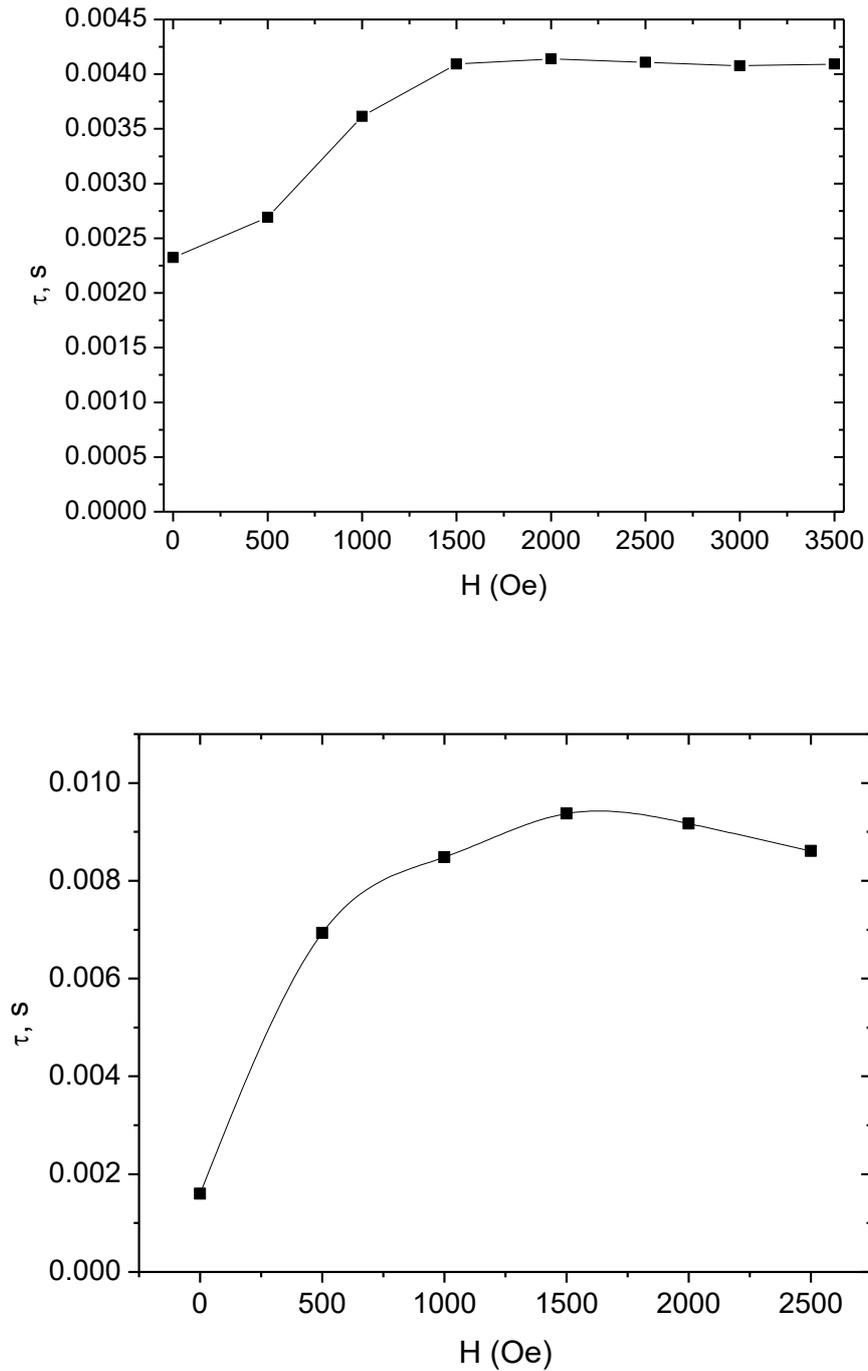


Рис. 103. Зависимость времен магнитной релаксации от напряженности приложенного магнитного поля для полиморфов α -34 при 15 К (вверху) и β -34 при 10 К (внизу).

Таблица 14. Параметры, использованные для приближения данных *ас-*магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для диамагнитно-разбавленного полиморфа **α -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

Т, К	Н = 0		Н = 1 кЭ	
	τ , s	α	τ , s	α
14	0.003237	0.123	0.005388	0.1289
16	0.001643	0.0915	0.002432	0.0992
18	0.000833	0.0778	0.001108	0.0839
20	3.94E-04	0.0753	0.000469	0.0913
22	1.71E-04	0.0669	0.000184	0.0947
24	7.36E-05	0.0515	7.1E-05	0.062
25	4.87E-05	0.043	4.53E-05	0.0549
26	3.20E-05	0.044	2.94E-05	0.0521

Таблица 15. Параметры, использованные для приближения данных *ас-*магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для полиморфа **β -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

Т, К	Н = 0		Н = 2 кЭ	
	τ , s	α	τ , s	α
10	0.003351	0.2866	0.010498	0.0682
12	0.001448	0.1934	0.003528	0.0706
14	0.000611	0.1471	0.001074	0.1042
16	0.00023	0.1153	0.000266	0.1487
18	8.31E-05	0.1213	6.5E-05	0.1727
20	3.2E-05	0.1007	—	—

Таблица 16. Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для диамагнитно-разбавленного полиморфа **β -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

Т, К	Н = 0		Н = 1 кЭ	
	τ , s	α	τ , s	α
10	—	—	0.009379	0.0546
12	0.003264	0.1531	0.003631	0.0703
14	0.001116	0.0957	0.001257	0.0604
16	0.00039	0.1231	0.000384	0.1161
18	0.00013	0.093	0.000113	0.1454
20	4.65E-05	0.113	0.000038	0.1529

Таблица 17. Параметры, используемые для анализа температурной зависимости времени магнитной релаксации (Рис. 105) с использованием выражения (49), а также при линейной аппроксимации высокотемпературных данных при помощи выражения $\tau = \tau_0 \exp(-U_{\text{eff}}/kT)$.

	α-34		β-34		Диамагнитно-разбавленный β-34	
	Н = 0	Н = 1 кЭ	Н = 0	Н = 2 кЭ	Н = 0	Н = 1 кЭ
A, c^{-1} *	146.3	0	440.6	0	32.7	0
n	5		5		5	
$C, c^{-1}K^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-4}$		$9.05 \cdot 10^{-4}$		0.00105	
τ_0, c	$8.87 \cdot 10^{-10}$		$2.65 \cdot 10^{-9}$		$3.80 \cdot 10^{-9}$	
$U, \text{см}^{-1}$	192.1		130.8		133.4	
$U_{\text{eff}}, \text{см}^{-1}$	180.2	191.4	109.4	122.1	117.9	128.4

* Полевая зависимость эффективности КТН непосредственно не учитывалась, поскольку количества данных, полученных даже при самых низких температурах, было недостаточно для описания этого механизма без возможной перепараметризации.

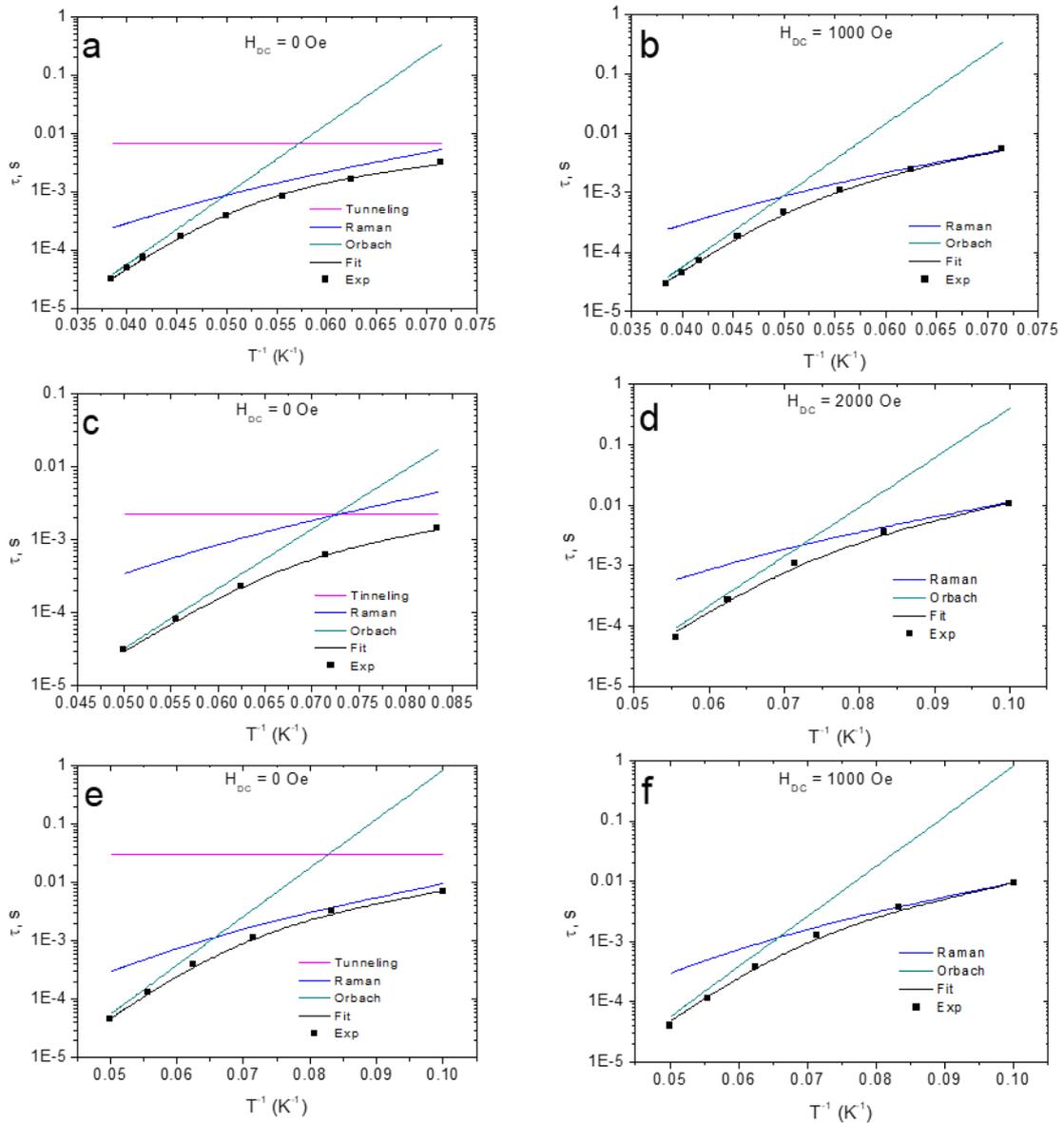


Рис. 104. Температурная зависимость обратного времени магнитной релаксации τ в нулевом поле (слева) и в приложенном магнитном поле (справа) для полиморфов **α -34** (a-b) и **β -34** (c-d), а также для диамагнитно-разбавленного **β -34** (e-f). Черные линии получены приближением экспериментальных данных с использованием уравнения (49) (Таблица 17), а цветные линии отвечают относительным вкладам возможных механизмов релаксации: квантовому туннелированию намагниченности (сиреневая), Орбаховскому (бирюзовая) и Рамановскому (синяя) процессам.

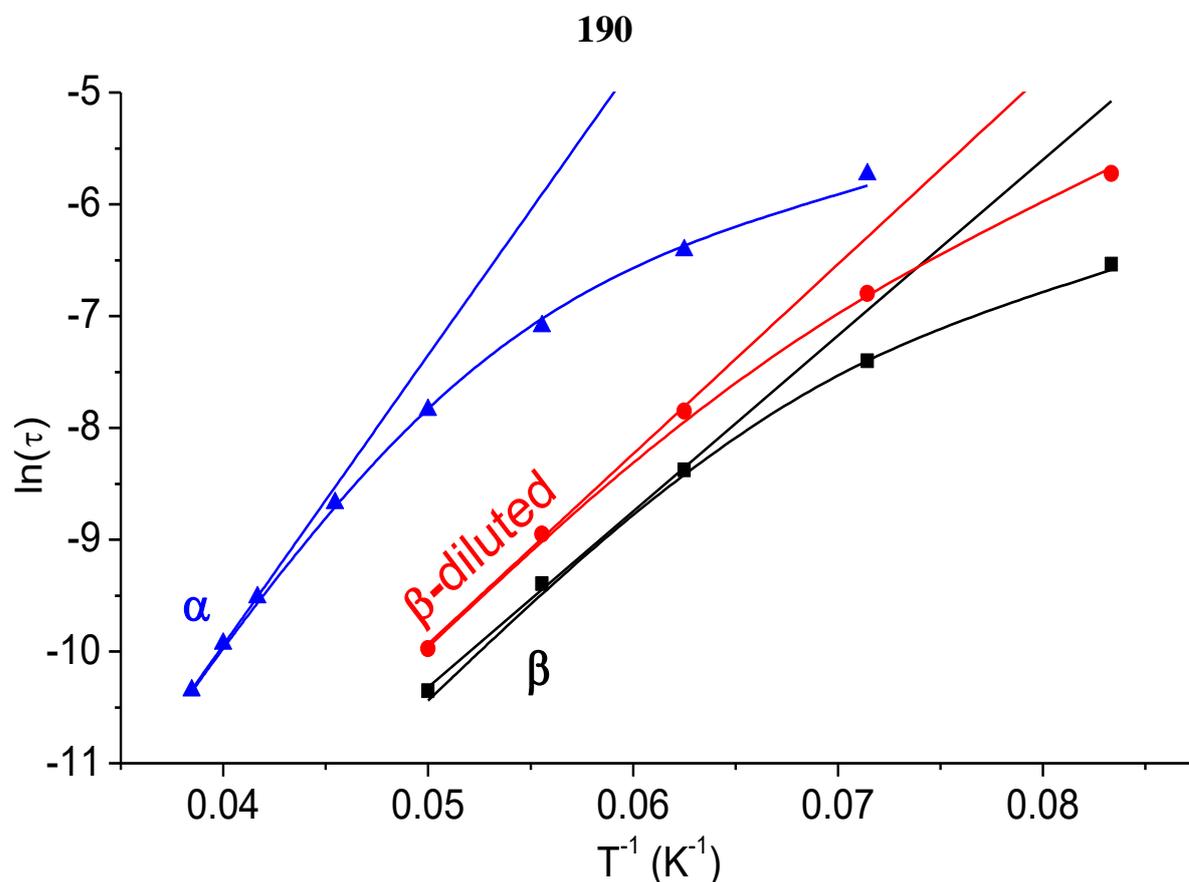


Рис. 105. Зависимости натурального логарифма времени релаксации намагниченности (τ) от обратной температуры (K^{-1}) для полиморфов комплекса кобальта(II) α -34 (\blacktriangle) и β -34 (\blacksquare), а также для диамагнитно-разбавленного β -34 (\bullet). Сплошными линиями показаны линейная аппроксимация уравнением (5) и аппроксимация с учетом всех механизмов релаксации в соответствии с уравнением (49).

Таким образом, на примере *n*-гексадецилборатного трис-пиразолоксимата кобальта(II) 34 впервые было обнаружено влияние конформационного полиморфизма на свойства МММ, которое обязательно необходимо учитывать в будущем для направленного дизайна соединений с заданными магнитными свойствами. В частности, это свидетельствует о необходимости предварительной проверки фазового состава образца, предназначенного для магнитных измерений, что на настоящий момент еще не стало привычной практикой в области молекулярного магнетизма.

6.3. Магнитные свойства трис-пиридиноксиматных клатрохелатов кобальта(II), железа(II), марганца(II), никеля(II) и цинка(II)

Как уже было показано выше, даже незначительное изменение в строении макробициклического лиганда может привести к сильному изменению магнитных свойств его комплекса. Трис-пиразолоксиматные комплексы, описанные в предыдущих частях данной главы, отличались от трис-диоксиматов наличием только одного сшивающего фрагмента на основе боронной кислоты, в то время как второй сшивающий фрагмент представлял собой хлорид-анион, связанный водородными связями с протонами пиразольных групп. Подобного связывания оказалось достаточным для того, чтобы обеспечить относительно нестандартную тригонально-призматическую геометрию координационного полиэдра. Замена пиразольного фрагмента на пиридиновый, не способный к образованию прочных водородных связей (Схема б), позволила изучить влияние небольших искажений от тригонально-призматической геометрии на МММ поведение.

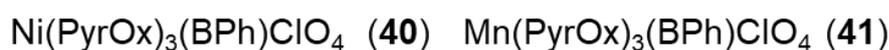
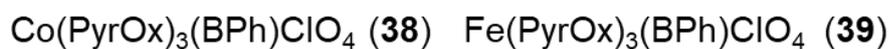
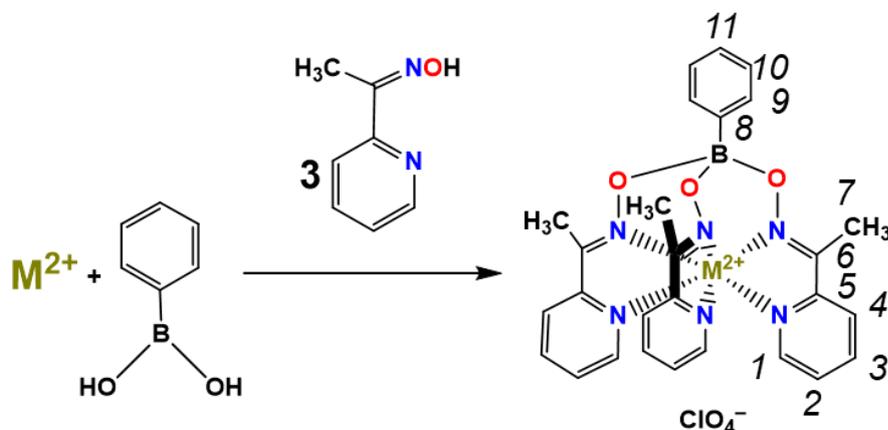


Схема б. Получение трис-пиридиноксиматных фенилборатных клатрохелатов. Курсивом показана нумерация ядер, использованная для соотнесения сигналов в спектрах ЯМР.

Структуры полученных комплексов по данным РСА достаточно схожи (Рис. 106, **Таблица 18**). Во всех них ион металла расположен практически в центре координационного полиэдра N₆ (**Таблица 19**), образованного инкапсулирующим лигандом. Длины связей металл – донорный атом азота (Fe – N 1.892(3) – 2.000(3) Å; Ni – N 2.0214(15) – 2.1202(15) Å; Co – N 2.0757(19) – 2.1801(19) Å; Mn – N 2.207(4) – 2.249(4) Å; Zn – N 2.122(6) – 2.212(6) Å) являются типичными для низкоспинового иона железа(II) и высокоспиновых ионов кобальта(II), никеля(II) и марганца(II). Геометрия координационного полиэдра MN₆ занимает промежуточное положение между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$), причем степень такого искажения сильно зависит от природы иона металла. В случае клатрохелатов кобальта, марганца и цинка геометрия координационного полиэдра близка к ТП, в то время как для комплексов железа и никеля характерна она ближе к ТАП; при этом соответствующий угол φ принимает значения от 5.8° до 39.6°. Указанные значения заметно больше, чем в случае трис-пиразолоксиматных комплексов **30** - **33** [244; 262; 263]. Причиной такого поведения может быть упомянутая выше замена водородных связей NH-групп пиразолоксиматных фрагментов с хлоридным противоионом, представляющим собой второй сшивающий фрагмент, на слабые C-H...OCl контакты (расстояния O...H составляет порядка 2.4 Å). Стоит также отметить стабилизацию низкоспинового состояния иона железа(II) трис-пиридиноксиматным лигандом в комплексе [Fe(PyрOx)₃(BPh)]ClO₄ **39** по сравнению с трис-пиразолоксиматным, стабилизирующим высокоспиновое состояния комплекса [Fe(PzOx)₃(BHd)]Cl **35**.

Спиновое состояние парамагнитных ионов в изученных клатрохелатах кобальта, никеля и марганца было подтверждено данными магнитометрии. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показали, что в случае клатрохелатов [Mn(PyрOx)₃(BPh)]ClO₄ **41** и [Ni(PyрOx)₃(BPh)]ClO₄ **40** величины χT в диапазоне 50–300 К принимают значения 4.53 и 1.25 см³ моль⁻¹ К (Рис. 107) соответственно, близкие к теоретическим чисто-спиновым значениям (4.38 и

1.00 см³моль⁻¹К для $S = 5/2$ и $S = 1$ соответственно), что говорит о слабом вкладе спин-орбитального взаимодействия.

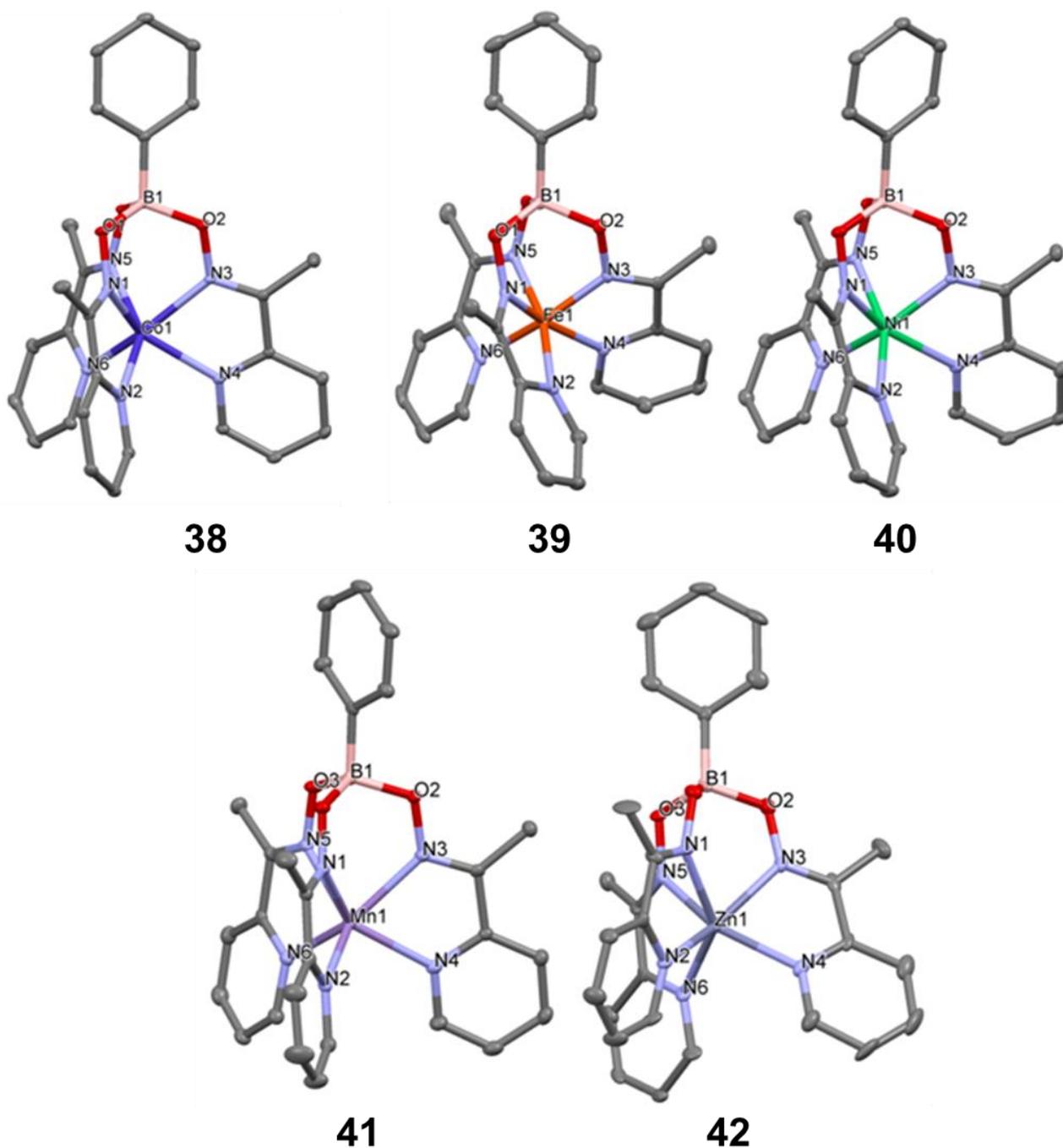


Рис. 106. Общий вид пиридиноксиматов кобальта(II) **38**, железа(II) **39**, никеля(II) **40**, марганца(II) **41** и цинка(II) **42** по данным РСА. Атомы водорода и перхлорат-анионы не показаны для ясности.

Таблица 18. Кристаллографические данные и параметры уточнения для клатрохелатов **38 - 42**.

	Co 38	Fe 39	Ni 40	Mn^[d] 41	Zn^[d] 42
Брутто-формула	$C_{27}H_{26}BClCo$ N_6O_7 $2(CH_2Cl_2)$ *	$C_{27}H_{26}BClFeN$ $6O_7$	$C_{27}H_{26}BClNi$ O_7	$C_{27}H_{26}BClMn$ N_6O_7 * CH_2Cl_2	$(C_{27}H_{26}BClZn$ $O_7)_2$ * CH_2Cl_2
T, K	120	120	120	120	120
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	P-1	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P-1	$P2_1$
Z	2	4	4	4	2
a, Å	11.1104(4)	18.552(5)	19.5866(13)	12.266(3)	14.496(2)
b, Å	11.5375(4)	10.066(3)	9.2348(6)	15.054(4)	12.9745(18)
c, Å	13.8903(5)	16.395(5)	16.7152(11)	17.794(4)	17.424(3)
α , °	89.3400(10)	90	90	109.482(5)	90
β , °	81.5970(10)	112.821(6)	114.3190(10)	91.477(6)	112.979(4)
γ , °	77.8450(10)	90	90	90.119(6)	90
V, Å ³	1721.60(11)	2822.0(13)	2755.1(3)	3096.4(12)	3017.1(7)
D_{calc} (g cm ⁻³)	1.585	1.527	1.571	1.572	1.542
Линейный коэффициент поглощения, (см ⁻¹)	9.41	6.87	8.6	7.42	10.47
F(000)	838	1336	1344	1500	1436
$2\theta_{max}$, °	58	56	58	58	54
Число измеренных отражений	21513	21034	44702	64637	31333
Число независимых отражений	9153	6805	7329	16475	13131
Число наблюдаемых отражений [$I > 2\sigma(I)$]	7372	3684	5812	8105	7982
Число уточняемых параметров	455	391	391	836	803
R1	0.0466	0.0699	0.0355	0.0669	0.0605
wR2	0.1299	0.1396	0.0881	0.1790	0.1043
GOF	1.028	1.023	1.006	1.008	1.001
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1.775/-0.923	0.823/-0.671	0.476/-0.315	0.889/-0.668	0.924/-0.662

Таблица 19. Основные структурные параметры клатрохелатов **38** - **42**.

	Co 38	Fe 39	Ni 40	Mn ^[a] 41	Zn ^[a] 42
M-N1 (Å)	2.1118(19)	1.901(3)	2.0391(15)	2.218(4) [2.218(4)]	2.122(6) [2.139(7)]
M-N2 (Å)	2.1619(19)	1.983(3)	2.0954(15)	2.243(4) [2.233(4)]	2.177(7) [2.202(7)]
M-N3 (Å)	2.107(2)	1.896(3)	2.0214(15)	2.207(4) [2.215(4)]	2.141(7) [2.152(7)]
M-N4 (Å)	2.1801(19)	2.000(3)	2.1202(15)	2.222(4) [2.243(4)]	2.143(7) [2.169(7)]
M-N5 (Å)	2.0757(19)	1.892(3)	2.0382(14)	2.236(4) [2.209(4)]	2.212(6) [2.179(6)]
M-N6 (Å)	2.157(2)	1.982(3)	2.0900(15)	2.226(4) [2.249(4)]	2.178(6) [2.129(6)]

^a В скобках приведены значения для второй симметрически-независимой молекулы комплекса в кристалле.

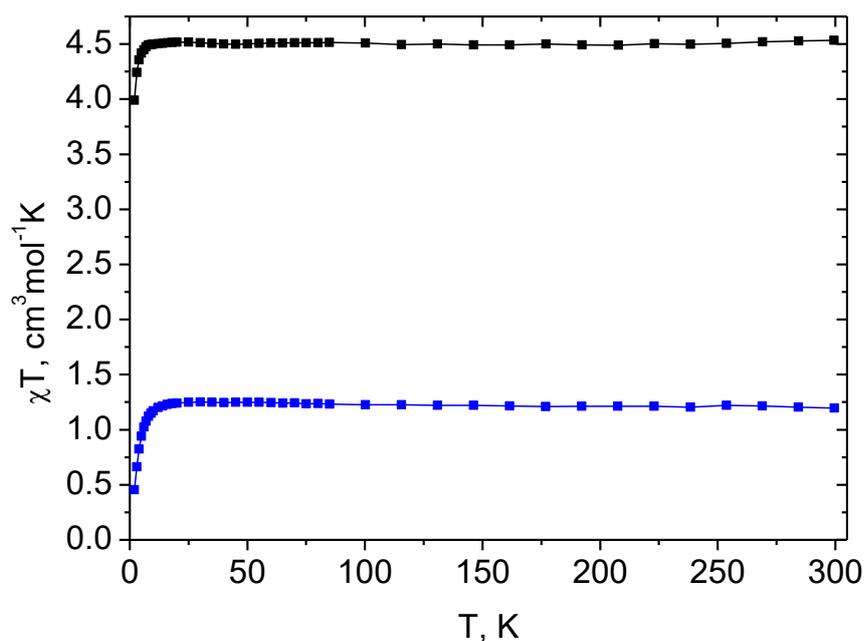


Рис. 107. Температурные зависимости магнитной восприимчивости мелкокристаллических образцов комплексов $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** (черный) и $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** (синий).

В случае клатрохелата кобальта $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** значение χT при 300 К составляло $3.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Наблюдаемое заметное превышение чисто-спинового значения для высокоспинового иона $S = 3/2$ ($1.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) свидетельствует о не

погашенном поле лиганда орбитальном моменте и связанной с ним значительной магнитной анизотропией [33]. Уменьшение величины χT при охлаждении ниже 100 К также указывает на большую магнитную анизотропию. Альтернативное объяснение, связанное с возможными межмолекулярными взаимодействиями, не согласуется с тем, что самое короткое расстояния Co...Co в кристалле слишком велико и составляет 7.99 Å.

Приближение наблюдаемой температурной зависимости магнитной восприимчивости (Рис. 108), а также полевой зависимости намагниченности (Рис. 109) при помощи спин-гамильтониана (42) с использованием программы PHІ [248] привело к следующим значениям магнитных параметров: $g_{\perp} = 2.08$, $g_{\parallel} = 3.09$, $D = -86$ см⁻¹. Достигнуть согласования между экспериментальными и расчетными данными удалось только при использовании отрицательного значения D и аксиально-симметричного g -тензора.

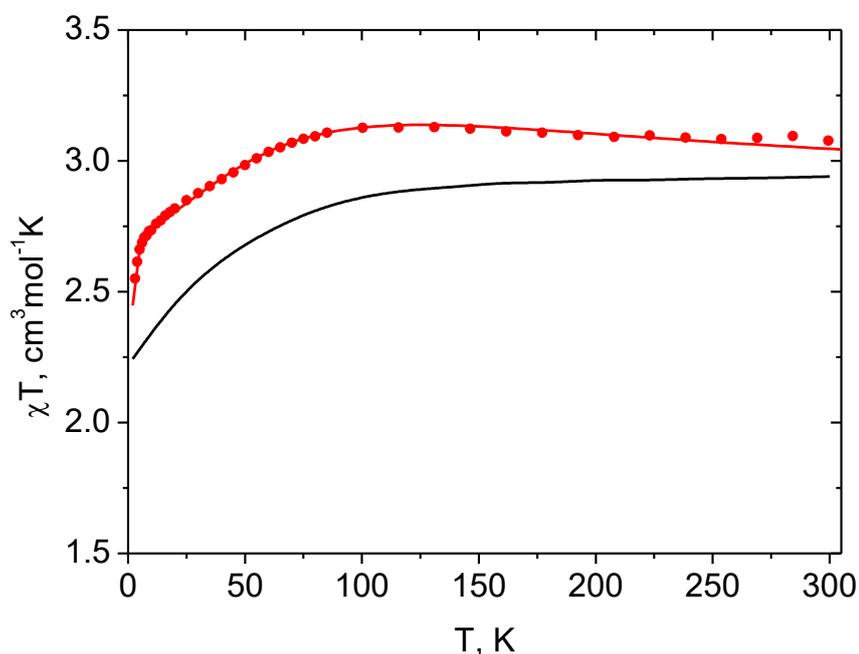


Рис. 108. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ по данным *dc*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** (●), ее аппроксимация с использованием спин-гамильтониана (42) (красная линия) и сравнение с данными квантовохимического *ab initio* расчета (черная линия).

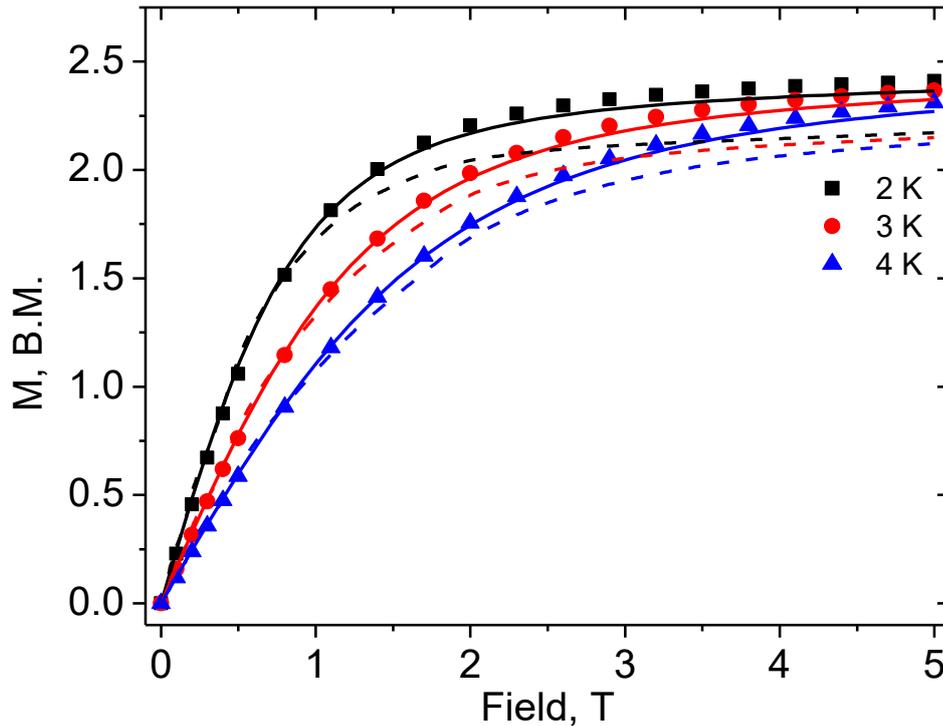


Рис. 109. Кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 2, 3 и 4 К, их аппроксимация с использованием спин-гамильтониана (42), сплошные линии), а также результаты их моделирования в рамках CASSCF расчетов (пунктирные линии).

В спектрах ЯМР клатрохелатов $[\text{Ni}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и $[\text{Mn}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** химические сдвиги как протонов (Рис. 110 и Рис. 112 соответственно), так и ядер ^{13}C (Рис. 111 и Рис. 113 соответственно) пиридиноксиматных фрагментов достигают сотен м.д. Однако для апикальной фенильной группы, расположенной на расстоянии, превышающем пять химических связей, от инкапсулированного иона металла, они близки к таковым для диамагнитных комплексов $[\text{Fe}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **39** и $[\text{Zn}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **42**. Последнее указывает на то, что индуцированные парамагнитные сдвиги имеют контактный характер с небольшим псевдоконтактным вкладом. С другой стороны, ядра апикальной фенильной группы в клатрохелате $[\text{Co}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** демонстрируют очень большие парамагнитные сдвиги (Рис. 114 и Рис. 115 в случае спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соответственно).

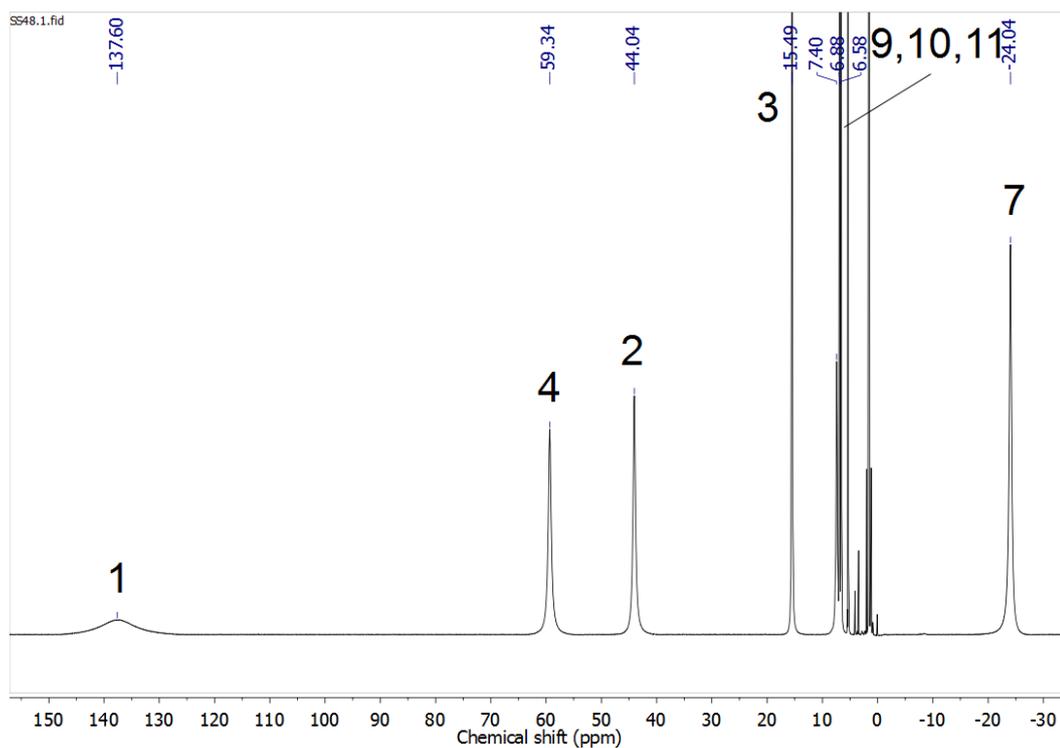


Рис. 110. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Ni}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и его соотношение.

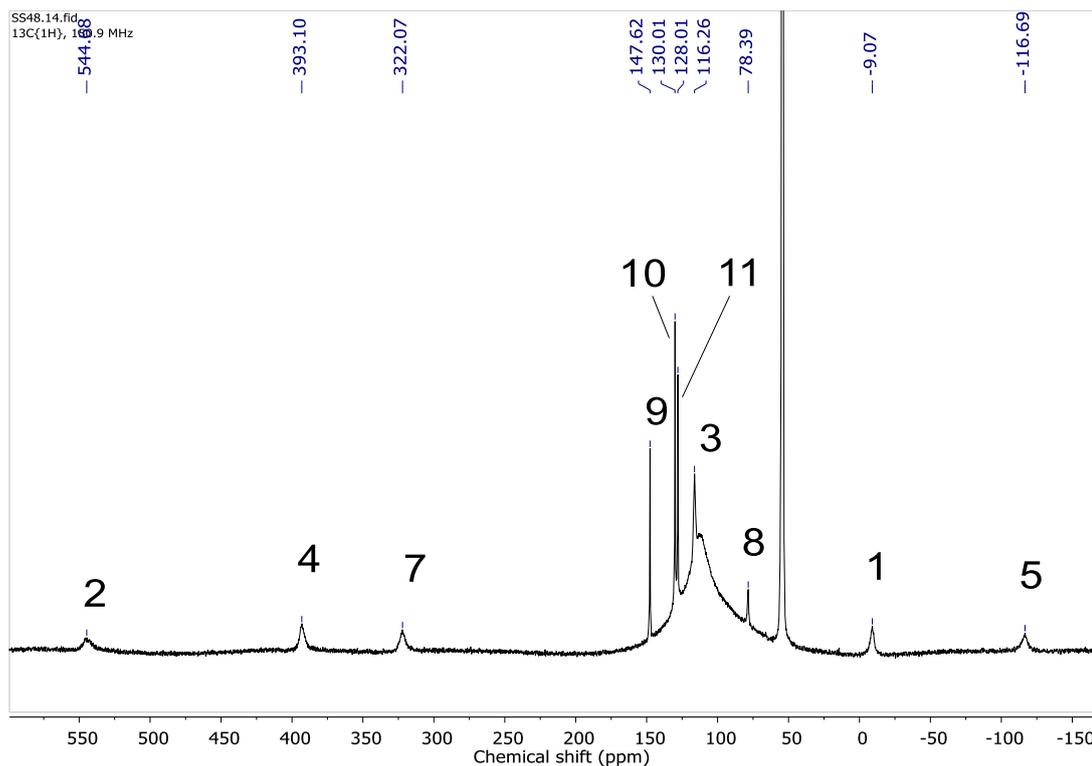


Рис. 111. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Ni}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и его соотношение.

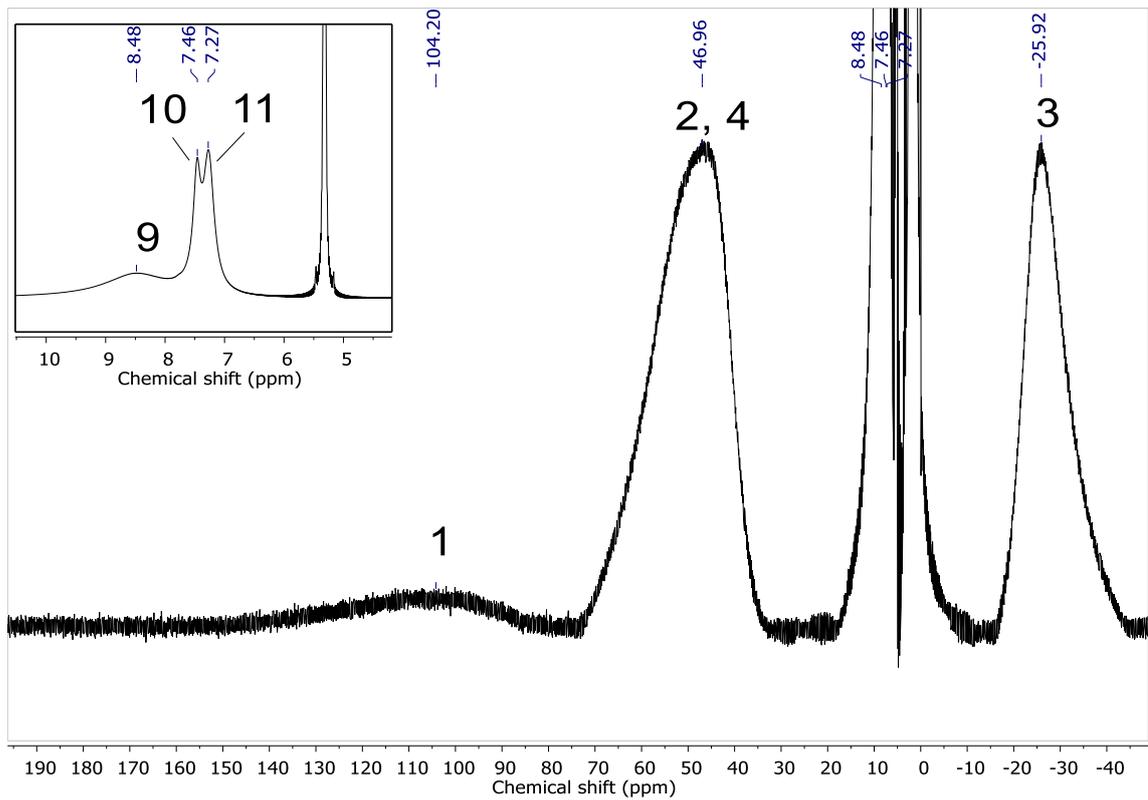


Рис. 112. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Mn}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** и его соотносении.

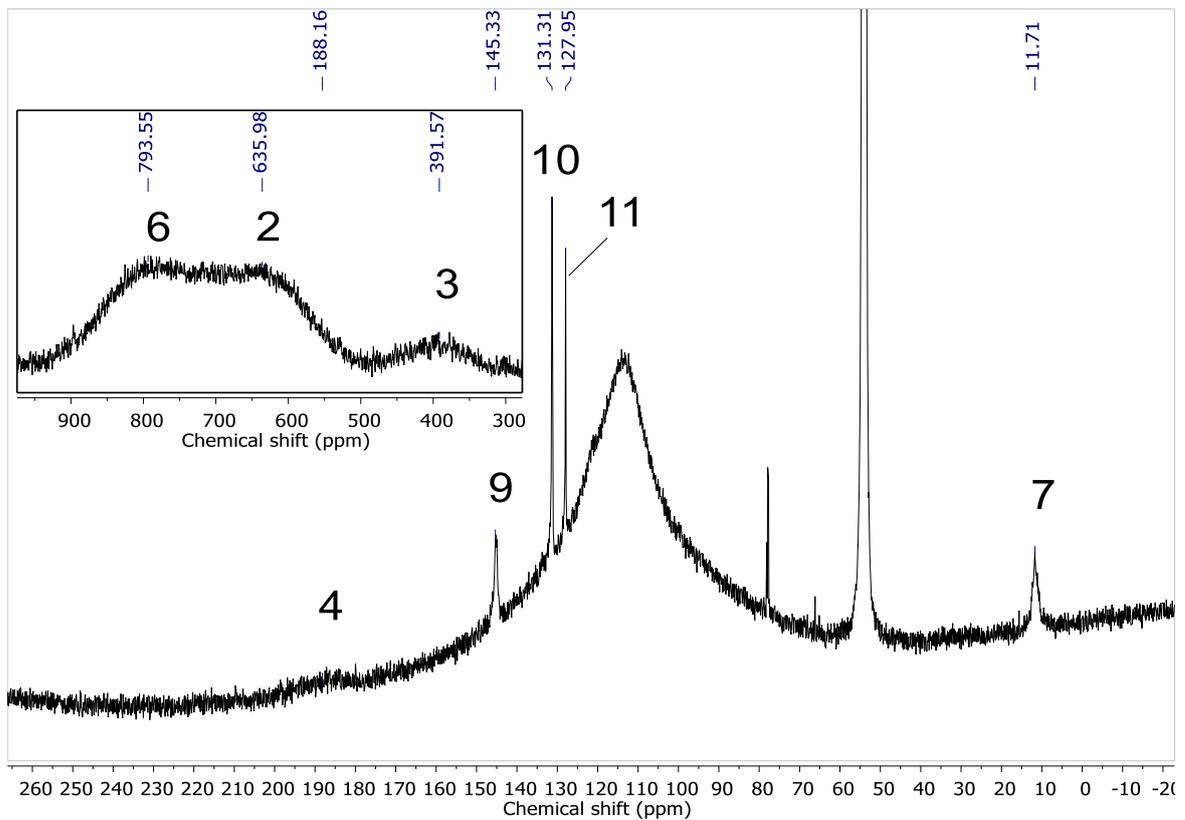


Рис. 113. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Mn}(\text{PyrgOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** и его соотносении.

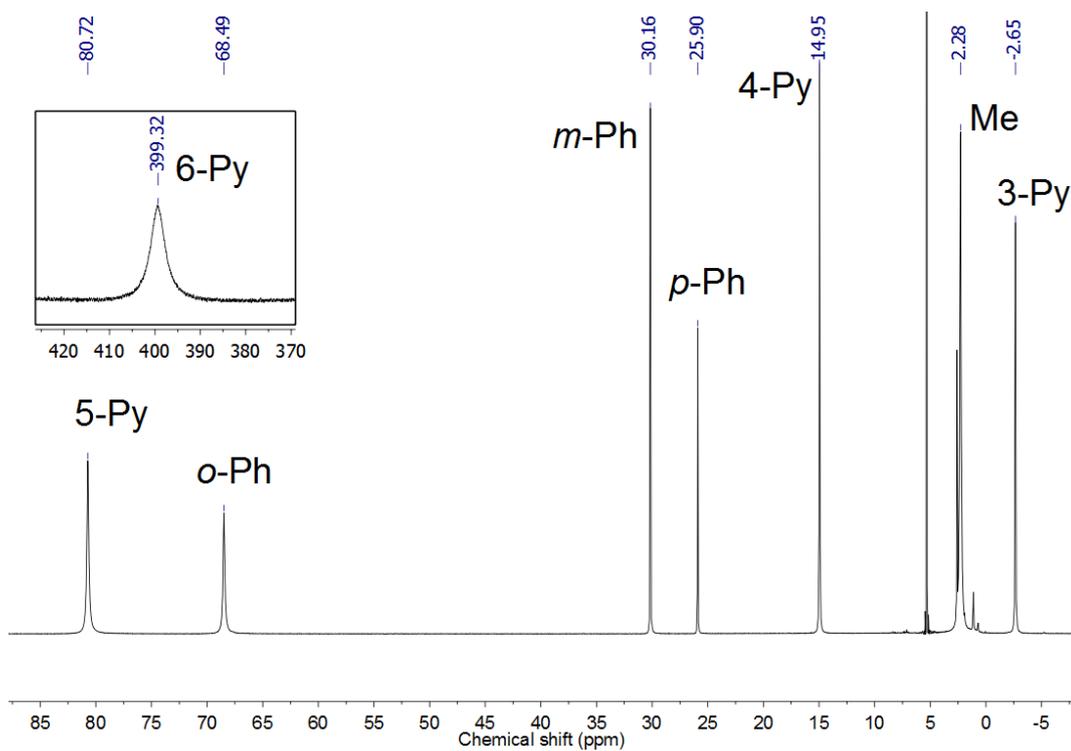


Рис. 114. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** и его соотношение.

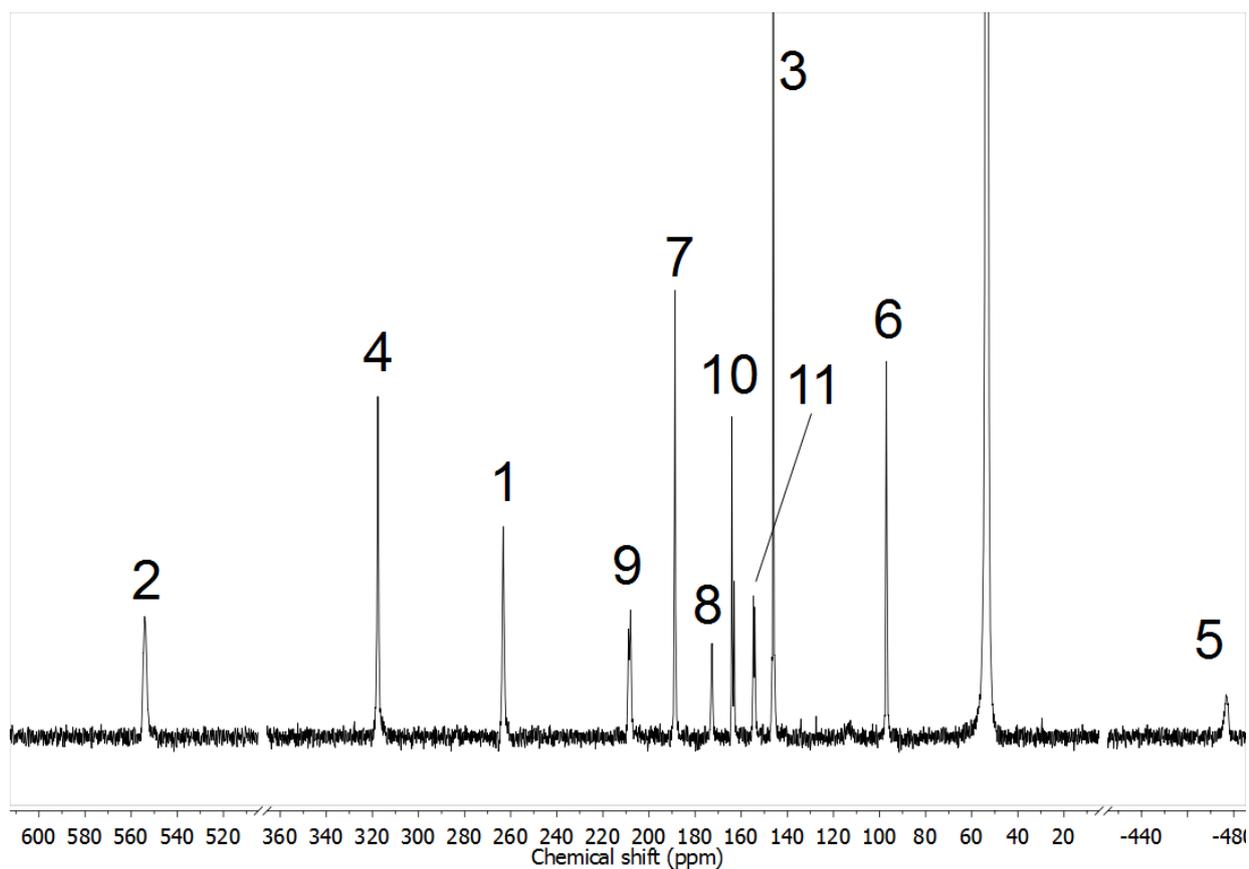


Рис. 115. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** и его соотношение.

Количественный анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР, описанный в Главе 2, для парамагнитных комплексов $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38**, $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** позволил добиться очень хорошего согласования данных, рассчитанных с использованием предлагаемого формализма, и экспериментальных данных (Рис. 116, Рис. 117 и Рис. 118 соответственно). При этом в случае клатрохелатов марганца и никеля такое соответствие было достигнуто без использования псевдоконтактного вклада, в полном согласовании с данными магнитометрии (см. выше).

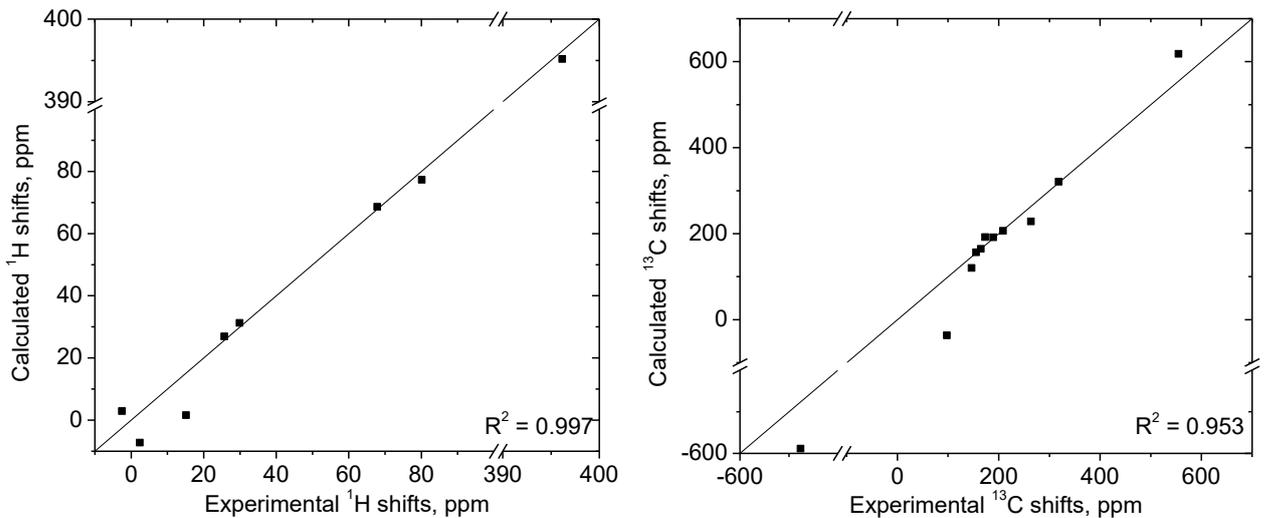


Рис. 116. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (вверху) и ^{13}C (внизу) для комплекса $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38**.

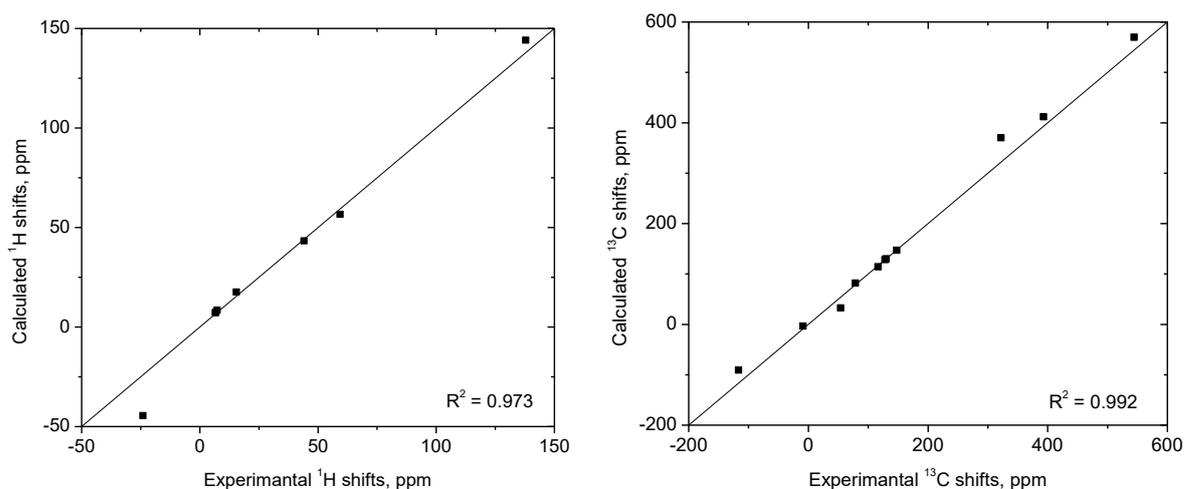


Рис. 117. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (слева) и ^{13}C (справа) для комплекса $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40**.

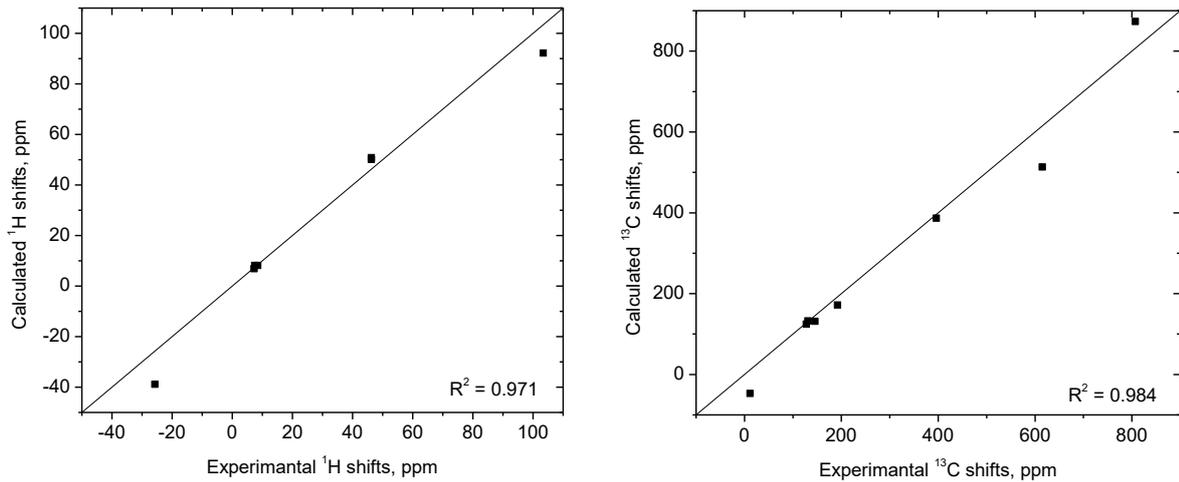


Рис. 118. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (слева) и ^{13}C (справа) для комплекса $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41**.

В случае клатрохелата кобальта $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** как данные магнитометрии, так и данные ЯМР свидетельствовали о значительной магнитной анизотропии, для количественной оценки которой были зарегистрированы спектры ЯМР в диапазоне температур от 195 до 270 К. Значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ в каждой точке (Рис. 119) были приближены при помощи спин-гамильтониана (42) со следующим выражением для индивидуальных компонентов тензора магнитной восприимчивости χ :

$$\chi_{ii} = \frac{N_A k T}{10} \frac{\partial^2 \ln Z_i}{\partial^2 B_i} \quad (50)$$

где Z_i — статистическая сумма, выражающаяся как $\sum_{i=1}^N e^{-\frac{E_i}{kT}}$, $i = x, y, z$.

Экспериментальные спектры ЯМР хорошо описывались значениями магнитных параметров ($g_{\perp} = 2.22$, $g_{\parallel} = 2.86$, $D = -95 \text{ см}^{-1}$), которые оказались близки к полученным из данных магнитометрии. Небольшие наблюдаемые различия в первую очередь связаны с разным фазовым состоянием образца в случае ЯМР и магнитометрии. Квантовохимический *ab initio* CASSCF расчет также дал схожие значения магнитных параметров ($g_x = 2.03$, $g_y = 2.05$, $g_z = 2.92$, $D = -78 \text{ см}^{-1}$, $E/D = 0.019$)

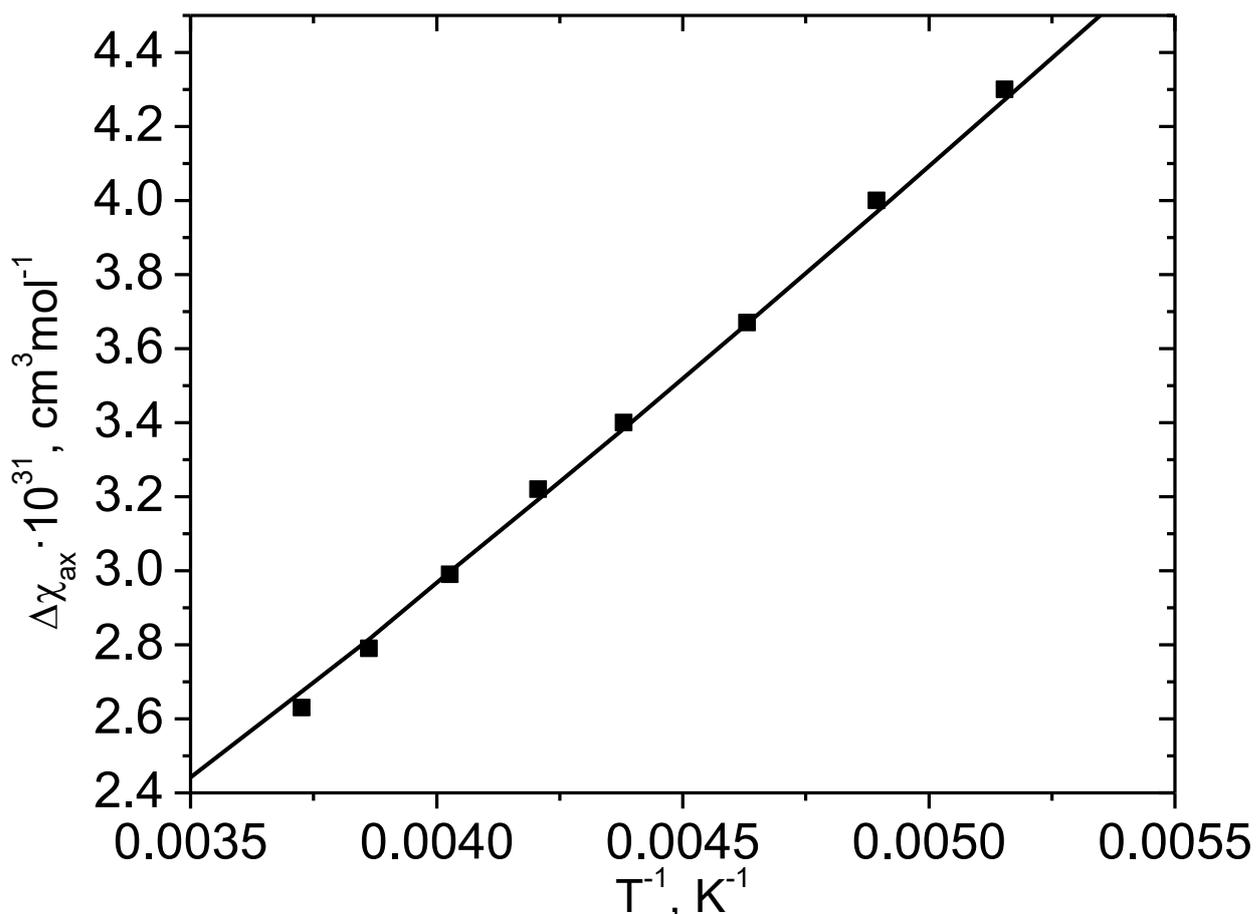


Рис. 119. Температурная зависимость значения аксиальной магнитной анизотропии $\Delta\chi_{ax}$ клатрохелата $[Co(PyrgOx)_3(BPh)]ClO_4$ **38** и их оптимизация при помощи спин-гамильтониана (42).

Полученные большие отрицательные величины энергии расщепления в нулевом поле свидетельствуют о том, что клатрохелат $[Co(PyrgOx)_3(BPh)]ClO_4$ **38** может быть потенциальным мономолекулярным магнитом. По данным *ас*-магнитометрии пик в частотной зависимости несинфазной намагниченности присутствует уже в нулевом внешнем магнитном поле (Рис. 120). При этом его положение практически не зависело от температуры (при температурах ниже 8 К), что указывает на вклад КТН.

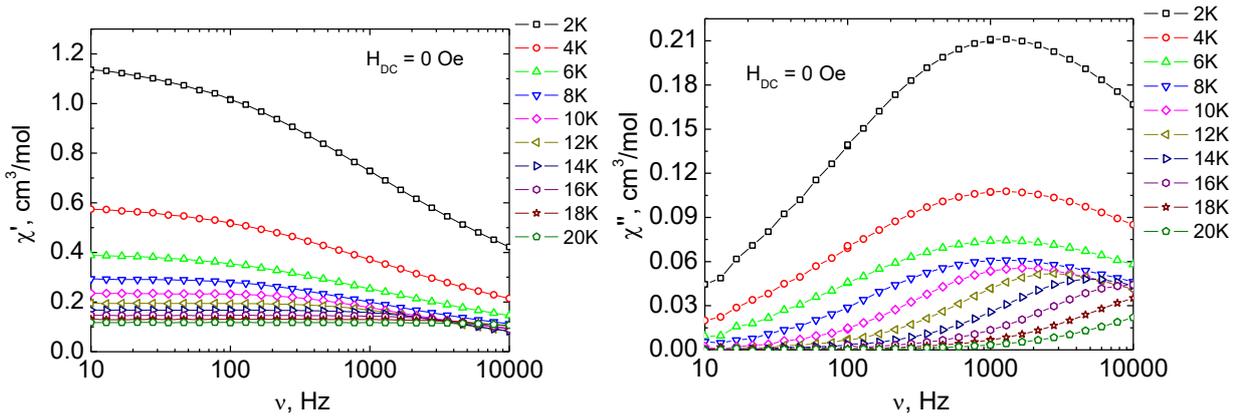


Рис. 120. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в отсутствие внешнего магнитного поля.

Приложение внешнего магнитного поля в 1000 Э не изменило температурную зависимость положения максимума в частотной зависимости несинфазной компоненты магнитной восприимчивости (Рис. 121) до самых низких температур, при которых проводили измерения, что свидетельствует о заметном снижении вероятности КТН в приложенном поле. Дальнейшее увеличение напряженности внешнего магнитного поля не привело к заметному замедлению спиновой динамики (Рис. 122).

Диаграмма Аргана, построенные на основе данных магнитометрии при разных значениях температуры (Рис. 123, **Таблица 20** и **Таблица 21** для данных в нулевом магнитном поле и поле 1 кЭ соответственно) и напряженности внешнего магнитного поля (Рис. 124, **Таблица 22**), были проанализированы с использованием обобщенной модели Дебая.

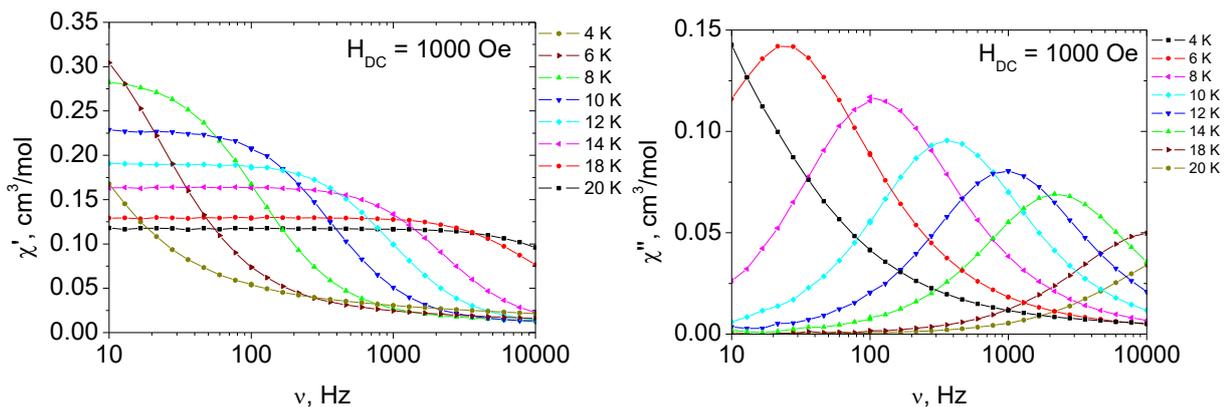


Рис. 121. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{VPh})]\text{ClO}_4$ **38** в приложенном магнитном поле 2 кЭ.

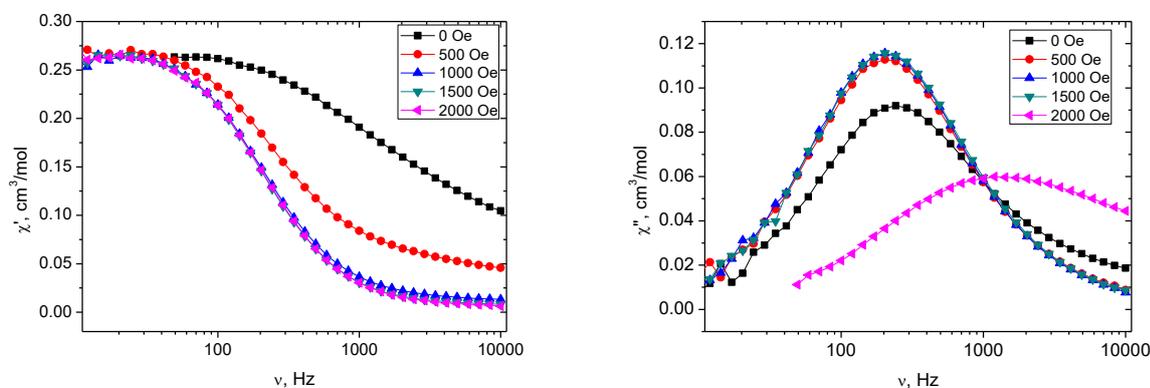


Рис. 122. Частотные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{VPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 9 К в различных магнитных полях.

Анализ температурной зависимости времени магнитной релаксации (Рис. 125) подтвердил вывод о том, что при температурах ниже 8 К спиновая динамика системы полностью определяется КТН (т.е. магнитная релаксация не увеличивается при дальнейшем понижении температуры). Стоит отметить, что ненулевой вклад КТН свидетельствует либо об отклонении геометрии комплекса от идеальной аксиальной симметрии в кристалле, либо о дополнительных вкладах, связанных с сверхтонкими [117] или диполь-дипольными взаимодействиями [11]. Данный эффект полностью исчезает при приложении внешнего магнитного поля, приводящему к нетривиальной температурной зависимости времени релаксации (Рис. 125).

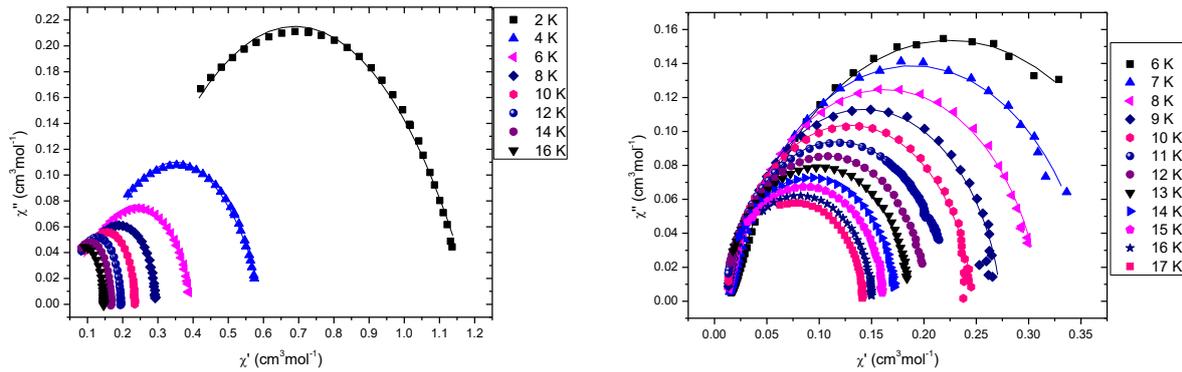


Рис. 123. Температурно-зависимые диаграммы Аргана по данным *ас*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в нулевом внешнем магнитном поле (слева) и после приложения магнитного поля 1 кЭ (справа). Сплошные линии соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая.

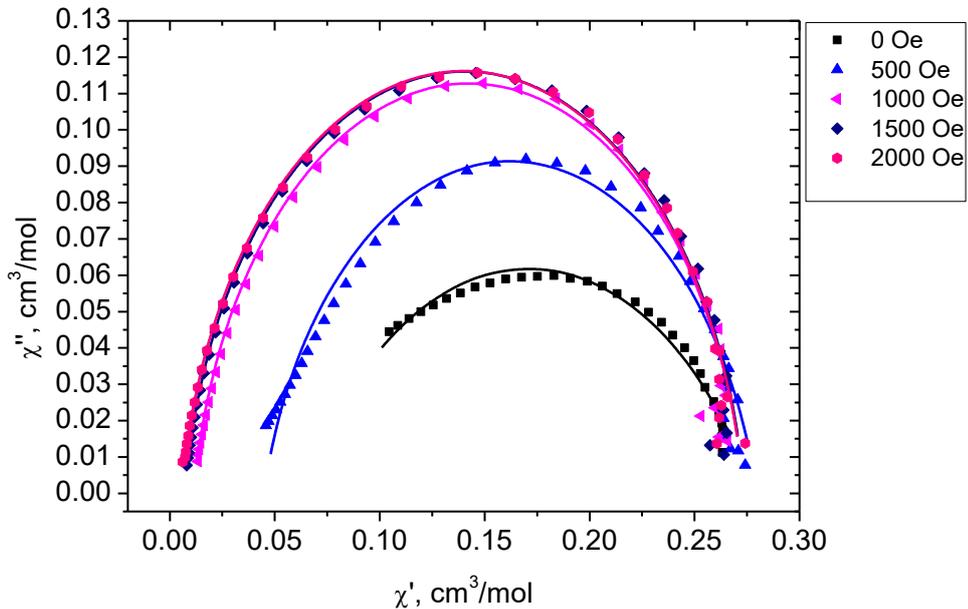


Рис. 124. Поле-зависимые диаграммы Аргана по данным *ас*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 9 К. Сплошные линии соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая.

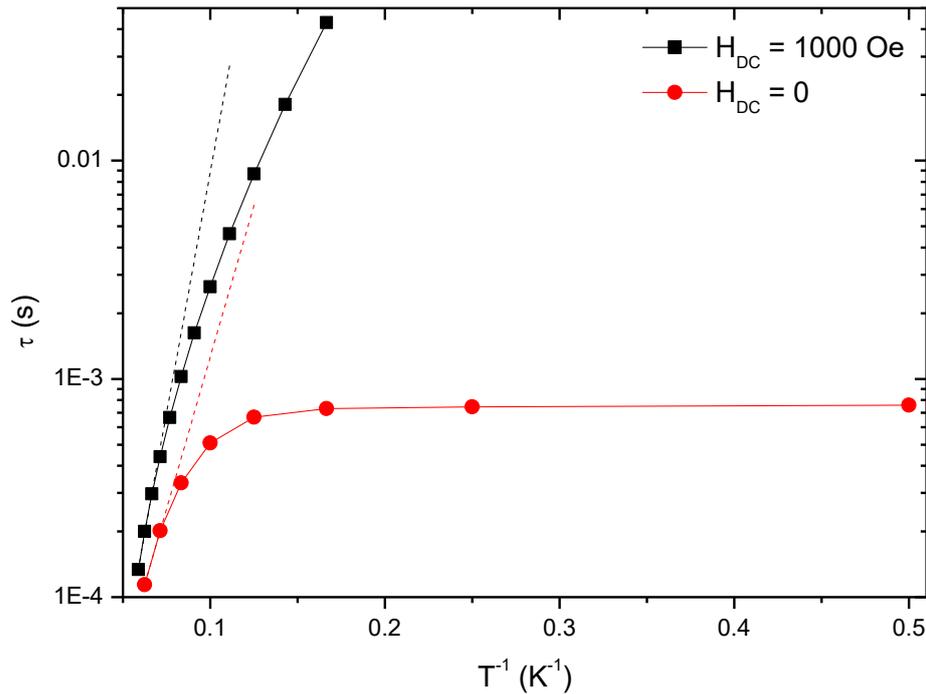


Рис. 125. Зависимости времени магнитной релаксации от обратной температуры (K^{-1}) $[\text{Co}(\text{PyOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в отсутствие (\bullet) и в присутствии (\blacksquare) внешнего постоянного магнитного поля. Сплошные линии соответствуют приближению экспериментальных данных выражением (51), а пунктирными линиями показана линейная аппроксимация уравнением (5).

Дальнейшее увеличение напряженности приложенного магнитного поля приводит к выходу графика полевой зависимости времени релаксации на плато (Рис. 126), что говорит о достаточно неэффективном вкладе прямого релаксационного механизма первого порядка. Для количественной интерпретации данных о спиновой динамике системы как температурные, так и полевые зависимости времени магнитной релаксации были приближены при помощи выражения (51), учитывающего все возможные пути релаксации (прямой, КТН, Рамановский и Орбаховский):

$$\tau^{-1} = AH^2T + \frac{B_1}{1+B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (51)$$

где A , B_1 , B_2 , C и n – коэффициенты, H – напряженность магнитного поля, T – температура, U – барьер Орбаховского процесса, τ_0 – время попытки, k – константа

Больцмана. Оцененная таким образом величина U составила 194.6 см^{-1} , что достаточно близко к ожидаемому значению $2|D|$.

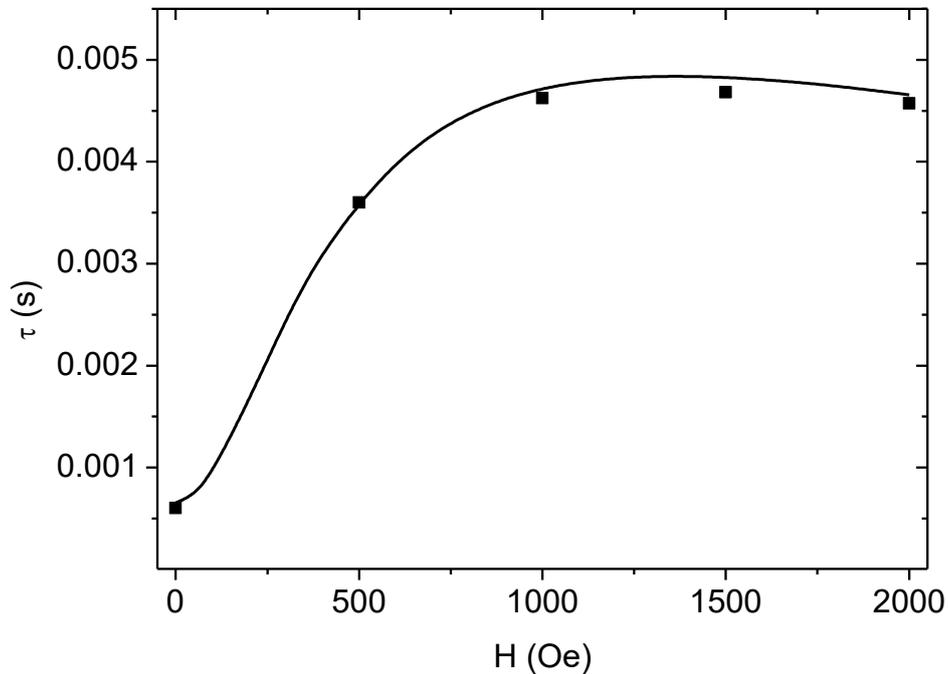


Рис. 126. Зависимость времени магнитной релаксации клатрохелата $[\text{Co}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** от напряженности внешнего магнитного поля при температуре 9 К. Приближение экспериментальных данных выражением (51) показано сплошной линией.

Приближение значений в трех точках, соответствующих самым высоким температурам измерения, с помощью аррениусовской зависимости $\tau = \tau_0 \exp(-U_{\text{eff}}/kT)$ (пунктирные линии на Рис. 125) дает заметно меньшую величину барьера обращения намагниченности (44.5 см^{-1} при отсутствии внешнего магнитного поля и 70.5 см^{-1} в приложенном поле 1 кЭ). Это свидетельствует о значительном вкладе альтернативных механизмов магнитной релаксации в общую спиновую динамику системы, снижающую перспективность комплекса $[\text{Co}(\text{PygOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** как МММ [201].

Таблица 20. Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3\text{VPh}]\text{ClO}_4$ **38** в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

T(K)	χ_S (см ³ моль ⁻¹)	χ_T (см ³ моль ⁻¹)	α	τ (с)
2	0.1850	1.1945	0.4872	0.000758
4	0.0996	0.6018	0.4746	0.000743
6	0.0764	0.4016	0.4380	0.00073
8	0.0691	0.3008	0.3593	0.000668
10	0.0628	0.2387	0.2580	0.000508
12	0.0550	0.1969	0.1786	0.000333
14	0.0490	0.1683	0.1261	0.000202
16	0.0445	0.1467	0.0937	0.000114

Таблица 21. Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии во внешнем магнитном поле 1000 Э для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3\text{VPh}]\text{ClO}_4$ **38** в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

T(K)	χ_S (см ³ моль ⁻¹)	χ_T (см ³ моль ⁻¹)	α	τ (с)
7	0.0151	0.3628	0.1421	0.0181
8	0.0134	0.3124	0.1146	0.0087
9	0.0115	0.2738	0.0935	0.004623
10	0.0107	0.2467	0.0818	0.002646
11	0.0103	0.2240	0.0813	0.001626
12	0.0096	0.2037	0.0793	0.001023
13	0.0094	0.1877	0.0738	0.000666
14	0.0095	0.1733	0.0716	0.000441
15	0.0103	0.1622	0.0706	0.000297
16	0.0115	0.1513	0.0715	0.0002
17	0.0119	0.1426	0.0740	0.000134

Таблица 22. Параметры, использованные для приближения данных ас-магнитометрии при температуре 9 К для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3\text{V3Ph}]\text{ClO}_4$ **38** в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).

H (Э)	χ_S (см ³ моль ⁻¹)	χ_T (см ³ моль ⁻¹)	α	τ (с)
0	0.0639	0.2778	0.3327	0.000604
500	0.0448	0.2797	0.1568	0.003601
1000	0.0115	0.2738	0.0935	0.004623
1500	0.0071	0.2737	0.0856	0.004682
2000	0.0057	0.2734	0.0876	0.004573

Таблица 23. Параметры, использованные для одновременного приближения температурной и полевой зависимостей времени магнитной релаксации клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3\text{V3Ph}]\text{ClO}_4$ **38** по уравнению (51)

$A, \text{с}^{-1} \text{КЭ}^{-2} \text{К}^{-1}$	0.8
$B_1, \text{с}^{-1}$	1350
$B_2, \text{КЭ}^{-2}$	55
$C, \text{с}^{-1} \text{К}^{-5}$	$5.54 \cdot 10^{-4}$
$\tau_0, \text{с}$	$3.55 \cdot 10^{-10}$
$U, \text{см}^{-1}$	194.6
n	5.78

Обнаруженное различие магнитных свойств пиридин- и пиразолоксиматных комплексов кобальта(II) в качестве МММ является ярким примером влияния реберной функционализации на магнитные свойства полученных соединений. Причины подобного поведения рассмотрены в заключительной части данной Главы.

6.4. Сравнение магнитных характеристик полученных мономолекулярных магнитов на основе клатрохелатов кобальта.

В заключение следует отдельно остановиться на сравнении данных о спиновой динамике МММ, полученных различными методами для разных соединений (Таблица 24). Во-первых, стоит отметить высокую предсказательную силу предложенного в Главе 2 подхода на основе спектроскопии ЯМР для быстрой оценки величины магнитной анизотропии парамагнитных соединений. Даже на качественном уровне простое увеличение величин парамагнитных сдвигов родственных соединений (Рис. 127) является критерием возрастания магнитной анизотропии и, как следствие, улучшения МММ-свойств.

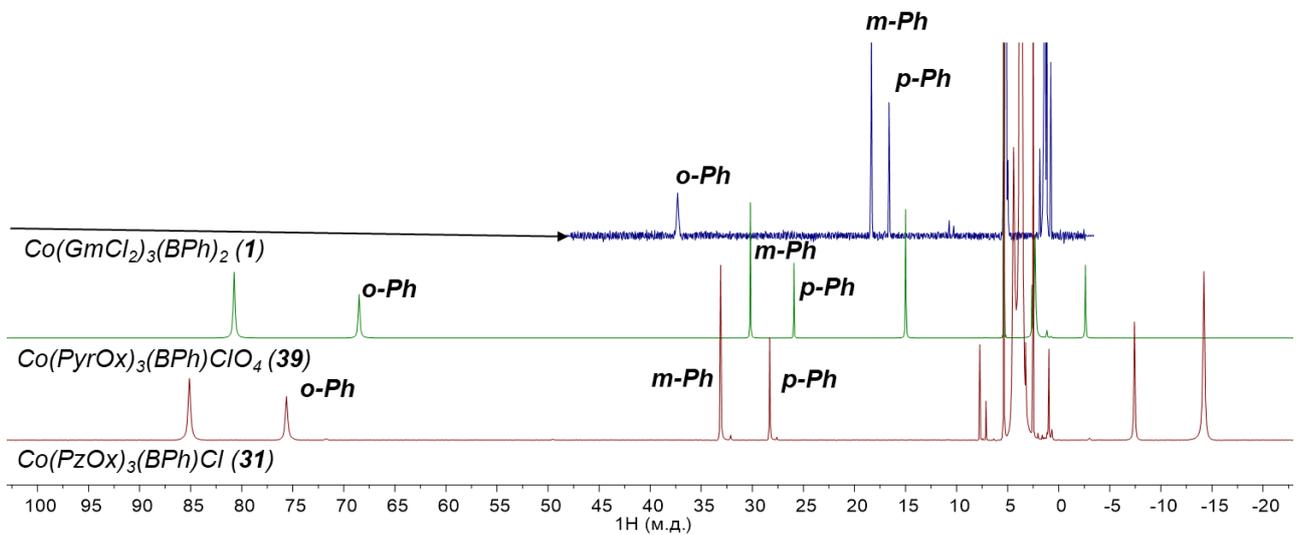


Рис. 127. Спектры ^1H ЯМР трех клатрохелатов кобальта(II) с идентичными апикальными фрагментами, иллюстрирующие рост магнитной анизотропии в ряду гексахлороклатрохелат < трис-пиридиноксимат < трис-пиразолоксимат.

Хотя, безусловно, этот подход не может предсказать все особенности спиновой динамики МММ в кристаллическом состоянии при гелиевых температурах, он позволяет быстро оценить энергию расщепления в нулевом поле – основной параметр, определяющий барьер перемагничивания. Это указывает на широкие перспективы его использования для быстрого скрининга рядов соединений без длительных процедур наработки, очистки и выделения вещества.

Таблица 24. Величины $2D$ для ряда клатрохелатов кобальта(II) по данным *dc*- и *ac*-магнитометрии, спектроскопии ЯМР, квантовохимических *ab initio* расчетов и спектроскопии ЭПР и их сравнение с эффективным барьером перемагничивания $U_{\text{эфф}}$.

Соединение	<i>dc</i> -магн.	<i>ac</i> -магн.	ЯМР	<i>ab initio</i>	ЭПР	$U_{\text{эфф}}$
Co(GmCl ₂) ₃ (BF) ₂ (24)	-87		-130	-125	-80	
[Co(PzOx) ₃ (BPh)]Cl (30)	-164	-152	-218	-220		71
[Co(PyrOx) ₃ (BPh)]ClO ₄ (38)	-172	-195	-190	-156		45
α -[Co(PzOx) ₃ (BHd)]Cl (α - 34)	-222	-192	-174	-305		180
β -[Co(PzOx) ₃ (BHd)]Cl (β - 34)	-148	-109	-174	-210		118

Во-вторых, для большинства полученных МММ эффективная величина барьера перемагничивания заметно меньше, чем предсказанная как $U = 2/D/$ из-за наличия побочных механизмов релаксации намагниченности. Это особенно заметно при замене хелатирующих пиразолоксиматных фрагментов на пиридиноксиматные, что приводит к исчезновению системы водородных связей с противоионом, образующим псевдосшивающий апикальный фрагмент, а также значительному снижению жесткости инкапсулирующего лиганда и, как следствие, к увеличению эффективности КТН и двухквантового Рамановского процесса. Таким образом, увеличение жесткости клеточного лиганда, приводящей к стабилизации симметричной тригонально-призматической геометрии, можно рассматривать как один из приоритетных синтетических подходов, направленных на получение МММ с улучшенными магнитными характеристиками.

Наконец, уже полученные комплексы являются одними из лучших МММ на основе *d*-переходных металлов. Так, многие из них на момент публикации имели рекордные значения барьера перемагничивания среди комплексов кобальта(II). Это обусловлено тригонально-призматической геометрией и связанными с ней особенностями электронного строения этих клатрохелатов, а также их химической устойчивостью, простотой их получения и функционализации. Эти особенности, вместе с возможностями обратимого электрохимического переключения редокс-состояний инкапсулированных ионов металлов, создания полиядерных комплексов с различной степенью электронного взаимодействия между металлоцентрами, легкостью иммобилизации полученных соединений на подложку желаемой природы,

делают клатрохелаты кобальта(II) исключительно перспективными молекулярным материалами для использования в молекулярной спинтронике.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы создания нового класса мономолекулярных магнитов на основе высокоспиновых тригонально-призматических комплексов кобальта(II). Показано, что большие величины аксиальной магнитной анизотропии и эффективного барьера перемагничивания обусловлены практически полной вырожденностью основного электронного состояния инкапсулированного иона металла в соединениях этого класса и связанным с ней вкладом орбитального момента в общий магнитный момент системы.
2. Сформулированы основные принципы молекулярного дизайна инкапсулирующих макрополициклических лигандов, направленные на стабилизацию заданного спинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II).
3. В ряду клатрохелатов кобальта(II) впервые обнаружены спиновые переходы, которые для ряда из них обладают отрицательной кооперативностью. Впервые экспериментально доказано, что даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут приводить к стабилизации Ян–Теллеровского искажения в кристалле, полностью определяя макроскопические магнитные свойства комплекса, в том числе – возможность температурно-индуцированного спинового перехода.
4. Разработан новый метод измерения энергии расщепления в нулевом поле с использованием спектроскопии ЭПР термически-возбужденных состояний для соединений, обладающих очень высокой отрицательной магнитной анизотропией, которые ранее считались непригодными для регистрации спектров ЭПР.
5. Предложен общий подход к интерпретации спектров ЯМР парамагнитных соединений, позволяющий одновременно проводить отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР и определять характеристики их магнитной анизотропии. Разработанный подход является общим и может быть использован для широкого круга парамагнитных комплексов переходных металлов, не требует их выделения в индивидуальном состоянии и является доступным методом определения

возможности использования соединений этого класса в качестве мономолекулярных магнитов.

6. Предложенный подход, основанный на использовании парамагнитной спектроскопии ЯМР, позволил осуществить направленный дизайн новых мономолекулярных магнитов с очень большими барьерами перемагничивания. Показана важность учета всех возможных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику такой системы и установлено влияние геометрии молекулы комплекса на относительные вклады этих механизмов.
7. Впервые обнаружено влияние конформационного полиморфизма на величину барьера перемагничивания, что однозначно указывает на необходимость учета супрамолекулярной организации кристаллов при оценке перспектив практического использования новых мономолекулярных магнитов.

Экспериментальная часть.

Магнитометрия

Магнитные измерения мелкокристаллических образцов клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** проводили с использованием MPMS SQUID магнитометра (Quantum Design), для измерения всех остальных образцов использовался PPMS магнитометр (Quantum Design). Во всех случаях мелкодисперсный мелкокристаллический образец иммобилизовали в органической вязкой матрице внутри поликарбонатной капсулы (вклады матрицы и капсулы вычитали из полученных данных перед дальнейшей их обработкой). *Dc*-измерения проводили в температурном диапазоне 1.7 – 300 К в полях напряженностью 0.1 Т, если не указано иное с градиентом поля 10 Т м^{-1} . В качестве калибровочного стандарта использовали $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. Точность измерения температуры и магнитной восприимчивости составляла $\pm 0.1 \text{ К}$ и $\pm 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно. При проведении расчета молярной магнитной восприимчивости вводили поправки на диамагнетизм образца с учетом констант Паскаля [264] и температурно-независимый парамагнетизм. В случае комплексов с возможностью спинового перехода относительные заселенности низкоспинового (НС) и высокоспинового (ВС) состояния определяли на основе температурной зависимости их эффективных магнитных моментов.

Симуляцию полученных данных проводили с использованием программы РН [248]. В качестве магнитных операторов использовали операторы Стивенса. Так, спин-гамильтониан (42) имел вид:

$$\hat{H} = \frac{D}{3} \hat{O}_2^0 + E \hat{O}_2^2 + \mu_B g B \hat{S} \quad (52)$$

где \hat{O}_2^0 и \hat{O}_2^2 представляют собой операторы Стивенса:

$$\hat{O}_2^0 = 3L_z^2 - L^2 \quad (53)$$

$$\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2} (L_+^2 - L_-^2) \quad (54)$$

При расчете не использовали отдельных членов, описывающих в явном виде орбитальный вклад в наблюдаемые магнитные свойства.

Спектроскопия ЭПР

Спектры ЭПР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Elexsys E580 (X/Q-диапазоны), оснащенном резонаторами ER 4118X-MD5W (в случае X-диапазона), ER 5106 QT (в случае Q диапозоне) и проточным криостатом Oxford Instruments. Для регистрации спектров в X-диапазоне использовали следующие значения параметров: микроволновая частота 9.4 ГГц, микроволновая мощность в диапазоне от 20 до 0.002 мВт, ширина развертки 1800 Гс, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 3 Гс, время конверсии и константа времени в диапазоне от 20.48 до 81.92 мс, цифровой разрешение 2048 точек. При регистрации спектров в Q-диапазоне микроволновая частота составляла 33.3 ГГц, микроволновая мощность в диапазоне от 20 до 0.002 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 3 Гс, время конверсии и константа времени в диапазоне от 20.48 до 81.92 мс, цифровой разрешение 4096 точек.

При регистрации спектров замороженных растворов проводили предварительную заморозку образца в жидком азоте до помещения его в криостат ЭПР. Диамагнитно-разбавленный монокристалл комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ был выращен из раствора комплексов $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** (5%) и $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10-dia** (95%) в смеси дихлорметан – *n*-гексан (1:5) при комнатной температуре. Спектры ЭПР, зависящие от ориентации образца, были зарегистрированы путем вращения ампулы с фиксированным монокристаллом вокруг вертикальной оси с шагом 5°.

Симуляции спектров ЭПР проводили при помощи программного пакета Easyspin [215] в рамках вычислительного комплекса MATLAB.

Температурные зависимости заселенности низкоспинового состояния комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** в разных фазовых состояниях при помощи спектроскопии ЭПР определяли на основе сравнения второго интеграла сигнала ЭПР

низкоспинового комплекса после полиномиальной коррекции базовой линии с температурно-независимым сигналом диэлектрического кольца резонатора ($g \approx 4$). При каждом значении температуры отдельно подбирали величину микроволновой мощности для исключения возможного частичного насыщения сигналов.

Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были зарегистрированы с использованием спектрометра ЯМР Bruker Avance 600 (с Ларморовой частотой 600.22 и 150.94 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^{11}B и ^{19}F были зарегистрированы с использованием спектрометра ЯМР Bruker Avance 400 (96.29 и 282.40 МГц соответственно). Калибровку температуры проводили с использованием стандартных образцов метанола и этиленгликоля для низко- и высокотемпературных экспериментов соответственно.

Измерения с использованием метода Эванса[265] проводили с использованием ампулы для ЯМР Wilmad с аксиальной вставкой, которая заполнялась дейтерированным растворителем с примесью 1% Me_4Si ; внешняя ампула содержала раствор анализируемого клатрохелата известной концентрации с таким же количеством Me_4Si . Изотропное значение молярной магнитной восприимчивости рассчитывали из разницы химических сдвигов Me_4Si в чистом растворителе и растворе парамагнитного комплекса ($\Delta\delta$, Гц) по следующему уравнению:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f m} + \chi_0 M + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)M}{m} - \chi_M^{dia} \quad (55)$$

где M — молекулярная масса изучаемого парамагнитного комплекса, г/моль; ν_0 — Ларморова частота спектрометра, Гц; S_f — множитель, зависящий от ориентации магнитного поля ЯМР спектрометра ($4\pi/3$ в случае сверхпроводящего магнита); m — концентрация изучаемого парамагнитного комплекса мг/см³; χ_0 — массовая магнитная восприимчивость растворителя, см³/моль; d_0 и d_s — плотности (температурно-зависимые) чистого растворителя и раствора соответственно, г/см³,

χ_M^{dia} — диамагнитная составляющая молярной магнитной восприимчивости, рассчитанная на основе констант Паскаля [264], см³/моль.

Парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР рассчитывали как разницу между химическим сдвигом ядра в парамагнитном комплексе и химическим сдвигом такого же ядра в его диамагнитном аналоге, таком как комплекс низкоспинового железа(II) или цинка(II). Дальнейшую интерпретацию данных проводили с использованием подхода, описанного в Главе 2.

Квантовохимические расчеты

Все квантовохимические расчеты проводили с помощью вычислительного пакета ORCA [266]. В качестве начального приближения для оптимизации геометрии комплексов использовали структуру, полученную методом PCA. Оптимизацию проводили с использованием функционала PBE [267] скалярного релятивистского приближения нулевого порядка (ZORA) [268] и SARC-версии [269] базисного набора def2-TZVP [270]. При расчете магнитных свойств в рамках CASSCF оптимизировали только позиции атомов водорода для учета влияния эффектов кристаллической упаковки на магнитные свойства клатрохелата.

При расчете парамагнитных сдвигов ЯМР эффекты сольватации учитывали при помощи модели COSMO [271]. Расчет констант Ферми проводили с использованием гибридного функционала PBE0 [272] и базисного набора def2-TZVP, модифицированного добавлением примитивов с экспонентами более высокого порядка для более точного описания электронной плотности вблизи ядра.

Ab initio CASSCF расчеты проводили с использованием базисного набора def2-TZVPP для атома кобальта и def2-TZVP [270] для всех остальных атомов. Активное пространство для CASSCF расчетов было выбрано таким образом, чтобы включить пять орбиталей кобальта d-типа, заселенных семью электронами (CAS(7, 5)), с учетом 10 возможных квадруплетных и сорока дублетных электронных конфигураций. Для ускорения процедуры вычисления использовали приближение RIJCOSX [273],

реализованное в рамках программного пакета ORCA. Динамическую корреляцию учитывали в рамках теории NEVPT2 (N-electron valence perturbation theory) [266] .

Соотнесение спектров ЯМР изученных комплексов кобальта(II), а также их парамагнитных и диамагнитных аналогов

Co(Cl₂Gm)₃(BPh)₂ (1)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 17.66 (шир. с, 2H, *para*-H), 19.58 (шир. с, 4H, *meta*-H), 40.38 (шир. с, 4H, *ortho*-H).

Fe(Cl₂Gm)₃(BPh)₂ (1-dia)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 7.41 (м, 4H, *ortho*-H), 7.43 (м, 2H, *para*-H), 7.81 (дд, 4H, *meta*-H). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 127.72 (с, *ortho*-Ph), 128.93 (с, 4H, *para*-Ph), 131.71 (с, *meta*-Ph).

Co[Gm(S(*n*-C₄H₉))₂]₃(BPh)₂ (2)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 0.34 (шир. с, 12H, β-CH₂), 0.41 (шир. с, 18H, CH₃), 0.73 (шир. с, 12H, γ-CH₂), 6.19 (шир. с, 12H, α-CH₂), 9.74 (шир. с, 2H, *para*-Ph), 10.23 (шир. с, 4H, *meta*-Ph), 19.40 (шир. с, 4H, *ortho*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 1.36 (с, α-CH₂), 14.44 (с, CH₃), 22.89 (с, γ-CH₂), 38.50 (с, β-CH₂), 131.67 (с, *para*-Ph), 133.23 (с, 4H, *meta*-Ph), 144.16 (с, *ortho*-Ph).

Co(Cl₂Gm)₃(BBu)₂ (3)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 9.03 (м, 4H, 3-CH₂), 15.18 (м, 6H, CH₃), 27.03 (м, 4H, 2-CH₂), 36.52 (с, 4H, CH₂B). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 18.23 (с, CH₃), 25.82 (с, 3-CH₂), 45.23 (с, 2-CH₂), 62.89 (с, CH₂-B).

Fe(Cl₂Gm)₃(BBu)₂ (3-dia)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 0.72 (м, 4Н, CH_2B), 0.93 (м, 6Н, CH_3), 1.39 (м, 4Н, 3- CH_2), 1.41 (м, 4Н, 2- CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 14.14 (с, CH_3), 15.96 (с, CH_2B), 25.61 (с, 2- CH_2), 25.82 (с, 3- CH_2), 127.85 (с, *мета*-Ph), 132.33 (с, 4Н, *орто*-Ph), 132.62 (с, *пара*-Ph).

Co[Gm(SPh) $_2$] $_3$ (BBu) $_2$ (4)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -0.53 (м, 4Н, CH_2B), 0.42 (м, 4Н, 2- CH_2), 0.57 (м, 6Н, CH_3), 0.84 (м, 4Н, 2- CH_2), 6.76 (шир. с, 2Н, *пара*-H), 7.55 (шир. с, 4Н, *мета*-H), 7.79 (шир. с, 4Н, *орто*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 15.63 (с, CH_3), 27.98 (с, 3- CH_2), 28.78 (с, 2- CH_2),

Co[Gm(S(*n*-C $_8$ H $_{17}$)) $_2$] $_3$ (BPh) $_2$ (5)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 0.77 (шир. с, 18Н, CH_3), 1.16 (шир. с, 72Н, CH_2), 6.13 (шир. с, 12Н, CH_2S), 9.83 (шир. с, 2Н, *пара*-Ph), 10.33 (шир. с, 4Н, *мета*-Ph), 15.91 (шир. с, 4Н, *орто*-Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 13.1 (с, CH_3), 15.71, 24.67, 30.59, 31.51, 31.65, 33.78, 35.59 (все с, CH_2), 123.88 (с, *инсо*-Ph), 131.67 (с, *пара*-Ph), 133.23 (с, 4Н, *мета*-Ph), 144.16 (с, *орто*-Ph).

CoBd $_2$ (SOct) $_2$ (BF) $_2$ (6)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2): δ (м.д.) - 0.77 (шир. с, 6Н, CH_3), 1.15 (шир. с, 40Н, CH_2), 5.03 (шир. с, 4Н, CH_2S), 6.51 (шир. с, 8Н, *мета*-Ph), 8.86 (шир. с, 4Н, *пара*-Ph), 9.57 (шир. с, 8Н, *орто*-Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2): 12.3 (с, CH_3), 15.8, 24.6, 30.3, 30.6, 31.2, 31.4, 31.5, 31.6, 33.8, 36.3 (all s, CH_2), 84.1 (с, *орто*-Ph), 122.9 (с, *пара*-Ph), 133.9 (с, *мета*-Ph). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -107.5 (BF).

CoBd $_2$ (GmCl $_2$) $_3$ (BF) $_2$ (7)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2): δ (м.д.) 6.55 (шир. с, 8Н, *мета*-Ph), 9.02 (шир. с, 4Н, *пара*-Ph), 10.02 (шир. с, 8Н, *орто*-Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2): 80.0 (с, *орто*-Ph), 124.9 (с, *пара*-Ph), 130.6 (с, *мета*-Ph). ^{19}F ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -107.0 (BF).

CoBd₂Dm(BF)₂ (8)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 18.31 (с, 18H, CH₃), 6.91 (шир. с, 12H, *мета*-Ph), 9.19 (шир. с, 6H, *пара*-Ph), 10.33 (шир. с, 12H, *орто*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 85.97 (с, *орто*-Ph), 122.59 (с, *пара*-Ph), 135.03 (с, *мета*-Ph). ¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): –110.1 (BF).

CoDm₂Bd(BF)₂ (9)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 18.93 (с, 18H, CH₃), 6.69 (шир. с, 12H, *мета*-Ph), 9.03 (шир. с, 6H, *пара*-Ph), 10.19 (шир. с, 12H, *орто*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 81.54 (с, *орто*-Ph), 122.29 (с, *пара*-Ph), 134.87 (с, *мета*-Ph). ¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): –111.6 (BF).

Co(GmCl₂)₃(BMe)₂ (10)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 41.3 (шир с, 6H, BCH₃),

Fe(GmCl₂)₃(BMe)₂ (10-dia)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 0.14 (шир с, 6H, BCH₃).

CoGm₃(BBu)₂ (11)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 1.59 (с, 4H, CH₂B), 0.16 (м, 4H, 2-CH₂), 0.41 (м, 6H, CH₃), 0.62 (м, 4H, 3-CH₂), 84.5 (с, 6H, HC=N). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): – 1.88 (с, CH₂–B), 15.46 (с, CH₃), 27.62 (с, 2-CH₂), 28.88 (с, 3-CH₂).

FeGm₃(BBu)₂ (11-dia)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 0.39 (м, 4H, CH₂B), 0.77 (м, 6H, CH₃), 1.20 (м, 8H, CH₂CH₂), 7.58 (м, 6H, H). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 15.88 (с, CH₃), 18.55 (с, CH₂B), 27.95, 28.11 (два с, CH₂CH₂); 141.63(с, C=N).

CoDm₃(BBu)₂ (12)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): - 19.26 (с, 18H, CH₃), - 1.25 (с, 4H, CH₂B), 0.35 (м, 4H, 2-CH₂), 0.50 (м, 6H, CH₃), 0.71 (м, 4H, 3-CH₂). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): - 2.76 (с, CH₂B), 15.66 (с, CH₃ (Bu)), 28.13, 30.64 (два с, CH₂CH₂), 48.58 (CH₃(Dm)), 134.42 (с, C=N).

FeDm₃(BBu)₂ (12-dia)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 0.40 (м, 4H, CH₂B), 0.79 (м, 6H, CH₃ (Bu)), 1.25 (м, 8H, CH₂CH₂), 2.20 (м, 18H, CH₃(Dm)). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 14.79 (с, CH₃(Dm)), 15.99 (с, CH₃ (Bu)), 19.47 (с, CH₂B), 27.98, 28.69 (два с, CH₂CH₂); 153.05 (с, C=N). ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 8.56 (шир. с, O₃BC).

CoBd₃(BBu)₂ (13)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): - 0.25 (м, 4H, CH₂B), 0.49 (м, 6H, CH₃), 0.74 (м, 8H, CH₂CH₂), 6.79 (шир. с, 12H, *мета*-Ph), 9.09 (шир. с, 6H, *пара*-Ph), 10.36 (br. d, 12H, *орто*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): - 1.78 (с, CH₂B), 15.75 (с, CH₃), 28.01 (с, 3-CH₂), 32.66 (с, 2-CH₂), 90.49 (с, *орто*-Ph), 121.00 (с, *пара*-Ph), 136.52 (с, *мета*-Ph).

FeBd₃(BBu)₂ (13-dia)

H ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 0.18 (т, 4H, CH₂B), 0.54 (т, 6H, CH₃), 0.93, 0.94(два м, 8H, CH₂CH₂), 7.19 (м, 12H, *мета*-Ph), 7.23 (м, 6H, *пара*-Ph), 7.31 (м, 12H, *орто*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ (м.д.): 15.89 (с, CH₂B), 18.72 (с, CH₃), 27.07, 28.29 (два с, CH₂CH₂), 129.57 (с, *мета*-Ph), 131.28 (с, *пара*-Ph), 131.93 (с, *инсо*-Ph), 132.73 (с, *орто*-Ph); 156.77 (с, C=N).

CoNx₃(BBu)₂ (14)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -33.34 (с, 12H, α - CH_2 (Nx)), -1.55 (с, 4H, CH_2B), 0.17 (м, 4H, 2- CH_2), 0.41 (м, 6H, CH_3), 0.6 (м, 4H, 3- CH_2), 5.00 (м, 12H, β - CH_2 (Nx)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -3.64 (с, CH_2B), 15.57 (с, CH_3), 22.14 (с, β - CH_2 (Nx)), 28.03 (с, 3- CH_2), 30.08 (с, 2- CH_2).

FeNx₃(BBu)₂ (14-dia)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 0.35 (т, 4H, CH_2B), 0.77 (т, 6H, CH_3), 1.65 (м, 12H, β - CH_2 (Nx)), 2.69 (м, 12H, α - CH_2 (Nx)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 15.99 (с, CH_3), 19.27 (с, CH_2B), 23.59 (с, β - CH_2), 27.94 (с, α - CH_2), 28.66 , 27.95 (два с, CH_2CH_2); 152.79 (с, $\text{C}=\text{N}$).

CoOx₃(BBu)₂ (15)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -3.60 (с, 12H, α - CH_2), -1.38 (с, 4H, CH_2B), 0.30 (м, 4H, 2- CH_2), 0.44 (м, 6H, CH_3), 0.63 (м, 4H, 3- CH_2), 1.70 (м, 12H, γ - CH_2), 2.68 (м, 12H, β - CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -3.77 (с, CH_2B), 15.73 (с, CH_3), 28.02 , 28.93 (два с, $(\beta + \gamma)$ - CH_2), 28.93 , 30.98 (два с, CH_2CH_2).

FeOx₃(BBu)₂ (15-dia)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): (Bu) +(Ox)), (Ox)), (Ox)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 16.02 (с, CH_3), 19.56 (br, CH_2B), 27.27 (с, α - CH_2 (Ox)), 27.97 (с, γ - CH_2), 28.76 , 27.97 (два с, CH_2CH_2), 29.87 (с, β - CH_2), 158.31 ($\text{C}=\text{N}$). ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 8.67 (шир. с, O_3BC).

Co(Gm)₃(BHd)₂ (16)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -1.38 (с, 4H, CH_2B), 0.37 (м, 4H, 2- CH_2), 0.79 (м, 4H, 3- CH_2), 0.90 (м, 6H, CH_3), 0.95 (м, 4H, 4- CH_2), 1.05 (м, 4H, 5- CH_2), 1.12 (м, 4H, 6- CH_2), 1.28 (м, 36H, $(\text{CH}_2)_9$), 84.96 (с, 6H, $\text{HC}=\text{N}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): -4.39 (с, CH_2B), 14.26 (с, CH_3), 22.82 (с, 15- CH_2), 24.73 (с, 2- CH_2), $29.43 - 29.83$ (м, $(\text{CH}_2)_{10}$), 32.05 (с, 14- CH_2), 32.84 (с, 3- CH_2).

FeGm₃(BBu)₂ (16-dia)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 1.10 – 1.33 (м, 56H, (CH₂)₁₄), 7.60 (м, 6H, H).

¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 14.81 (с, CH₃(Dm)), 15.89 (с, CH₃), 19.68 (с, CH₂B), 24.70 (с, 15-CH₂), 26.43 (с, 2-CH₂), 31.34 – 31.88 (м, (CH₂)₁₀), 33.92 (с, 14-CH₂), 35.12 (с, 3-CH₂), 141.61(с, C=N).

CoDm₃(BHd)₂ (17)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 20.32 (с, 18H, CH₃), – 1.39 (с, 4H, CH₂B), 0.26 (м, 4H, 2-CH₂), 0.61 (м, 4H, 3-CH₂), 0.77 (м, 6H, CH₃(Hd)), 0.81 (м, 4H, 4-CH₂), 0.93 (м, 4H, 5-CH₂), 1.00 (м, 4H, 6-CH₂), 1.14 (м, 36H, (CH₂)₉). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 3.50 (с, CH₂B), 15.85 (с, CH₃(Hd)), 24.65 (с, 15-CH₂), 28.27 (с, 2-CH₂), 31.32 – 31.62 (м, (CH₂)₁₀), 33.88 (с, 14-CH₂), 35.22 (с, 3-CH₂).

FeDm₃(BHd)₂ (17)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 1.12 – 1.32 (м, 56H, (CH₂)₁₄), 2.21 (м, 18H, CH₃(Dm)).

¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 14.82 (с, CH₃(Dm)), 15.89 (с, CH₃), 19.71 (с, CH₂B), 24.69 (с, 15-CH₂), 26.42 (с, 2-CH₂), 31.32 – 31.85 (м, (CH₂)₁₀), 33.93 (с, 14-CH₂), 35.13 (с, 3-CH₂), 153.01 (с, C=N). ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 8.61 (шир. с, O₃BC).

Co(Bd)₃(BHd)₂ (18)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 0.30 (с, 4H, CH₂B), 0.52 (м, 4H, 2-CH₂), 0.69 (м, 4H, 3-CH₂), 0.78 (м, 6H, CH₃), 0.87 (м, 4H, 4-CH₂), 0.92 (м, 4H, 5-CH₂), 1.02 (м, 4H, 6-CH₂), 1.16 (м, 36H, (CH₂)₉), 6.75 (шир. с, 12H, *мета*-Ph), 9.26 (шир. с, 6H, *пара*-Ph), 10.60 (шир. с, 12H, *орто*-Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): – 2.91 (с, CH₂B), 15.83 (с, CH₃), 24.62 (с, 15-CH₂), 30.49 (с, 2-CH₂), 31.29 – 31.64 (м, (CH₂)₁₀), 33.85 (с, 14-CH₂), 35.03 (с, 3-CH₂), 88.23 (с, *орто*-Ph), 120.09 (с, *пара*-Ph), 137.04 (с, *мета*-Ph).

Fe(Bd)₃(BHd)₂ (18-dia)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 0.15 (м, 4H, CH_2B), 0.76 (м, 6H, CH_3), 0.90 – 1.42 (м, 56H, $(\text{CH}_2)_{14}$), 7.18 (м, 12H, *meta*-Ph), 7.22 (м, 6H, *para*-Ph), 7.30 (м, 12H, *ortho*-Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 15.86 (с, CH_3), 19.11 (с, CH_2B), 24.65 (с, 15- CH_2), 25.90 (с, 2- CH_2), 31.78, 31.75, 31.72, 31.71, 31.69, 31.68, 31.65, 31.63, 31.55, 31.35 (all s, $(\text{CH}_2)_{10}$), 33.88 (с, 14- CH_2), 34.19 (с, 3- CH_2), 129.57 (с, *meta*-Ph), 131.29 (с, *para*-Ph), 131.95 (с, *unco*-Ph) 132.75 (с, *ortho*-Ph), 156.75 (с, C = N).

$\text{CoN}_x_3(\text{BHd})_2$ (19)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): – 32.27 (с, 12H, $\alpha\text{-CH}_2(\text{Nx})$), – 1.48 (с, 4H, CH_2B), 0.23 (м, 4H, 2- CH_2), 0.60 (м, 4H, 3- CH_2), 0.77 (м, 6H, CH_3), 0.80 (м, 4H, 4- CH_2), 0.93 (м, 4H, 5- CH_2), 1.02 (м, 4H, 6- CH_2), 1.15 (м, 36H, $(\text{CH}_2)_9$), 4.89 (м, 12H, $\beta\text{-CH}_2(\text{Nx})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): – 2.46 (с, CH_2B), 15.86 (с, CH_3), 22.20 (с, $\beta\text{-CH}_2(\text{Nx})$), 24.69 (с, 15- CH_2), 27.79 (с, 2- $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 31.36 – 31.67 (м, $(\text{CH}_2)_{10}$), 33.94 (с, 3- CH_2 и 14- $\text{CH}_2(\text{Hd})$ + 3- $\text{CH}_2(\text{Bu})$).

$\text{CoO}_x_3(\text{BHd})_2$ (20)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): – 3.56 (с, 12H, $\alpha\text{-CH}_2(\text{Ox})$), – 1.36 (с, 4H, CH_2B), 0.36 (м, 4H, 2- CH_2), 0.64 (м, 4H, 3- CH_2), 0.78 (м, 6H, CH_3), 0.85 (м, 4H, 4- CH_2), 0.96 (м, 4H, 5- CH_2), 1.04 (м, 4H, 6- CH_2), 1.16 (м, 36H, $(\text{CH}_2)_9$), 1.75 (м, 12H, $\gamma\text{-CH}_2(\text{Ox})$), 2.73 (м, 12H, $\beta\text{-CH}_2(\text{Ox})$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): – 3.90 (с, CH_2B), 15.84 (с, CH_3), 24.65 (с, 15- CH_2), 28.73 (с, 2- CH_2), 28.92 (с, $\gamma\text{-CH}_2(\text{Ox})$), 31.32 – 31.65 (м, $(\text{CH}_2)_{10}$), 33.89 (с, 14- CH_2), 35.25 (с, 3- CH_2).

$\text{Fe}(\text{Ox})_3(\text{BHd})_2$ (19-dia)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 0.38 (м, 4H, CH_2B), 0.76 (м, 6H, CH_3), 0.90 – 1.42 (м, 56H, $(\text{CH}_2)_{14}$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ (м.д.): 15.87 (с, CH_3), 19.71 (с, CH_2B), 24.67 (с, 15- CH_2), 26.42 (с, 2- CH_2), 31.34 – 31.87 (м, $(\text{CH}_2)_{10}$), 33.90 (с, 14- CH_2), 35.08 (с, 3- CH_2), 158.24 (с, C = N).

Co((C₆F₅S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (21)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: – 70.96 (д, J = 21.4, орто-F(реб)), – 75.24 (д, J = 21.4, орто-F(ап)), – 88.10 (т, J = 20.5, пара-F(реб)), – 93.09 (т, J = 19.9 Гц, пара-F(ап)), – 100.85 (м, мета-F(реб)), – 103.45 (м, мета-F(ап)).

Fe((C₆F₅S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (21-dia)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.: – 105.2 (т, мета-F(ап)), – 102.5 (д, мета-F(реб)), – 95.4 (т, пара-F(ап)), – 91.8 (т, пара-F(реб)), – 74.8 (т, орто-F(ап)), – 74.4 (т, орто-F(реб)).
¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: – 6.4 (с, СВ). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: 105.5 (т, unco-C(реб), ²J¹³_{C-¹⁹F} = 19), 109.7 (шир. с, unco-C(ап)), 139.2 (два т, мета-C(ап), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 261) 143.6 (два т, пара-C(ап), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 254) 150.4 (два т, орто-C(ап), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 250), 137.0 (два т, мета-C(реб), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 257), 144.8 (два д, пара-C(реб), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 246), 144.6 (с, C=N), 148.5 (два д, орто-C(реб), ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 252).

Co((ClC₆F₄S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (22)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.: – 64.80 (шир. с, орто-F(ар)), – 75.09 (шир. с, орто-F(rib)), – 80.94 (шир. с, мета-F(rib)), – 93.5 (шир. с, пара-F(ар)), – 103.18 (шир. с, мета-F(ар)).

Fe((ClC₆F₄S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (22-dia)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J: – 74.18 ÷ – 74.47 (м, 12F, орто-F(реб)), – 74.63 ÷ – 74.86 (м, 4F, орто-F(ап)), – 81.11 – – 81.38 (м, 12F, мета-F(реб)), – 95.10 (т, 2F, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 20.2, пара-F(ап)), – 104.55 (td, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 22.0, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 9.5, мета-F(ап)). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: 148.11 (дм, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 252, В-орто-C), 147.5 (дм, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 248, мета-C), 144.22 (с, C=N), 144.10 (дм, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 254, орто-C), 141.29 (дм, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 255, пара-C(ап)), 137.11 (д, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 246, мета-C(ап)), 109.74 (т, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 20.5, unco-C(реб)), 107.26 (т, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 19.9, ClC(реб)).

Co((CF₃C₆F₄S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (23)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: 1.55 (q, 18F, J = 21.7, CF₃), – 69.9 (м, 12F, *орто*-F(реб)), – 75.50 (д, J = 16.3, 4F, *орто*-F(ап)), – 79.42 (м, 12F, *мета*-F(реб)), – 92.33 (т, J = 20.2, 2F, *пара*-F(ап)), – 102.92 (м, 4F, *мета*-F(ап)).

Fe((CF₃C₆F₄S)₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (23-dia)

¹³C ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: 150.12 (dm, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 254.0, *орто*-C(ап)), 147.7 (dm, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 252.4, *мета*-C), 146.1 (dm, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 265.3, *орто*-C), 145.20 (с, C=N), 143.71 (д, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 256.0, *пара*-C(ап)), 139.19 (д, ¹J¹³_{C-¹⁹F} = 254.0, *мета*-C(ап)), 122.32 (q, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 274.4, CF₃), 115.43 (т, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 19.3, *унсо*-C(реб)), 112.9 (qt, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 35.1, ²J¹³_{C-¹⁹F} = 12.6, *унсо*-C(реб)(-CF₃)). ¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.; J, Гц: 20.81 (т, 18F, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 21.5), – 54.11 (dd, 12F, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 21.0, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 10.5, *орто*-F(реб)), – 55.96 (дд, 4F, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 22.0, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 8.1, *орто*-F(ап)), – 61.43 (dq, 12F, J = 21.0, 11.0, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 21.0, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 11.0, *мета*-F(реб)), – 74.99 (т, 2F, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 20.6, *пара*-F(ап)), – 85.10 (ддд, 4F, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 20.5, ³J¹⁹_{F-¹⁹F} = 22.0, ⁴J¹⁹_{F-¹⁹F} = 9.7, *мета*-F(ап)).

Co(GmCl₂)₃(BF)₂ (24)

¹⁹F ЯМР (CD₂Cl₂) δ, м.д.: – 62.4 (шир с, BF).

Co(GmCl₂)₃(BC₄H₇S)₂ (25)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 40.49 (шир. с, 2H, β'-H), 20.80 (шир. с, 2H, β-H), 20.48(шир. с, 2H, α-H).

Co(Cl₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (26)

¹⁹F ЯМР (C₆D₆) δ, м.д.: – 94.6 (шир. с, *мета*-F), – 87.6 (шир. с, *пара*-F), – 24.1 (шир. с, *орто*-F).

Fe(Cl₂Gm)₃(BC₆F₅)₂ (26-dia)

¹⁹F ЯМР (C₆D₆) δ, м.д.; J, Гц: – 73.91 (dd, J = 23.8, 9.4, 4F, *орто*-F), – 95.42 (т, J = 20.6, 2F, *пара*-F), – 104.49 (td, J = 22.9, 9.4, 4F, *мета*-F).

Co(Cl₂Gm)₃(BHd)₂ (27)

¹H ЯМР δ (м.д.): 35.50 (шир. с, 2H, 1-H), 27.18 (шир. с, 2H, 2-H), 15.58 (шир. с, 2H, 3-H), 10.38 (шир. с, 2H, 4-H), 7.17 (шир. с, 2H, 5-H), 5.26 (шир. с, 2H, 6-H), 3.97 (шир. с, 2H, 7-H), 3.11 (шир. с, 2H, 8-H), 2.53 (шир. с, 2H, 9-H), 2.12 (шир. с, 2H, 10-H), 1.85 (шир. с, 2H, 11-H), 1.65 (шир. с, 2H, 12-H), 1.52 (шир. с, 2H, 13-H), 1.40 (шир. с, 2H, 14-H), 1.38 (шир. с, 2H, 15-H), 0.93 (шир. с, 3H, 16-H). ¹³C ЯМР δ (м.д.): 16.89 (1-C), 58.25 (2-C), 50.41 (3-C), 39.72 (4-C), 36.32 (5-C), 34.21 (6-C), 32.80 (7-C), 31.89 (8-C), 31.26 (9-C), 30.84 (10-C), 30.54 (11-C), 30.29 (12-C), 29.85 (13-C), 32.31 (14-C), 23.01 (15-C), 14.41 (3H, 16-C).

Fe(Cl₂Gm)₃(Bn-C₁₆H₃₃)₂ (27-dia)

¹H ЯМР δ (м.д.): 0.72 (т, 2H, 1-H), 1.42 (т, 2H, 2-H), 1.37 (т, 2H, 3-H), 1.27 (шир. с, 22H, (4-14)-H), 1.31 (т, 2H, 15-H), 0.90 (т, 3H, 16-H). ¹³C ЯМР δ (м.д.): 16.38 (1-C), 23.74 (2-C), 32.82 (3-C), 29.88 ((4-12)-C), 29.52 (13-C), 32.08 (14-C), 22.85 (15-C), 14.29 (16-C).

Co(Br₂Gm)₃(BBu)₂ (28)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ(м.д.): 9.08 (br s, 6H, CH₃), 15.01 (br s, 4H, CH₂), 26.00 (br s, 4H, CH₂), 35.14 (br s, 4H, CH₂B).

Fe(Br₂Gm)₃(BBu)₂ (28-dia) ¹H ЯМР (CDCl₃) δ(м.д.): 0.75 (т, 4H, CH₂B), 0.95 (т, 6H, CH₃), 1.43 (m, 8H, CH₂). ¹³C{¹H} ЯМР (CDCl₃) δ(м.д.): 14.2 (CH₃), 25.6 (CH₂), 26.0 (CH₂), 123.2 (C=N).

Co(Cl₂Gm)₃(BC₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₂ (29)

^1H ЯМР δ (м.д.): 19.72 (шир. с, 2H, *p*-H), 45.72 (шир. с, 1H, *o*-H). ^{19}F ЯМР δ (м.д.): 5.35 (с, 3F).

$\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CF}_3)_2)_2$ (29-dia)

^1H ЯМР δ (м.д.): 7.97 (2H, *p*-H), 8.21 (1H, *o*-H). ^{19}F ЯМР δ (м.д.): -4.57 (3F).

$[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ (30)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ 268.75 (шир. с, 3H, NH), 85.08 (шир. с, 3H, 5-Pz), 75.56 (шир. с, 2H, *орто*-Ph), 33.06 (шир. с, 2H, *мета*-Ph), 28.26 (шир. с, 1H, *пара*-Ph), -7.46 (шир. с, 3H, 4-Pz), -14.25 (шир. с, 9H, CH₃). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2) δ 827.4 (шир. с, 5-Pz), 291.3 (с, CH₃), 288.7 (br.s, 4-Pz), 218.9 (с, *орто*-Ph), 210.2 (с, *unco*-Pz), 188.7 (шир. с, *unco*-Ph), 169.6 (с, *мета*-Ph), 159.1 (с, *пара*-Ph), -436.2 (с, CH₃-C=N).

$[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ (31)

^1H ЯМР (CDCl_3) δ 49.91 (шир. с, 9H, CH₃), 42.71 (шир. с, 3H, HC=CH), 27.33 (шир. с, 3H, NH), 23.73 (шир. с, 3H, HC=CH), 6.88, 6.41 (all br. s, 5H, Ph). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2) δ 784.80 (с, 5-Pz), 326.15 (с, *unco*-Pz), 286.38 (с, 4-Pz), 152.83 (с, CH₃), 145.17 (с, *орто*-Ph), 130.42 (с, *мета*-Ph), 125.38 (с, *пара*-Ph), 69.36 (шир. с, *unco*-Ph), -310.32 (с, CH₃-C=N).

$[\text{Zn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ (32)

^1H ЯМР (CDCl_3) δ 14.71 (с, 3H, NH), 7.79 (м, 2H, *орто*-Ph), 7.79 (с, 3H, 5-Pz), 7.33 (м, 2H, *мета*-Ph), 7.33 (м, 1H, *пара*-Ph), 6.51 (с, 3H, 4-Pz), 2.31 (с, 9H, CH₃). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 147.79 (с, CH₃-C=N), 147.15 (с, *unco*-Pz), 140.00 (шир. с, *unco*-Ph), 132.30 (с, *орто*-Ph), 132.20 (с, 5-Pz), 127.43 (с, *мета*-Ph), 127.24 (с, *пара*-Ph), 103.56 (с, 4-Pz), 11.72 (с, CH₃).

$[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$. (33)

^1H ЯМР (CDCl_3) δ 67.32 (шир. с, 3H, H), 40.29 (шир. с, 3H, Pz), 27.50 (шир. с, 3H, Pz), 7.36 (шир. с, 5H, Ph), 2.15 (шир. с, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 207.09 (с, Pz), 144.89 (с, Pz), 130.93, 128.04, 127.32 (all s, Ph), 31.01 (с, CH_3).

[Co(PzOx)₃(BHd)]Cl (34)

^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д.: 85.01 (br.s, 3H, NH), -8.39 (с, 3H, 5-Pz), -14.96 (с, 9H, CH_3), 90.74 (с, 2H, 1- CH_2 (Hd)), 64.23 (с, 2H, 2- CH_2 (Hd)), 37.02 (с, 2H, 3- CH_2 (Hd)), 24.10 (с, 2H, 4- CH_2 (Hd)), 16.27 (с, 2H, 5- CH_2 (Hd)), 11.46 (с, 2H, 6- CH_2 (Hd)), 8.19 (с, 2H, 7- CH_2 (Hd)), 5.99 (с, 2H, 8- CH_2 (Hd)), 4.47 (с, 2H, 9- CH_2 (Hd)), 3.45 (с, 2H, 10- CH_2 (Hd)), 2.77 (с, 2H, 11- CH_2 (Hd)), 2.29 (с, 2H, 12- CH_2 (Hd)), 1.95 (с, 2H, 13- CH_2 (Hd)), 1.73 (с, 2H, 14- CH_2 (Hd)), 1.55 (с, 2H, 15- CH_2 (Hd)), 1.01 (с, 3H, 16- CH_3 (Hd)). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2) δ , м.д.: -453.66 (с, 3-Pz), 287.35 (с, 4-Pz), 820.49 (с, 5-Pz), 226.09 (с, $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}=\text{N}$), 291.35 (с, CH_3), 114.36 (с, 2-C(Hd)), 75.91 (с, 3-C(Hd)), 54.63 (с, 4-C(Hd)), 46.09 (с, 5-C(Hd)), 40.64 (с, 6-C(Hd)), 37.12 (с, 7-C(Hd)), 34.79 (с, 8-C(Hd)), 33.20 (с, 9-C(Hd)), 32.38 (с, 10-C(Hd)), 32.11 (с, 11-C(Hd)), 31.36 (с, 12-C(Hd)), 30.79 (с, 13-C(Hd)), 30.1 (с, 14-C(Hd)), 22.96 (с, 15-C(Hd)), 14.28 (с, 16-C(Hd)).

[Fe(PzOx)₃(BHd)]Cl (35)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 28.16 (br s, 3H, NH), 22.99 (с, 3H, 4-Pz), 42.84 (с, 3H, 5-Pz), 49.31 (с, 9H, CH_3), 0.91 (br s, 2H, 1- CH_2 (Hd)), 1.28 (br m, 2- CH_2 - 15- CH_2 (Hd)), 1.13 (с, 3H, CH_3 (Hd)). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2) δ : -313.67 (с, 3-Pz), 281.24 (с, 4-Pz), 780.21 (с, 5-Pz), 340.24 (с, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$), 155.94 (с, CH_3), 29.67 (м, 2- CH_2 - 15- CH_2 (Hd)), 14.24 (с, CH_3 (Hd)).

[Zn(PzOx)₃(BHd)]Cl (36)

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 14.49 (с, 3H, NH), 7.72 (с, 3H, 5-Pz), 6.42 (с, 3H, 4-Pz), 2.29 (с, 9H, CH_3), 1.20-1.56 (br m, 2- CH_2 ÷ 15- CH_2 (Hd)), 0.88 (с, 3H, CH_3 (Hd)). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2)

δ : 147.02 (с, 3-Pz), 102.95 (с, 4-Pz), 131.65 (с, 5-Pz), 147.49 (с, CH₃-C=N), 11.55 (с, CH₃), 29.4–30.0 (br m, 2-CH₂ ÷ 15-CH₂(Hd)), 14.15 (с, CH₃(Hd)).

[Mn(PzOx)₃(BHd)]Cl (37)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂) δ : 64.15 (br s, NH), 40.55 (br s, Pz), 27.26 (br s, Pz), 1.52 (br s, CH₃), 1.52 (br s, *n*-C₁₆H₃₃).

[Co(PyrOx)₃BPh]ClO₄ (38)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -2.50 (с, 3H, 3-Py), 2.42 (с, 9H, CH₃), 15.12 (с, 3H, 4-Py), 25.71 (с, 1H, *p*-Ph), 29.93 (с, 2H, *m*-Ph), 67.86 (с, 2H, *o*-Ph), 80.12 (с, 3H, 5-Py), 396.17 (шир. с, 3H, 6-Py). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -476.48 (с, 2-Py), 97.70 (с, C=N), 146.74 (с, 4-Py), 155.36 (с, *p*-Ph), 164.71 (с, *m*-Ph), 189.38 (с, CH₃), 208.63 (с, *o*-Ph), 263.91 (с, 6-Py), 318.33 (с, 3-Py), 554.92 (с, 5-Py).

[Fe(PyrOx)₃(BPh)]ClO₄ (39)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 2.66 (с, 9H, CH₃), 7.06 (д, 3H, 6-Py, ³*J*_{HH} = 5.6 Гц), 7.36 (м, 3H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.51 (т, 3H, 5-Py, ³*J*_{HH} = 5.6 Гц), 7.76 (м, 2H, *o*-Ph), 7.94 (д, 3H, 3-Py, ³*J*_{HH} = 8.1 Гц), 8.06 (т, 3H, 4-Py, ³*J*_{HH} = 8.1 Гц). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 13.23 (с, CH₃), 124.52 (с, 3-Py), 125.77 (с, 5-Py), 127.43 (с, *m*-Ph), 127.95 (с, *p*-Ph), 131.71 (с, *o*-Ph), 137.92 (с, 4-Py), 152.96 (с, 6-Py), 158.02 (с, 2-Py), 160.56 (с, C=N).

[Ni(PyrOx)₃(BPh)]ClO₄ (40)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -24.04 (с, 9H, CH₃), 6.59 (с, 2H, *m*-Ph), 6.88 (с, 1H, *p*-Ph), 7.40 (с, 2H, *o*-Ph), 15.49 (с, 3H, 4-Py), 44.05 (с, 3H, 5-Py), 59.34 (с, 3H, 3-Py), 137.34 (шир. с, 3H, 6-Py). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -116.86 (с, 2-Py), -9.60 (с, 6-Py), 54.0 (с, C=N), 78.40 (с, *i*-Ph), 116.26 (с, 4-Py), 128.03 (с, *p*-Ph), 130.04 (с, *m*-Ph), 147.65 (с, *o*-Ph), 322.01 (с, CH₃), 393.09 (с, 3-Py), 544.22 (с, 5-Py).

[Mn(PyrOx)₃BPh]ClO₄ (41)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): -25.74 (шир. с, 6-Пу), 7.28 (шир. с, *m*-Ph), 7.45 (шир. с, *p*-Ph), 8.47 (шир. с, *o*-Ph), 46.28 (шир. с, 5-Пу, 7-Пу), 103.40 (шир. с, 8-Пу). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 11.73 (с, CH₃), 127.94 (с, *p*-Ph), 131.30 (с, *m*-Ph), 145.37 (с, *o*-Ph), 192.17 (шир. с, 5-Пу), 396.23 (шир. с, 6-Пу), 614.89 (шир. с, 7-Пу), 806.99 (шир. с, C=N).

[Zn(PyrOx)₃BPh]ClO₄ (42)

¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.47 (с, 9H, CH₃), 7.36 (т, 1H, *p*-Ph, ³J_{HH} = 7.11 Гц), 7.41 (м, 2H, *m*-Ph), 7.78 (д, 3H, 6-Пу, ³J_{HH} = 7.46 Гц), 7.88 (д, 2H, *o*-Ph, ³J_{HH} = 7.11 Гц), 7.94 (т, 3H, 4-Пу, ³J_{HH} = 5.36 Гц), 8.14 (т, 3H, 5-Пу, ³J_{HH} = 7.46 Гц), 9.02 (д, 3H, 3-Пу, ³J_{HH} = 5.36 Гц). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 13.23 (с, CH₃), 122.59 (с, 3-Пу), 127.77 (с, 4-Пу), 127.46 (с, *m*-Ph), 127.46 (с, *p*-Ph), 131.91 (с, *o*-Ph), 141.41 (с, 5-Пу), 149.71 (с, 6-Пу), 150.13 (с, 2-Пу), 150.37 (с, C=N).

Перечень формул

$$E = E_0 + \sum_n \frac{\partial E}{\partial s_n} s_n + \frac{1}{2} \sum_{n,k} \frac{\partial^2 E}{\partial s_n \partial s_k} s_n s_k \quad (1) \quad 15$$

$$\hat{H} = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + g_i \mu_B B_i S_i \quad (2) \quad 15$$

$$U = E_{M_S^{max}} - E_{M_S^{min}} = D \left(S^2 - \frac{S(S+1)}{2} \right) - D \frac{S(S+1)}{2} = DS^2 \quad (3) \quad 17$$

$$U = E_{M_S^{max}} - E_{M_S^{min}} = D \left(S^2 - \frac{S(S+1)}{2} \right) - D \left(\frac{1}{4} - \frac{S(S+1)}{2} \right) = D \left(S^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (4) \quad 17$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5) \quad 25$$

$$H = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + g\mu_B H_z S_z \quad (6) \quad 27$$

$$H_{rh} = E(S_x^2 - S_y^2) \quad (7) \quad 27$$

$$\tau^{-1} \sim H^3 cth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (8) \quad 35$$

$$\tau^{-1} = AH^2 T \quad (9) \quad 36$$

$$\tau^{-1} \sim H^5 cth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (10) \quad 36$$

$$\tau^{-1} = AH^4 T \quad (11) \quad 36$$

$$\tau^{-1} = \frac{4\omega_T^2 \tau_m}{1 + \tau_m^2 (E_S - E_{-S})^2 / \hbar^2} \quad (12) \quad 36$$

$$\tau^{-1} = \frac{4\omega_T^2 \tau_m}{1 + \tau_m^2 (E_S - E_{-S})^2 / \hbar^2} \quad (13) \quad 36$$

$$\tau^{-1} = CT^n \quad (14) \quad 36$$

$$\tau^{-1} = AH^k T + \frac{B_1}{1+B_2 H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (15) \quad 37$$

$$\chi T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1) \quad (16) \quad 41$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi T} \quad (17) \quad 41$$

$$\chi' = \chi \cos(\varphi) \quad (18) \quad 48$$

$$\chi'' = \chi \sin(\varphi) \quad (19) \quad 48$$

$$\chi'(v) = \frac{(\chi_T - \chi_S)}{1 + (v\tau)^2} \quad (20) \quad 48$$

$$\chi''(v) = \frac{v\tau(\chi_T - \chi_S)}{1 + (v\tau)^2} \quad (21) \quad 48$$

$$\chi'(v) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1+(v\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2)}{1+2(v\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2)+(v\tau)^{2-2\alpha}} \quad (22) \quad 49$$

$$\chi''(v) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(v\tau)^{1-\alpha}\cos(\pi\alpha/2)}{1+2(v\tau)^{1-\alpha}\sin(\pi\alpha/2)+(v\tau)^{2-2\alpha}} \quad (23) \quad 49$$

$$\hbar\nu = g\mu_B B_0 \quad (24) \quad 51$$

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B}^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + \hbar \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} + \hbar \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}} = \mu_B (B_x \quad B_y \quad B_z) \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} +$$

$$h(\hat{S}_x \quad \hat{S}_y \quad \hat{S}_z) \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} + h(\hat{S}_x \quad \hat{S}_y \quad \hat{S}_z) \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix} \quad (25) \quad 53$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \quad (26) \quad 53$$

$$\frac{\Delta A}{E} = \sigma \mu_B H \left[A_1 \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) + B_0 f(E) + \frac{C_0 f(E)}{kT} \right] \quad (27) \quad 58$$

$$\delta_{CS} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3kT g_N \mu_N} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot A_{iso} \quad (28) \quad 79$$

$$\delta_{PCS} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{ax} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \sin^2\theta \cos 2\varphi \right] \quad (29) \quad 79$$

$$\delta_{PCS} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{ax} (3\cos^2\theta - 1)] \quad (30) \quad 80$$

$$\Delta\chi_{ax} = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (31) \quad 80$$

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} \quad (32) \quad 80$$

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D} \cdot (1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (33) \quad 80$$

$$\Delta\chi_{ax}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} - \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D} \cdot (1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (34) \quad 80$$

$$\delta_{\text{эксн}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{CS} + \delta_{PCS} \quad (35) \quad 81$$

$$\hat{H} = \sum_i [\hat{H}_Z(i)] + \sum_k [\hat{H}_{NZ}(k) + \hat{H}_{NQ}(k)] + \sum_{i>j} \hat{H}_{ZFS}(i,j) + \sum_{i,k} \hat{H}_{HF}(i,k) \quad (36) \quad 88$$

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \sum_k \hat{H}_{HF}(k) = \mu_e \mathbf{B} g \hat{S} + h \hat{S} A^{Co} \hat{I} + h \hat{S} \sum_{k=1}^n \mathbf{A}_k^N \hat{I}_k^N \quad (37) \quad 90$$

$$g = \sqrt{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi g_{xx}^2 + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi g_{yy}^2 + \cos^2 \theta g_{zz}^2} \quad (38) \quad 91$$

$$A = \sqrt{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi A_{xx}^2 + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi A_{yy}^2 + \cos^2 \theta A_{zz}^2} \quad (39) \quad 91$$

$$\delta_{PCS} = \frac{\Delta \chi_{ax}}{12\pi} \sum_i W_i \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (40) \quad 122$$

$$I \sim P_{+1/2} - P_{-1/2} = \frac{1}{1 + \exp(2D + 2g\beta H/kT) + \exp(2D + g\beta H/kT) + \exp(3g\beta H/kT)} - \frac{1}{1 + \exp(2D - 2g\beta H/kT) + \exp(2D - g\beta H/kT) + \exp(-3g\beta H/kT)} \quad (41) \quad 132$$

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B g B \hat{S} \quad (42) \quad 145$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (43) \quad 151$$

$$M = - \frac{\partial E}{\partial B} \quad (44) \quad 151$$

$$M_a = \frac{\sum_{i=1}^N - \frac{\partial E_i}{\partial B_a} e^{-E_i/kT}}{\mu_B \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}} = \frac{kT}{\mu_B} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_a} \quad (45) \quad 151$$

$$\chi_{ab} = \frac{\partial M_a}{\partial B_b} = \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_a \partial B_b} \quad (46) \quad 151$$

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} + A H^2 T + C T^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (47) \quad 175$$

$$\hat{H} = \frac{D}{3} \hat{O}_2^0 + \mu_B (g_x \hat{S}_x B_x + g_y \hat{S}_y B_y + g_z \hat{S}_z B_z) \quad (48) \quad 175$$

$$\tau^{-1} = A + C T^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (49) \quad 183$$

$$\chi_{ii} = \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2 \ln Z_i}{\partial^2 B_i} \quad (50) \quad 202$$

$$\tau^{-1} = A H^2 T + \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} + C T^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT) \quad (51) \quad 207$$

$$\hat{H} = \frac{D}{3} \hat{O}_2^0 + E \hat{O}_2^2 + \mu_B g B \hat{S} \quad (52) \quad 216$$

$$\hat{O}_2^0 = 3L_z^2 - L^2 \quad (53) \quad 216$$

$$\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2} (L_+^2 - L_-^2) \quad (54) \quad 216$$

$$\chi_M = \frac{\Delta \delta M}{v_0 S_{fm}} + \chi_0 M + \frac{\chi_0 (d_0 - d_s) M}{m} - \chi_M^{dia} \quad (55) \quad 218$$

Перечень рисунков

- Рис. 1. Зеемановское расщепление энергетических уровней магнитным полем для систем с различным общим электронным спином в отсутствие расщепления (вверху) и присутствии магнитной анизотропии (внизу). 13
- Рис. 2. Схема расщепления энергетических уровней МММ – соединения с большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле 16
- Рис. 3. Спиновая структура соединения **Mn12**. Ионы марганца(IV) ($S = 3/2$) показаны синим цветом, ионы марганца(III) ($S = 2$) – красным, кислородные мостики – серым. 18
- Рис. 4. Основные механизмы спин-решеточной релаксации намагниченности в мономолекулярных магнитах: (а) прямой, (б) Рамановский первого порядка, (в) Рамановский второго порядка и (г) Орбаховский. Красные горизонтальные линии соответствуют энергетическим уровням спиновой системы, синие – энергетическим уровням решетки. Пунктирными линиями обозначены виртуальные состояния (показаны для частот, лежащих выше частоты Дебая). Градиентом синего цвета показано увеличение плотности высокоэнергетических акустических фононов и их исчезновение при превышении частоты Дебая. Дискретные уровни, соответствующие оптическим фононам, показаны зелеными линиями. Адаптировано с изменениями из [16]. 22
- Рис. 5. График спектральной плотности энергии фононов. Синей стрелкой обозначена плотность фононов, ответственных за прямой механизм релаксации, где ω – частота магнитного перехода в спиновой системе, а две красные стрелки соответствуют одному из наборов многих колебаний, вызывающих двухквантовые релаксационные процессы между такими же спиновыми уровнями с $\Delta E = h\omega = h(\omega_1 - \omega_2)$ 23
- Рис. 6. Схема, иллюстрирующая процесс передачи энергии от спиновой системы термостату посредством спин-фононной релаксации. 26
- Рис. 7. Квантовое туннелирование намагниченности через основное состояние (а), термически-активируемое КТН через первое (б) и второе (в) возбужденные

- состояния, а также КТН, индуцированное приложением внешнего магнитного поля (г)..... 28
- Рис. 8. Схема зависимости энергетических уровней мономолекулярного магнита с аксиальной магнитной анизотропией от напряженности приложенного магнитного поля. Красными точками обозначены значения поля, соответствующие пересечениям уровней, при которых может наблюдаться квантовое туннелирование намагниченности. 29
- Рис. 9. Петля магнитного гистерезиса для мелкокристаллического образца Mn_{12} , ориентированного в магнитном поле [24], и для его монокристалла [26]. 30
- Рис. 10. Структура димера $[\text{Mn}_4]_2$ (а) и сравнение кривых магнитного гистерезиса [35] для монокристаллов мономера Mn_4 (б) и димера $[\text{Mn}_4]_2$ (в). 32
- Рис. 11. Строение комплекса $[\text{Tb}_2]^{2+}$ (а) и сравнение кривых магнитного гистерезиса для исходного двухпалубного комплекса тербия $[\text{Tb}]^+$ и $[\text{Tb}_2]^{2+}$ [39]. 33
- Рис. 12. Схема, иллюстрирующая возникновение полевой зависимости намагниченности при фиксированной температуре образца. 39
- Рис. 13. Основные виды представления данных, получаемых в dc-магнитометрии: полевая зависимость намагниченности образца при фиксированной температуре (а), а также температурные зависимости магнитной восприимчивости (б), обратной магнитной восприимчивости (в), величины χ_T (г) и эффективного магнитного момента μ_{eff} (д). 41
- Рис. 14. Зависимость температуры (черная линия), магнитного поля (красная линия) и намагниченности образца (синяя линия) от времени в ходе типичного время-разрешенного магнитометрического эксперимента. 44
- Рис. 15. Зависимость температуры, напряженности магнитного поля и намагниченности образца от времени (а) и температурная зависимость намагниченности (б) в ходе ZFC/FC эксперимента..... 46
- Рис. 16. Зависимость синфазной χ' (черная линия) и несинфазной χ'' (красная линия) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего магнитного поля, рассчитанная по уравнениям (22) и (23) с использованием значений $\chi_T = 1$, $\chi_S = 1$,

- $\tau = 1$ и $\alpha = 0.2$. Стрелкой показан максимум в частотной зависимости несинфазной намагниченности..... 47
- Рис. 17. Диаграммы Аргана, рассчитанные по уравнениям (22) и (23) с использованием значений $\chi_T = 1$, $\chi_S = 1$, $\tau = 1$ и значений α от 0 до 0.3. 50
- Рис. 18. Расщепление энергетических уровней вследствие эффекта Зеемана в случае системы с одним неспаренным электроном (а), неспаренного электрона, взаимодействующего с ядром со спином $I = 1/2$ (б), системы с двумя неспаренными электронами (в) и соответствующие этим случаям спектры ЭПР. 51
- Рис. 19. (а) Схема, иллюстрирующая использование люминесцентной спектроскопии для изучения электронной структуры основного состояния МММ, и (б) спектр люминесценции поликристаллического образца $\text{Na}[\text{TbDOTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [93] в области, соответствующей $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ переходам, при возбуждении длиной волны 380 нм при комнатной температуре (штриховая линия) и при 77 К (сплошная линия). Рассчитанные уровни энергии мультиплета $^7\text{F}_6$ показаны серыми линиями. Вставка: полный спектр эмиссии. 56
- Рис. 20. (а) Схема, иллюстрирующая использование ЭСП для изучения электронной структуры возбужденного состояния МММ, и (б) сравнение электронных спектров поглощения комплексов урана в растворе тетрагидрофурана: $(\text{U}(\text{I})_3(\text{TГФ})_4)$, (красный, $f \rightarrow d$ переходы), $\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I})_2(\text{TГФ})$ (зеленый, $f \rightarrow d$ и слабые $f \rightarrow f$ переходы) и $[(\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I}))_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (синий, интенсивные $f \rightarrow f$ переходы) (адаптировано из [97]). 57
- Рис. 21. Схематическое изображение различных МКД термов. (а) А-терм, вызванный вырожденной природой возбужденного состояния. (б) В-терм, вызванный смешиванием состояний вследствие приложения магнитного поля. (в) С-терм, обусловленный вырожденной природой основного состояния. Красные линии изображают спектр МКД, черные линии – поглощение левополяризованного света, синие линии – поглощение правополяризованного света. 59

- Рис. 22. (а) Спектры МКД раствора Mn_{12} в смеси хлористый метилен:толуол (1:1) и (б) зависимость времени магнитной релаксации при 4 К от напряженности внешнего магнитного поля. Адаптировано из [100]..... 60
- Рис. 23. Спектры ЭПР в X-диапазоне замороженного раствора клатрохелатов $Co[Gm(S(n-C_4H_9)_2)_3(BC_6H_5)_2]$ (**2**, красная линия) и $Co[Gm(S(n-C_8H_{15}))_2)_3(BC_6H_5)_2]$ (**5**, черная линия) в толуоле при 30 К..... 85
- Рис. 24. Спектры ЭПР в X-диапазоне замороженного раствора клатрохелатов **5**, **6**, **7** и **8** (сверху вниз) в толуоле при 30 К..... 86
- Рис. 25. Спектр ЭПР раствора $Co(GmCl_2)_3(BMe)_2$ **10** в толуоле при 20 К в Q-диапазоне (черная линия) и его симуляция (красная линия). 87
- Рис. 26. (а) *d*-орбитали иона кобальта(II) в тригонально-призматическом поле лигандов, (б) снятие их вырождения под действием эффекта Яна-Теллера и (в) соответствующее искажение геометрии, связанное со смещением иона кобальта(II) из центра его координационного полиэдра. 88
- Рис. 27. Спектр ЭПР раствора $Co(GmCl_2)_3(BMe)_2$ **10** в толуоле при 20 К в X-диапазоне (красная линия) и его симуляция (черная линия). Симуляции спектров были выполнены при помощи программного пакета EasySpin [215]. Дополнительно показано значение g_{zz} компоненты *g*-тензора и расщепление указанной компоненты на восемь составляющие сверхтонким взаимодействием с ядром кобальта ^{59}Co 89
- Рис. 28. Спектр ЭПР комплекса $Co(GmCl_2)_3(BC_6H_5)_2$ **10** в одной из ориентаций монокристалла (X-диапазон, 20 К)..... 91
- Рис. 29. Молекулы комплекса $Co(GmCl_2)_3(BMe)_2$ **10** в элементарной ячейке кристалла..... 92
- Рис. 30. Системы координат, связанные с положением образца (*xuz*) и с основными компонентами *g*-тензора ($g_1g_2g_3$). 93
- Рис. 31. Рассматриваемые при симуляции спектров ЭПР системы координат и углы Эйлера, переводящие их друг в друга..... 93
- Рис. 32. Сравнение экспериментальных и симулированных спектров ЭПР (X-диапазон, 20 К), зарегистрированных для диамагнитно-разбавленного

монокристалла 5% $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2/95\%$ $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$, и расположение магнитных осей относительно молекулярной системы координат. Симулированные спектры получены с использованием следующих параметров: $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$; $A_{xx} = 130$ МГц; $A_{yy} = 15$ МГц; $A_{zz} = 370$ МГц; $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 42$ МГц..... 95

Рис. 33. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoDm}_3(\text{BVu})_2$ (**12**, А) и $\text{CoDm}_3(\text{BHd})_2$ (**17**, В), а также соответствующий симулированный спектр (С)..... 97

Рис. 34. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoVd}_3(\text{BVu})_2$ (**13**, А) и $\text{CoVd}_3(\text{BHd})_2$ (**18**, В), а также соответствующий симулированный спектр (С)..... 98

Рис. 35. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoNx}_3(\text{BVu})_2$ (**14**, А) и $\text{CoNx}_3(\text{BHd})_2$ (**19**, В), а также соответствующий симулированный спектр (С)..... 98

Рис. 36. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoOx}_3(\text{BVu})_2$ (**15**, А) и $\text{CoOx}_3(\text{BHd})_2$ (**20**, В), а также соответствующий симулированный спектр (С)..... 99

Рис. 37. Значения парамагнитных сдвигов для протонов апикальных заместителей в глиоксиматных (■), диметилглиоксиматных (▼), α -бензилглиоксиматных (◆), ниоксиматных (●) и октоксиматных (▲) *n*-бутилборатных (а) и *n*-гексадецилборатных (б) клатрохелатах кобальта(II) [218]..... 101

Рис. 38. Сравнение парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР в *n*-бутилборатных и *n*-гексадецилборатных клатрохелатах кобальта(II). Слабопольные парамагнитные сдвиги показаны красным, сильнопольные – синим..... 102

Рис. 39. Сравнение парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР клатрохелатов кобальта(II) с тиоарильными реберными фрагментами [220]. Слабопольные парамагнитные сдвиги показаны красным, сильнопольные – синим..... 103

Рис. 40. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для клатрохелатов, демонстрирующие практически завершённый (верхний график, $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BF})_2$ (**24**, ●), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2$ (**1**, ■), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_4\text{H}_7\text{S})_2$ (**25**, ▼)

и $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_6\text{F}_5)_2$ (**26**, ▲)) и незавершенный спиновые переходы (нижний график, $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ (**10**, ●), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$ (**3**, ■), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ (**27**, ▲) и $\text{Co}(\text{GmBr}_2)_3(\text{BBu})_2$ (**28**, ▼)..... 105

Рис. 41. Температурная зависимость углов между хелатирующими фрагментами клатрохелата **10** (*cent* соответствует геометрическому центру между шестью донорными атомами азота), демонстрирующая только небольшое изменение молекулярной геометрии при увеличении температуры. Величины углов изменяются от 119.7, 112.8 и 127.5° при 100 К до 120.2, 113.5 и 126.3° при 250 К для углов *A-cent-B*, *A-cent-C* и *B-cent-C* соответственно. 107

Рис. 42. Температурная зависимость объема элементарной ячейки для изоструктурных комплексов **10** (●) и **10-dia** (■). 108

Рис. 43. Температурная зависимость эффективного магнитного момента раствора клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** в толуоле по данным метода Эванса..... 109

Рис. 44. Температурная зависимость ЭПР спектров мелкокристаллического образца комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ **10** в толуоле. В качестве стандарта использовали слабополюсный сигнал диэлектрического кольца резонатора..... 110

Рис. 45. Температурная зависимость ЭПР спектров 5 мМ раствора комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** в толуоле. В качестве стандарта использовали слабополюсный сигнал диэлектрического кольца резонатора. Параметры симуляции выбранных спектров: 70К, $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$; 160К, $g_{xx} = 1.990$; $g_{yy} = 2.048$; $g_{zz} = 2.238$; 170К и 180К, $g_{iso} = 2.104$. Относительные ширины линий, рассчитанные с использованием анизотропного параметра *Hstrain*, составляли 1.0, 9.5, 7.9 и 8.4 при 70, 160, 170 и 180 К соответственно. 111

Рис. 46. Температурная зависимость длин связей Co-N (Å) и общий вид комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** по данным РСА (В)..... 112

Рис. 47. Температурная зависимость максимального собственного значения матрицы параметров анизотропных смещений (λ_1) для инкапсулированного иона металла в изоструктурных комплексах $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** и $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10-dia** по данным РСА..... 112

- Рис. 48. Температурная зависимость заселенности высокоспинового состояния комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$ **10** в разных фазовых состояниях: монокристалл (\blacktriangledown , по данным анализа параметров анизотропных смещений), мелкокристаллический образец (\blacktriangle , по данным прямого измерения магнитной восприимчивости), мелкокристаллический образец с большой степенью перетирания (\bullet , по данным интегрирования сигнала ЭПР низкоспинового комплекса) и 5 мМ раствор в толуоле (по данным спектроскопии ЭПР (\blacksquare) и метода Эванса (\blacktriangleleft)..... 113
- Рис. 49. Срез поверхности адиабатического потенциала по осям деформации Q_1 (стабилизированной кристаллической упаковкой) и Q_2 (не стабилизированной кристаллической упаковкой). LS_1^c и LS_1^s отвечают низкоспиновому состоянию в кристалле и растворе, соответственно; ΔE^c и ΔE^s – энергетический барьер температурно-индуцированного спинового перехода в кристалле и растворе соответственно..... 115
- Рис. 50. Температурная зависимость сигнала ЭПР мелкокристаллического образца клатрохелата **10** в Q-диапазоне. Параметры, использованные для симуляции: $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$ для всех симуляций; относительные ширины линий, рассчитанные с использованием анизотропного параметра H_{strain} , составляют 1.0, 1.9, 2.6 и 3.8 при 160, 180, 200 и 220 К соответственно. 116
- Рис. 51. Фрагменты кристаллической упаковки гексахлороклатрохелата кобальта(II) с метильными (а), *n*-бутильными (б) и *n*-гексадецильными (в) апикальными заместителями, иллюстрирующие межмолекулярные $\pi \dots \text{Cl}$ взаимодействия в кристаллах..... 117
- Рис. 52. Фрагменты кристаллической упаковки клатрохелатов кобальта(II) с тиофенильным (а) и пентафторфенильным (б) апикальными заместителями, а также атомами фтора (в) в апикальных положениях, иллюстрирующие $\text{Cl} \dots \pi$, $\text{F} \dots \pi$ и $\pi \dots \pi$ взаимодействия соответственно. Такие межмолекулярные взаимодействия не связывают хелатирующие фрагменты соседних молекул, что приводит к меньшей стабилизации Ян–Теллеровского искажения (выражаемой в

более симметричной локализации иона кобальта(II) внутри полости инкапсулирующего лиганда) и, соответственно, низкоспинового состояния.. 118

- Рис. 53. Спектр ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 298 К) диамагнитного комплекса $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27-dia** (а), а также спектр ^1H (б) и фрагменты двумерных спектров ^1H - ^{13}C HSQC (в) и ^1H - ^1H COSY (г, диагональные пики были подавлены с использованием свертки с соответствующей функцией для увеличения разрешения в сильнополевой части спектра) парамагнитного клатрохелата $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27** показывающие увеличение парамагнитных сдвигов при приближении к парамагнитному иону кобальта..... 121
- Рис. 54. Элементарная ячейка в кристалле комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27**..... 122
- Рис. 55. Общий вид клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-(CF}_3)_2)_2$ (**29**, а) и его диамагнитного аналога (**29-dia**, б) по данным РСА 123
- Рис. 56. Экспериментальные и рассчитанные парамагнитные сдвиги в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27**, полученные с использованием статической геометрии гексадецильного фрагмента (■) и в рамках модели динамического усреднения (▲) с использованием выражения (40). 124
- Рис. 57. Карты распределения ядер алифатического $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -фрагмента в пространстве, полученные из экспериментальных парамагнитных сдвигов на основе разработанной модели конформационной динамики..... 126
- Рис. 58. Сравнение экспериментальной температурной зависимости аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости для комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$ (**27**, ■) с рассчитанными при использовании выражения (34) и следующих значений $g_{\parallel}=2.4$, $g_{\perp}=2.2$, $D=-65 \text{ см}^{-1}$ (-)..... 127
- Рис. 59. Графическое представление энергетических уровней высокоспинового иона кобальта(II) с большой отрицательной величиной расщепления в нулевом поле в зависимости от внешнего магнитного поля. Запрещенные переходы обозначены красным, разрешенные – синим. Дополнительное расщепление на 8 подуровней вызвано сверхтонким взаимодействием с ядром ^{59}Co 129
- Рис. 60. Температурная зависимость формы линии (а) и интегральной интенсивности (б) сигнала ЭПР высокоспинового клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ **24** в Q-

- диапазоне. Теоретическая кривая рассчитана для энергии расщепления в нулевом поле $D = -40 \text{ см}^{-1}$ 130
- Рис. 61. Теоретические температурные зависимости относительных интенсивностей сигналов ЭПР при различных величинах энергии расщепления в нулевом поле (см^{-1}), рассчитанные с использованием выражения (41). 131
- Рис. 62. Орбитально-вырожденная конфигурация высокоспинового иона с электронной конфигурацией d^7 в тригонально-призматическом координационном окружении (а), а также основное (б) и возбужденное (в) состояния в случае искаженной Ян–Теллеровской конфигурации. 133
- Рис. 63. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (●) и обратной молярной магнитной восприимчивости $1/\chi$ (■) для парамагнитных клатрохелатов $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** и $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31**; приближения данных с использованием закона Кюри показаны красными линиями. 136
- Рис. 64. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** (CD_2Cl_2 , 600 МГц). 137
- Рис. 65. Спектр ^{13}C ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** (CD_2Cl_2 , без использования гетероядерной развязки, 600 МГц). 138
- Рис. 66. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31** (CD_2Cl_2 , 600 МГц). 139
- Рис. 67. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплекса $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **31** (CD_2Cl_2 , 600 МГц). 140
- Рис. 68. Спектр ^1H ЯМР комплекса $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** (CDCl_3 , 600 МГц). 141
- Рис. 69. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплекса $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **33** (CDCl_3 , 600 МГц). 142
- Рис. 70. Трис-пиразолоксиматный фенилборатный клатрохелат кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** и значения парамагнитных сдвигов (м.д.) его ядер по данным спектроскопии ЯМР при комнатной температуре. 144
- Рис. 71. Экспериментальные и рассчитанные ($R^2=0.989$) парамагнитные сдвиги в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР (показаны вместе) трис-пиразолоксиматного фенилборатного клатрохелата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. 145
- Рис. 72. Температурная зависимость величины χ_{MT} по данным dc -магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, ее аппроксимация с использованием спин-

- гамильтониана (42) (черная линия) и сравнение с данными, полученными из квантовохимических *ab initio* расчетов (красная линия). 146
- Рис. 73. Температурно-нормированные кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** при температуре 2 и 4 К, а также результаты их моделирования на основе высокоуровневых *ab initio* CASSCF расчетов. 147
- Рис. 74. Кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. Для регистрации указанных данных образец был охлажден до 2 К в нулевом поле, затем поле было последовательно доведено до $H = -7$ Т и затем до $+7$ Т. После этого температура образца была повышена до 4 К и значение напряженности магнитного поля плавно изменено до $H = 0$ Т. . 148
- Рис. 75. Температурная зависимость анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$ по данным спектроскопии ЯМР для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**, ее аппроксимация (черная линия) с использованием уравнения (34) и сравнение с данными, полученными из квантовохимических *ab initio* расчетов (красная линия). 149
- Рис. 76. Частотные и температурные зависимости синфазной (а) и несинфазной (б) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в нулевом внешнем магнитном поле и в приложенном поле 1.5 кЭ..... 153
- Рис. 77. Частотные зависимости несинфазной компоненты магнитной восприимчивости χ''_m (а) и времена магнитной релаксации (б) для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** при 10 К в зависимости от индукции внешнего магнитного поля..... 154
- Рис. 78. Частотные и температурные зависимости синфазной (а) и несинфазной (б) компоненты магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца комплекса $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в приложенном магнитном поле в 1.5 кЭ... 154
- Рис. 79. Температурно-зависимые диаграммы Аргана, полученные на основе данных *ac*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** в нулевом внешнем поле (вверху) и в магнитном поле 1.5 кЭ (внизу). 155

- Рис. 80. Зависимость натурального логарифма времени магнитной релаксации τ клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30** от обратной температуры в нулевом поле (**а**) и после приложения внешнего магнитного поля в 1.5 кЭ (**б**). Черные линии соответствуют приближению высокотемпературной области (15 – 18 К) выражением (5), красные линии – приближению с использованием выражения (47) и значения Орбаховского барьера в 152 см^{-1} 158
- Рис. 81. Температурная зависимость обратного времени магнитной релаксации $1/\tau$ в нулевом поле (**а**) и в приложенном магнитном поле в 1.5 кЭ (**б**) для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BPh})]\text{Cl}$ **30**. Черные линии получены приближением экспериментальных данных с использованием уравнения (47) (**Таблица 9**); цветные линии соответствуют относительным вкладам возможных механизмов релаксации: прямому механизму и КТН (зеленая), Орбаховскому (красная) и Рамановскому (синяя) процессам. 160
- Рис. 82. Температурные зависимости магнитной восприимчивости мелкокристаллических образцов клатрохелатов железа(II) (**35**, ●) и марганца(II) (**37**, ▲). 163
- Рис. 83. Спектр ЯМР ^1H пиразолоксимата железа $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **35**, CD_2Cl_2 , 600 МГц) 164
- Рис. 84. Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР пиразолоксимата железа $[\text{Fe}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **35**, CD_2Cl_2 , 600 МГц) 165
- Рис. 85. Спектр ЯМР ^1H пиразолоксимата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **37**, CD_2Cl_2 , 600 МГц) 165
- Рис. 86. Спектр ^1H ЯМР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34** и его соотнесение. . 166
- Рис. 87. Двумерный спектр ^1H - ^1H COSY ЯМР клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34**. 167
- Рис. 88. Сравнение спектров ЯМР ^1H гексахлороклатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$ **27** (вверху) и трис-пиразолоксимата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34** (внизу). 167
- Рис. 89. Сравнение экспериментальных значений химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР ^1H трис-пиразолоксимата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{BHd})]\text{Cl}$ **34** при

- различных температурах с результатами их приближения выражением (40) (сплошные линии). 168
- Рис. 90. Температурная зависимость анизотропии магнитной восприимчивости пиразолоксимата кобальта(II) $\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})\text{Cl}$ **34**, полученная из данных ЯМР с использованием модели конформационной динамики и уравнения (34) (черная сплошная линия): $g_{\perp} = 2.16$, $g_{\parallel} = 3.00$ и $D = -87 \text{ см}^{-1}$ 168
- Рис. 91. Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H трис-пиразолоксимата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})\text{Cl}]$ **34**. 169
- Рис. 92. Общий вид клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VHd})\text{Cl}]$ в полиморфах **α -34** (а) и **β -34** (б). 169
- Рис. 93. Общий вид координационного полиэдра в полиморфах **α -34** (показано полупрозрачным) и **β -34**. В обоих случаях часть атомов апикального *n*-гексадецильного заместителя, а также все атомы водорода опущены для ясности. 172
- Рис. 94. Фрагменты кристаллической упаковки полиморфов **α -34** (сверху) и **β -34** (внизу), иллюстрирующие образование двумерных липидоподобных слоев с участием апикальных гексадецильных заместителей. 173
- Рис. 95. Экспериментальные (синие) и расчетные (красная) порошкограммы для полиморфов **α -34** (вверху) и **β -34** (внизу). 174
- Рис. 96. Температурная зависимость магнитной восприимчивости полиморфов **α -34** (■) и **β -34** (▲) в постоянном магнитном поле 5 кЭ и их аппроксимация (сплошные линии) следующими параметрами: $g_x = 2.50$, $g_y = 2.20$, $g_z = 2.69$, $D = -111.0 \text{ см}^{-1}$ для **α -34** и $g_x = 2.12$, $g_y = 2.00$, $g_z = 2.52$, $D = -74.1 \text{ см}^{-1}$ для **β -34**. 175
- Рис. 97. Зависимости намагниченности мелкокристаллических образцов полиморфов **α -34** (а) и **β -34** (б) от внешнего магнитного поля и их аппроксимация (сплошные линии). Параметры симуляции: $g_x = 2.50$, $g_y = 2.20$, $g_z = 2.69$, $D = -111.0 \text{ см}^{-1}$ для **α -34** и $g_x = 2.12$, $g_y = 2.00$, $g_z = 2.52$, $D = -74.1 \text{ см}^{-1}$ для **β -34**. 176
- Рис. 98. Относительные энергии энергетических подуровней полиморфов **α -34** и **β -34** по данным CASSCF расчетов. 177

- Рис. 99. Гистерезис зависимостей намагниченности мелкокристаллических образцов полиморфов α -34 (a, b) и β -34 (c, d) от внешнего магнитного поля. 180
- Рис. 100. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца полиморфа α -34 в нулевом внешнем магнитном поле (вверху) и в приложенном поле 1 кЭ (внизу). 181
- Рис. 101. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца полиморфа β -34 (c-d) в нулевом внешнем магнитном поле (вверху) и в приложенном поле 2 кЭ (внизу). 182
- Рис. 102. Температурно-зависимые диаграммы Аргана по данным *ac*-магнитометрии для полиморфов α -34 (a-b) и β -34 (c-d), а также для диамагнитно-разбавленного β -34 (e-f). Сплошные линии соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая. 185
- Рис. 103. Зависимость времен магнитной релаксации от напряженности приложенного магнитного поля для полиморфов α -34 при 15 К (вверху) и β -34 при 10 К (внизу). 186
- Рис. 104. Температурная зависимость обратного времени магнитной релаксации τ в нулевом поле (слева) и в приложенном магнитном поле (справа) для полиморфов α -34 (a-b) и β -34 (c-d), а также для диамагнитно-разбавленного β -34 (e-f). Черные линии получены приближением экспериментальных данных с использованием уравнения (49) (Таблица 17), а цветные линии отвечают относительным вкладам возможных механизмов релаксации: квантовому туннелированию намагниченности (сиреневая), Орбаховскому (бирюзовая) и Рамановскому (синяя) процессам. 189
- Рис. 105. Зависимости натурального логарифма времени релаксации намагниченности (τ) от обратной температуры (K^{-1}) для полиморфов комплекса кобальта(II) α -34 (\blacktriangle) и β -34 (\blacksquare), а также для диамагнитно-разбавленного β -34 (\bullet). Сплошными линиями показаны линейная аппроксимация уравнением (5) и

- аппроксимация с учетом всех механизмов релаксации в соответствии с уравнением (49). 190
- Рис. 106. Общий вид пиридиноксиматов кобальта(II) **38**, железа(II) **39**, никеля(II) **40**, марганца(II) **41** и цинка(II) **42** по данным РСА. Атомы водорода и перхлорат-анионы не показаны для ясности. 193
- Рис. 107. Температурные зависимости магнитной восприимчивости мелкокристаллических образцов комплексов $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** (черный) и $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** (синий). 195
- Рис. 108. Температурная зависимость величины χ_{MT} по данным *dc*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** (●), ее аппроксимация с использованием спин-гамильтониана (42) (красная линия) и сравнение с данными квантовохимического *ab initio* расчета (черная линия). 196
- Рис. 109. Кривые полевой зависимости намагниченности для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 2, 3 и 4 К, их аппроксимация с использованием спин-гамильтониана (42), сплошные линии), а также результаты их моделирования в рамках CASSCF расчетов (пунктирные линии). 197
- Рис. 110. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и его соотнесение. 198
- Рис. 111. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40** и его соотнесение. 198
- Рис. 112. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** и его соотнесение. 199
- Рис. 113. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41** и его соотнесение. 199
- Рис. 114. Спектр ЯМР ^1H клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** и его соотнесение. 200
- Рис. 115. Спектр ЯМР ^{13}C клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** и его соотнесение. 200

- Рис. 116. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (вверху) и ^{13}C (внизу) для комплекса $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38**.
..... 201
- Рис. 117. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (слева) и ^{13}C (справа) для комплекса $[\text{Ni}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **40**.
..... 201
- Рис. 118. Сравнение рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H (слева) и ^{13}C (справа) для комплекса $[\text{Mn}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **41**.
..... 202
- Рис. 119. Температурная зависимость значения аксиальной магнитной анизотропии $\Delta\chi_{ax}$ клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** и их оптимизация при помощи спингамильтониана (42).
..... 203
- Рис. 120. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в отсутствие внешнего магнитного поля. . 204
- Рис. 121. Частотные и температурные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в приложенном магнитном поле 2 кЭ. 205
- Рис. 122. Частотные зависимости синфазной (слева) и несинфазной (справа) компонент магнитной восприимчивости для мелкокристаллического образца $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 9 К в различных магнитных полях.
..... 205
- Рис. 123. Температурно-зависимые диаграммы Аргана по данным *ac*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** в нулевом внешнем магнитном поле (слева) и после приложения магнитного поля 1 кЭ (справа). Сплошные линии соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая.
..... 206
- Рис. 124. Поле-зависимые диаграммы Аргана по данным *ac*-магнитометрии для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BPh})]\text{ClO}_4$ **38** при температуре 9 К. Сплошные линии

- соответствуют результатам приближения с использованием обобщенной модели Дебая..... 206
- Рис. 125. Зависимости времени магнитной релаксации от обратной температуры (K^{-1}) $[Co(PyOx)_3(BPh)]ClO_4$ **38** в отсутствие (●) и в присутствии (■) внешнего постоянного магнитного поля. Сплошные линии соответствуют приближению экспериментальных данных выражением (51), а пунктирными линиями показана линейная аппроксимация уравнением (5)..... 207
- Рис. 126. Зависимость времени магнитной релаксации клатрохелата $[Co(PyOx)_3(BPh)]ClO_4$ **38** от напряженности внешнего магнитного поля при температуре 9 К. Приближение экспериментальных данных выражением (51) показано сплошной линией. 208
- Рис. 127. Спектры 1H ЯМР трех клатрохелатов кобальта(II) с идентичными апикальными фрагментами, иллюстрирующие рост магнитной анизотропии в ряду гексахлороклатрохелат < трис-пиридиноксимат < трис-пиразолоксимат. 211

Перечень схем

Схема 1. Реберная и апикальная функционализация макробициклических трис-диоксиматов (клатрохелатов) кобальта(II).	84
Схема 2. Клатрохелаты кобальта 11 –20	96
Схема 3. Получение гексахлороклатрохелатов кобальта(II)	104
Схема 4. Получение трис-пиразолоксиматных клатрохелатов железа(II), кобальта(II), цинка(II) и марганца(II).	134
Схема 5. Трис-пиразолоксиматные <i>n</i> -гексадецилзамещенные клатрохелаты кобальта(II), железа(II), цинка(II) и марганца(II).	162
Схема 6. Получение трис-пиридиноксиматных фенилборатных клатрохелатов. Курсивом показана нумерация ядер, использованная для соотнесения сигналов в спектрах ЯМР.	191

Перечень таблиц

Таблица 1. МММ на основе четырехкоординированного иона кобальта(II) (в хронологическом порядке).....	68
Таблица 2. МММ на основе пятикоординированного иона кобальта(II) или железа(III) (в хронологическом порядке).	71
Таблица 3. МММ на основе шестикоординированного иона кобальта(II) (в хронологическом порядке). Полужирным начертанием выделены соединения, полученные в ходе выполнения данной диссертации.	73
Таблица 4. Значения диагональных элементов g-тензора и тензора сверхтонкого расщепления для ряда низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II).	99
Таблица 5. Химические сдвиги парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VHd})_2$ 27 и его диамагнитного аналога $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VHd})_2$ 27-dia	125
Таблица 6. Химические сдвиги парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5}(\text{CF}_3)_2)_2$ 29 и его железосодержащего диамагнитного аналога 29	128
Таблица 7. Энергии и заселенности (при температуре 300 К) десяти нижних состояний по данным высокоуровневых CASSCF/NEVPT2 расчетов клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VPh})]\text{Cl}$ 30	150
Таблица 8. Параметры, использованные для приближения данных <i>ac</i> -магнитометрии в нулевом поле и во внешнем магнитном поле 1.5 кЭ для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PzOx})_3(\text{VPh})]\text{Cl}$ 30 с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).	157
Таблица 9. Параметры, используемые для анализа температурной зависимости времени магнитной релаксации (Рис. 81) с использованием выражений (5) и (47). Параметрам A , B_1 и B_2 приписывали значения, полученные из данных <i>ac</i> -магнитометрии в зависимости от магнитного поля при 10 К.	159
Таблица 10. Кристаллографические данные и параметры уточнения для α-34 и β-34	171
Таблица 11. Основные геометрические параметры для полиморфов α-34 и β-34 . ..	171

- Таблица 12.** Величины энергии расщепления в нулевом поле D (см^{-1}) для клатрохелата кобальта(II) в разных полиморфных формах по данным различных методов. В случае *ас*-магнитометрии значение D рассчитывали как половину релаксационного барьера Орбаха ($U/2$). 178
- Таблица 13.** Энергии и заселенности (при 300 К) пяти нижних крамеровских дублетов для полиморфов **α -34** и **β -34** по данным квантовохимических CASSCF расчетов. 179
- Таблица 14.** Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для диамагнитно-разбавленного полиморфа **α -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации)..... 187
- Таблица 15.** Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для полиморфа **β -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации)..... 187
- Таблица 16.** Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для диамагнитно-разбавленного полиморфа **β -34** с использованием обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации)..... 188
- Таблица 17.** Параметры, используемые для анализа температурной зависимости времени магнитной релаксации (Рис. 105) с использованием выражения (49), а также при линейной аппроксимации высокотемпературных данных при помощи выражения $\tau = \tau_0 \exp(-U_{\text{eff}}/kT)$ 188
- Таблица 18.** Кристаллографические данные и параметры уточнения для клатрохелатов **38 - 42**. 194
- Таблица 19.** Основные структурные параметры клатрохелатов **38 - 42**. 195
- Таблица 20.** Параметры, использованные для приближения данных *ас*-магнитометрии в нулевом внешнем магнитном поле для клатрохелата $[\text{Co}(\text{PyrOx})_3\text{VPh}]\text{ClO}_4$ **38** в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации)..... 209

Таблица 21. Параметры, использованные для приближения данных <i>ас-</i> магнитометрии во внешнем магнитном поле 1000 Э для клатрохелата [Co(PyrOx) ₃ VPh]ClO ₄ 38 в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).....	209
Таблица 22. Параметры, использованные для приближения данных <i>ас-</i> магнитометрии при температуре 9 К для клатрохелата [Co(PyrOx) ₃ V3Ph]ClO ₄ 38 в рамках обобщенной модели Дебая (τ – время магнитной релаксации, α – распределение времен релаксации).....	210
Таблица 23. Параметры, использованные для одновременного приближения температурной и полевой зависимостей времени магнитной релаксации клатрохелата [Co(PyrOx) ₃ V3Ph]ClO ₄ 38 по уравнению (51).....	210
Таблица 24. Величины $2D$ для ряда клатрохелатов кобальта(II) по данным <i>dc-</i> и <i>ас-</i> магнитометрии, спектроскопии ЯМР, квантовохимических <i>ab initio</i> расчетов и спектроскопии ЭПР и их сравнение с эффективным барьером перемагничивания $U_{\text{эфф}}$	211

Список цитируемой литературы

1. Molecular magnetism / O. Kahn: VCH Publishers, Inc.(USA), 1993.
2. Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint / J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2017.
3. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak // *Nature*. - 1993. - T. 365. - №6442. - С. 141.
4. Basics of the spin Hamiltonian formalism / M. Mostafanejad // *International Journal of Quantum Chemistry*. - 2014. - T. 114. - №22. - С. 1495-1512.
5. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / D. G. R. Sessoli, A. Caneschi, M. A. Novak // *Nature* -1993. - T. 365. - С. 141-143.
6. A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet / C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin // *Journal of the American Chemical Society*. - 2007. - T. 129. - №10. - С. 2754-+.
7. A ferromagnetically coupled Fe-42 cyanide-bridged nanocage / S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato // *Nature Communications*. - 2015. - T. 6.
8. A ferromagnetically coupled Mn-19 aggregate with a record $S=83/2$ ground spin state / A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell // *Angewandte Chemie-International Edition*. - 2006. - T. 45. - №30. - С. 4926-4929.
9. What is not required to make a single molecule magnet / F. Neese, D. A. Pantazis // *Faraday Discussions*. - 2011. - T. 148. - С. 229-238.
10. A criterion for the anisotropy barrier in single-molecule magnets / O. Waldmann // *Inorganic Chemistry*. - 2007. - T. 46. - №24. - С. 10035-10037.
11. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials / D. Gatteschi, R. Sessoli // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2003. - T. 42. - №3. - С. 268-297.

12. Über die magnetisierung von paramagnetischen kristallen in wechselfeldern / I. Waller // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. - 1932. - T. 79. - №5. - C. 370-388.
13. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam, B. Bleaney: OUP Oxford, 2012.
14. Time effects in the magnetic cooling method. I / W. Heitler, E. Teller // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. - 1936. - T. 155. - №886. - C. 629-639.
15. Paramagnetic relaxation times for titanium and chrome alum / J. Van Vleck // Physical Review. - 1940. - T. 57. - №5. - C. 426.
16. Improving f-element single molecule magnets / S. T. Liddle, J. van Slageren // Chemical Society Reviews. - 2015. - T. 44. - №19. - C. 6655-6669.
17. Enzyme dynamics and hydrogen tunnelling in a thermophilic alcohol dehydrogenase / A. Kohen, R. Cannio, S. Bartolucci, J. P. Klinman // Nature. - 1999. - T. 399. - №6735. - C. 496-499.
18. Coordinated proton tunnelling in a cyclic network of four hydrogen bonds in the solid state / D. F. Brougham, R. Caciuffo, A. J. Horsewill // Nature. - 1999. - T. 397. - №6716. - C. 241-243.
19. Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux / H. A. Kramers // Proc. Acad. Amst. - 1930. - T. 33. - C. 959-972.
20. Symmetry-supported magnetic blocking at 20 K in pentagonal bipyramidal Dy (III) single-ion magnets / Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong // Journal of the American Chemical Society. - 2016. - T. 138. - №8. - C. 2829-2837.
21. A monometallic lanthanide bis (methanediide) single molecule magnet with a large energy barrier and complex spin relaxation behaviour / M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. McInnes, R. E. Winpenny // Chemical Science. - 2016. - T. 7. - №1. - C. 155-165.
22. Mesoscopic quantum tunneling of the magnetization / B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. Sampaio, J. Park, C. Paulsen, M. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi // Journal of magnetism and magnetic materials. - 1995. - T. 140. - C. 1825-1828.

- 23.** Evidence for quantum tunneling of the magnetization in Mn^{12} complex / C. Paulsen, J.-G. Park. // *Quantum Tunneling of Magnetization—QTM'94*: Springer, 1995 - C. 189-207.
- 24.** Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules / J. R. Friedman, M. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo // *Physical Review Letters*. - 1996. - T. 76. - №20. - C. 3830.
- 25.** Evidence for resonant tunneling of magnetization in Mn^{12} acetate complex / J. Hernandez, X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. Sarachik, R. Ziolo // *Physical Review B*. - 1997. - T. 55. - №9. - C. 5858.
- 26.** Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets / L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi // *Nature*. - 1996. - T. 383. - №6596. - C. 145.
- 27.** Stable two-coordinate, open-shell (d1–d9) transition metal complexes / P. P. Power // *Chemical reviews*. - 2012. - T. 112. - №6. - C. 3482-3507.
- 28.** $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$: synthesis and reactivity of a monomeric homoleptic iron (II) alkyl complex / A. M. LaPointe // *Inorganica Chimica Acta*. - 2003. - T. 345. - C. 359-362.
- 29.** Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von basefreiem Tris (trimethylsilyl) methyl-Lithium gegenüber den Trihalogeniden der Erdmetalle und des Eisens / T. Viehhaus, W. Schwarz, K. Hübler, K. Locke, J. Weidlein // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 2001. - T. 627. - №4. - C. 715-725.
- 30.** Direct Spectroscopic Observation of Large Quenching of First-Order Orbital Angular Momentum with Bending in Monomeric, Two-Coordinate Fe (II) Primary Amido Complexes and the Profound Magnetic Effects of the Absence of Jahn– and Renner– Teller Distortions in Rigorously Linear Coordination / W. Alexander Merrill, T. A. Stich, M. Brynda, G. J. Yeagle, J. C. Fettinger, R. D. Hont, W. M. Reiff, C. E. Schulz, R. D. Britt, P. P. Power // *Journal of the American Chemical Society*. - 2009. - T. 131. - №35. - C. 12693-12702.
- 31.** Virtual Free Ion Magnetism and the Absence of Jahn– Teller Distortion in a Linear Two-Coordinate Complex of High-Spin Iron (II) / W. M. Reiff, A. M. LaPointe, E. H. Witten // *Journal of the American Chemical Society*. - 2004. - T. 126. - №33. - C. 10206-10207.
- 32.** Consequences of a Linear Two-Coordinate Geometry for the Orbital Magnetism and Jahn– Teller Distortion Behavior of the High Spin Iron (II) Complex $\text{Fe}[\text{N}(\text{t-Bu})_2]_2$ / W.

M. Reiff, C. E. Schulz, M.-H. Whangbo, J. I. Seo, Y. S. Lee, G. R. Potratz, C. W. Spicer, G. S. Girolami // *Journal of the American Chemical Society*. - 2008. - T. 131. - №2. - C. 404-405.

33. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron (II) complexes / J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long // *Chemical Science*. - 2013. - T. 4. - №1. - C. 125-138.

34. Magnetic blocking in a linear iron (I) complex / J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long // *Nature chemistry*. - 2013. - T. 5. - №7. - C. 577-581.

35. Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets / W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou // *Nature*. - 2002. - T. 416. - №6879. - C. 406-409.

36. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy [Conference] // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* /. -: The Royal Society, Year Published. - Vol. 161. - pp. 220-235.

37. Z. Physik 1934, 92, 172.[CrossRef],[CAS] / R. Renner // Theory of the interaction between electronic motion and oscillation in linear triatomic molecules Renner, R. *Zeitschrift fuer Physik*. - 1934. - T. 92. - C. 172-193.

38. A theoretical analysis of chemical bonding, vibronic coupling, and magnetic anisotropy in linear iron (II) complexes with single-molecule magnet behavior / M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese // *Chemical Science*. - 2013. - T. 4. - №1. - C. 139-156.

39. Elongation of magnetic relaxation times in a single-molecule magnet through intermetallic interactions: a clamshell-type dinuclear terbium (iii)-phthalocyaninato quadruple-decker complex / Y. Horii, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita // *Chemical Communications*. - 2017. - T. 53. - №61. - C. 8561-8564.

40. Photosynthetic water oxidation center: spin frustration in distorted cubane MnIVMnIII3 model complexes / D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H. L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. Boyd // *Journal of the American Chemical Society*. - 1992. - T. 114. - №7. - C. 2455-2471.

- 41.** The effect of the f–f interaction on the dynamic magnetism of a coupled 4f⁸ system in a dinuclear terbium complex with phthalocyanines / N. Ishikawa, S. Otsuka, Y. Kaizu // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2005. - T. 44. - №5. - C. 731-733.
- 42.** Observation of long-range f–f interactions between two f-electronic systems in quadruple-decker phthalocyanines / T. Fukuda, W. Kuroda, N. Ishikawa // *Chemical Communications*. - 2011. - T. 47. - №42. - C. 11686-11688.
- 43.** Effects of nuclear spins on the quantum relaxation of the magnetization for the molecular nanomagnet fe 8 / W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen // *Physical Review Letters*. - 2000. - T. 84. - №13. - C. 2965.
- 44.** Spin-spin cross relaxation in single-molecule magnets / W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. Hendrickson, G. Christou // *Physical Review Letters*. - 2002. - T. 89. - №19. - C. 197201.
- 45.** Slow Magnetic Relaxation in a CoII–YIII Single-Ion Magnet with Positive Axial Zero-Field Splitting / E. Colacio, J. Ruiz, E. Ruiz, E. Cremades, J. Krzystek, S. Carretta, J. Cano, T. Guidi, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - T. 52. - №35. - C. 9130-9134.
- 46.** Ferromagnetic behavior of [Fe (C₅Me₅)₂]⁺. bul.[TCNE]⁻. bul.. Structural and magnetic characterization of decamethylferrocenium tetracyanoethenide,[Fe (C₅Me₅)₂]⁺. bul.[TCNE]⁻. bul.. cntdot. MeCN and decamethylferrocenium pentacyanopropenide,[Fe (C₅Me₅)₂]⁺. bul.[C₃ (CN)₅] / J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein // *Journal of the American Chemical Society*. - 1987. - T. 109. - №3. - C. 769-781.
- 47.** A room-temperature molecular/organic-based magnet / J. MANRIQUEZ, G. YEE, R. S. McLean, J. MILLER, A. EPSTEIN // *Science*. - 1991. - T. 252. - №5011. - C. 1415-1417.
- 48.** Organic-and molecule-based magnets / J. S. Miller // *Materials Today*. - 2014. - T. 17. - №5. - C. 224-235.
- 49.** Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level / N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu // *Journal of the American Chemical Society*. - 2003. - T. 125. - №29. - C. 8694-8695.

- 50.** Giant field dependence of the low temperature relaxation of the magnetization in a dysprosium (III)–DOTA complex / P.-E. Car, M. Perfetti, M. Mannini, A. Favre, A. Caneschi, R. Sessoli // *Chemical Communications*. - 2011. - T. 47. - №13. - C. 3751-3753.
- 51.** A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior / S. D. Jiang, B. W. Wang, G. Su, Z. M. Wang, S. Gao // *Angewandte Chemie*. - 2010. - T. 122. - №41. - C. 7610-7613.
- 52.** Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium (III) and uranium (III) complexes / K. R. Meihaus, J. D. Rinehart, J. R. Long // *Inorganic Chemistry*. - 2011. - T. 50. - №17. - C. 8484-8489.
- 53.** Theory of spin-lattice relaxation / K. Shrivastava // *Physica Status Solidi (b)* -1983. - T. 117. - №2. - C. 437-458.
- 54.** Principles of nuclear magnetism (International series of monographs on physics) / A. Abragam: Clarendon Press, Oxford, 1961.
- 55.** Mixed quantum-thermal relaxation in Mn 12 acetate molecules / A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, R. Sessoli // *Physical Review Letters*. - 1998. - T. 80. - №3. - C. 612.
- 56.** Spin-lattice relaxation in multilevel spin systems / R. Orbach, M. Blume // *Physical Review Letters*. - 1962. - T. 8. - №12. - C. 478.
- 57.** Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems / A. Singh, K. Shrivastava // *physica status solidi (b)*. - 1979. - T. 95. - №1. - C. 273-277.
- 58.** Multifaceted magnetization dynamics in the mononuclear complex $[\text{ReIVCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ / X. Feng, J.-L. Liu, K. S. Pedersen, J. Nehr Korn, A. Schnegg, K. Holldack, J. Bendix, M. Sigrist, H. Mutka, D. Samohvalov // *Chemical Communications*. - 2016. - T. 52. - №87. - C. 12905-12908.
- 59.** Magnetization density in an iron (III) magnetic cluster. a polarized neutron investigation / Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna // *Journal of the American Chemical Society*. - 1999. - T. 121. - №22. - C. 5342-5343.
- 60.** Mössbauer Spectroscopy as a Probe of Magnetization Dynamics in the Linear Iron (I) and Iron (II) Complexes $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{1-}$ / J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, J. R. Long,

M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean, G. J. Long // *Inorganic Chemistry*. - 2013. - T. 52. - №22. - C. 13123-13131.

61. Muons as a probe of magnetism in molecule-based low dimensional magnets / T. Lancaster, S. J. Blundell, F. L. Pratt, M. L. Brooks, J. L. Manson, E. K. Brechin, C. Cadiou, D. Low, E. J. McInnes, R. E. Winpenny // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2004. - T. 16. - №40. - C. S4563.

62. μ^+ SR as a probe of anisotropy in low-dimensional molecular magnets / S. J. Blundell, T. Lancaster, F. L. Pratt, P. J. Baker, M. L. Brooks, C. Baines, J. L. Manson, C. P. Landee // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2007. - T. 68. - №11. - C. 2039-2043.

63. Another dimension: investigations of molecular magnetism using muon–spin relaxation / T. Lancaster, S. J. Blundell, F. L. Pratt // *Physica Scripta*. - 2013. - T. 88. - №6. - C. 068506.

64. X-ray magnetic circular dichroism picks out single-molecule magnets suitable for nanodevices / M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, L. Joly, A. Fraile-Rodríguez, M. A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, W. Wernsdorfer, A. Cornia, D. Gatteschi // *Advanced Materials*. - 2009. - T. 21. - №2. - C. 167-171.

65. X-ray magnetic circular dichroism—a versatile tool to study magnetism / G. van der Laan, A. I. Figueroa // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2014. - T. 277. - C. 95-129.

66. X-ray detected magnetic hysteresis of thermally evaporated terbium double-decker oriented films / L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P. E. Car, P. Sainctavit, M. A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cezar, F. M. Piras, A. Magnani // *Advanced Materials*. - 2010. - T. 22. - №48. - C. 5488-5493.

67. Microscopic spin Hamiltonian of a Cr 8 antiferromagnetic ring from inelastic neutron scattering / S. Carretta, J. Van Slageren, T. Guidi, E. Livioti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte // *Physical Review B*. - 2003. - T. 67. - №9. - C. 094405.

68. Inelastic neutron scattering and magnetic susceptibilities of the single-molecule magnets $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3](\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{OAc}, \text{and F})$: variation of the anisotropy along the series / H. Andres, R. Basler, H.-U. Güdel, G. Aromí, G. Christou, H. Büttner, B. Ruffe // *Journal of the American Chemical Society*. - 2000. - T. 122. - №50. - C. 12469-12477.

- 69.** Magnetic relaxation studies on a single-molecule magnet by time-resolved inelastic neutron scattering / O. Waldmann, G. Carver, C. Dobe, D. Biner, A. Sieber, H.-U. Güdel, H. Mutka, J. Ollivier, N. Chakov // *Applied physics letters*. - 2006. - Т. 88. - №4. - С. 042507.
- 70.** Spectroscopy Methods for Molecular Nanomagnets / M. L. Baker, S. J. Blundell, N. Domingo, S. Hill. // *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*: Springer, 2014 - С. 231-291.
- 71.** Spectroscopy of single-molecule magnets / E. J. McInnes. // *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*: Springer, 2006 - С. 69-102.
- 72.** Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer / S. Foner // *Review of Scientific Instruments*. - 1959. - Т. 30. - №7. - С. 548-557.
- 73.** Магнетохимия / Р. Карлин. - Москва: Мир, 1989.
- 74.** Angular-Resolved Magnetometry Beyond Triclinic Crystals: Out-of-Equilibrium Studies of Cp* ErCOT Single-Molecule Magnet / M. E. Boulon, G. Cucinotta, S. S. Liu, S. D. Jiang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, S. Gao, R. Sessoli // *Chemistry-a European Journal*. - 2013. - Т. 19. - №41. - С. 13726-13731.
- 75.** Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S=10$ state in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot // *Journal of the American Chemical Society*. - 1991. - Т. 113. - №15. - С. 5873-5874.
- 76.** Molecular nanomagnets / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain: Oxford University Press on Demand, 2006. Vol. 5
- 77.** Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques / J. R. Argand: Gauthier-Villars, 1874.
- 78.** Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics / K. S. Cole, R. H. Cole // *The Journal of chemical physics*. - 1941. - Т. 9. - №4. - С. 341-351.
- 79.** Proton NMR and μSR in $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ acetate: A mesoscopic magnetic molecular cluster / A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Shastri, Z. Jang, P. Carretta // *Physical Review B*. - 1998. - Т. 57. - №1. - С. 514.

- 80.** Thermal Fluctuations in the Magnetic Ground State of the Molecular Cluster Mn₁₂O₁₂ Acetate from μ SR and Proton NMR Relaxation / A. Lascialfari, Z. Jang, F. Borsa, P. Carretta, D. Gatteschi // *Physical Review Letters*. - 1998. - T. 81. - №17. - C. 3773.
- 81.** Ground-state magnetization of the molecular cluster Mn₁₂O₁₂-acetate as seen by proton NMR / Y. Furukawa, K. Watanabe, K. Kumagai, Z. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi // *Physical Review B*. - 2000. - T. 62. - №21. - C. 14246.
- 82.** High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization / A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli // *Physical Review B*. - 1997. - T. 56. - №13. - C. 8192.
- 83.** Field-induced slow relaxation of magnetization in a pentacoordinate Co (ii) compound [Co (phen)(DMSO) Cl₂] / I. Nemeč, R. Marx, R. Herchel, P. Neugebauer, J. van Slageren, Z. Trávníček // *Dalton Transactions*. - 2015. - T. 44. - №33. - C. 15014-15021.
- 84.** Magnetic Anisotropy and Field-induced Slow Relaxation of Magnetization in Tetracoordinate CoII Compound [Co (CH₃-im)₂Cl₂] / I. Nemeč, R. Herchel, M. Kern, P. Neugebauer, J. van Slageren, Z. Trávníček // *Materials*. - 2017. - T. 10. - №3. - C. 249.
- 85.** Tuning Magnetic Anisotropy Through Ligand Substitution in Five-Coordinate Co (II) Complexes / D. Schweinfurth, J. Krzystek, M. Atanasov, J. Klein, S. Hohloch, J. Telser, S. Demeshko, F. Meyer, F. Neese, B. Sarkar // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №9. - C. 5253-5265.
- 86.** Recent progress in synchrotron-based frequency-domain Fourier-transform THz-EPR / J. Nehr Korn, K. Holldack, R. Bittl, A. Schnegg // *Journal of magnetic resonance*. - 2017. - T. 280. - C. 10-19.
- 87.** Very-High-Frequency EPR / A. Schnegg // *eMagRes*. - 2017.
- 88.** Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy of molecular magnetic materials / J. Van Slageren, S. Vongtragool, B. Gorshunov, A. Mukhin, N. Karl, J. Krzystek, J. Telser, A. Müller, C. Sangregorio, D. Gatteschi // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2003. - T. 5. - №18. - C. 3837-3843.
- 89.** Optical spectroscopy of crystal-field transitions in the molecular magnet Fe₈ / A. Mukhin, B. Gorshunov, M. Dressel, C. Sangregorio, D. Gatteschi // *Physical Review B*. - 2001. - T. 63. - №21. - C. 214411.

- 90.** Direct observation of the discrete energy spectrum of two lanthanide-based single-chain magnets by far-infrared spectroscopy / S. Haas, E. Heintze, S. Zapf, B. Gorshunov, M. Dressel, L. Bogani // *Physical Review B*. - 2014. - T. 89. - №17. - C. 174409.
- 91.** Comprehensive spectroscopic determination of the crystal field splitting in an erbium single-ion magnet / Y. Rechkemmer, J. E. Fischer, R. Marx, M. a. Dörfel, P. Neugebauer, S. Horvath, M. Gysler, T. Brock-Nannestad, W. Frey, M. F. Reid // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - T. 137. - №40. - C. 13114-13120.
- 92.** Spectroscopic determination of crystal field splittings in lanthanide double deckers / R. Marx, F. Moro, M. Dörfel, L. Ungur, M. Waters, S.-D. Jiang, M. Orlita, J. Taylor, W. Frey, L. Chibotaru // *Chemical Science*. - 2014. - T. 5. - №8. - C. 3287-3293.
- 93.** Magnetic Anisotropy and Spin-Parity Effect Along the Series of Lanthanide Complexes with DOTA / M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli // *Angewandte Chemie*. - 2013. - T. 125. - №1. - C. 368-372.
- 94.** Design of single-molecule magnets: insufficiency of the anisotropy barrier as the sole criterion / K. S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H. V. Johannesen, M. A. Sørensen, B. E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols // *Inorganic Chemistry*. - 2015. - T. 54. - №15. - C. 7600-7606.
- 95.** A High-Temperature Molecular Ferroelectric Zn/Dy Complex Exhibiting Single-Ion-Magnet Behavior and Lanthanide Luminescence / J. Long, J. Rouquette, J. M. Thibaud, R. A. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2015. - T. 54. - №7. - C. 2236-2240.
- 96.** Characterization of electronic transitions in complex molecules / M. Kasha // *Discussions of the Faraday society*. - 1950. - T. 9. - C. 14-19.
- 97.** A delocalized arene-bridged diuranium single-molecule magnet / D. P. Mills, F. Moro, J. McMaster, J. Van Slageren, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle // *Nature chemistry*. - 2011. - T. 3. - №6. - C. 454-460.
- 98.** Case Studies I. Diamagnetic Systems: A and B Terms / W. R. Mason. // *A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy*: John Wiley & Sons, Inc., 2006. - 9780470139233 - C. 60-120.

- 99.** Case Studies II. Paramagnetic Systems: C Terms / W. R. Mason. // A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy: John Wiley & Sons, Inc., 2006. - 9780470139233 - C. 121-170.
- 100.** Magnetism of isolated Mn 12 single-molecule magnets detected by magnetic circular dichroism: observation of spin tunneling with a magneto-optical technique / N. Domingo, B. Williamson, J. Gómez-Segura, P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Veciana, J. Tejada // Physical Review B. - 2004. - T. 69. - №5. - C. 052405.
- 101.** Magnetic behaviour of TbPc₂ single-molecule magnets chemically grafted on silicon surface / M. Mannini, F. Bertani, C. Tudisco, L. Malavolti, L. Poggini, K. Misztal, D. Menozzi, A. Motta, E. Otero, P. Ohresser // Nature Communications. - 2014. - T. 5. - C. 4582.
- 102.** Supramolecular spin valves / M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer // Nature materials. - 2011. - T. 10. - №7. - C. 502-506.
- 103.** Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor / R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro // Nature. - 2012. - T. 488. - №7411. - C. 357-360.
- 104.** The physical implementation of quantum computation / D. P. DiVincenzo // arXiv preprint quant-ph/0002077. - 2000.
- 105.** A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets / M. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromí, J. Majer, F. Luis // Dalton Transactions. - 2016. - T. 45. - №42. - C. 16682-16693.
- 106.** Quantum computing in molecular magnets / M. N. Leuenberger, D. Loss // Nature. - 2001. - T. 410. - №6830. - C. 789-793.
- 107.** Operating Quantum States in Single Magnetic Molecules: Implementation of Grover's Quantum Algorithm / C. Godfrin, A. Ferhat, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro // Physical Review Letters. - 2017. - T. 119. - №18. - C. 187702.
- 108.** Forging Solid-State Qubit Design Principles in a Molecular Furnace / M. J. Graham, J. M. Zadrozny, M. S. Fataftah, D. E. Freedman // Chem. Mater. - 2017. - T. 29. - №5. - C. 1885-1897.

- 109.** Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? / A. Ardavan, O. Rival, J. J. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. Winpenny // *Physical Review Letters*. - 2007. - T. 98. - №5. - C. 057201.
- 110.** Direct observation of quantum coherence in single-molecule magnets / C. Schlegel, J. Van Slageren, M. Manoli, E. Brechin, M. Dressel // *Physical Review Letters*. - 2008. - T. 101. - №14. - C. 147203.
- 111.** Long Coherence Times in Nuclear Spin-Free Vanadyl Qubits / C.-J. Yu, M. J. Graham, J. M. Zadrozny, J. Niklas, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, O. G. Poluektov, D. E. Freedman // *Journal of the American Chemical Society*. - 2016. - T. 138. - №44. - C. 14678-14685.
- 112.** Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit / J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov, D. E. Freedman // *ACS central science*. - 2015. - T. 1. - №9. - C. 488-492.
- 113.** Toward molecular 4f single-ion magnet qubits / K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos // *Journal of the American Chemical Society*. - 2016. - T. 138. - №18. - C. 5801-5804.
- 114.** First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets / M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2015. - T. 289. - C. 177-214.
- 115.** Electron spin relaxation of copper (II) complexes in glassy solution between 10 and 120K / A. J. Fielding, S. Fox, G. L. Millhauser, M. Chattopadhyay, P. M. Kroneck, G. Fritz, G. R. Eaton, S. S. Eaton // *Journal of magnetic resonance*. - 2006. - T. 179. - №1. - C. 92-104.
- 116.** Employing forbidden transitions as qubits in a nuclear spin-free chromium complex / M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, S. C. Coste, M. J. Graham, D. M. Rogers, D. E. Freedman // *Journal of the American Chemical Society*. - 2016. - T. 138. - №4. - C. 1344-1348.
- 117.** Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy / S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis // *Nature Communications*. - 2014. - T. 5.

- 118.** Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit / K. Bader, D. Dengler, S. Lenz, B. Endeward, S.-D. Jiang, P. Neugebauer, J. van Slageren // *Nature Communications*. - 2014. - T. 5. - C. ncomms6304.
- 119.** Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt (II) complex with easy-plane anisotropy / J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long // *Chemical Communications*. - 2012. - T. 48. - №33. - C. 3927-3929.
- 120.** Chemical engineering of molecular qubits / C. J. Wedge, G. Timco, E. Spielberg, R. George, F. Tuna, S. Rigby, E. McInnes, R. Winpenny, S. Blundell, A. Ardavan // *Physical Review Letters*. - 2012. - T. 108. - №10. - C. 107204.
- 121.** A modular design of molecular qubits to implement universal quantum gates / J. Ferrando-Soria, E. M. Pineda, A. Chiesa, A. Fernandez, S. A. Magee, S. Carretta, P. Santini, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. A. Timco // *Nature Communications*. - 2016. - T. 7.
- 122.** Engineering coherent interactions in molecular nanomagnet dimers / A. Ardavan, A. M. Bowen, A. Fernandez, A. J. Fielding, D. Kaminski, F. Moro, C. A. Muryn, M. D. Wise, A. Ruggi, E. J. McInnes // *arXiv preprint arXiv:1510.01694*. - 2015.
- 123.** Switchable interaction in molecular double qubits / J. Ferrando-Soria, S. A. Magee, A. Chiesa, S. Carretta, P. Santini, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. F. Whitehead, S. Sproules, K. M. Lancaster // *Chem*. - 2016. - T. 1. - №5. - C. 727-752.
- 124.** Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface / S. Baumann, W. Paul, T. Choi, C. P. Lutz, A. Ardavan, A. J. Heinrich // *Science*. - 2015. - T. 350. - №6259. - C. 417-420.
- 125.** Reading and writing single-atom magnets / F. D. Natterer, K. Yang, W. Paul, P. Willke, T. Choi, T. Greber, A. J. Heinrich, C. P. Lutz // *Nature*. - 2017. - T. 543. - №7644. - C. 226-228.
- 126.** Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions / R. Sessoli, A. K. Powell // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2009. - T. 253. - №19. - C. 2328-2341.
- 127.** The Inherent Single-Molecule Magnet Character of Trivalent Uranium / F. Moro, D. P. Mills, S. T. Liddle, J. van Slageren // *Angewandte Chemie*. - 2013. - T. 125. - №12. - C. 3514-3517.

- 128.** Synthesis of 3d metallic single-molecule magnets / G. Aromí, E. K. Brechin. // Single-molecule magnets and related phenomena: Springer, 2006 - C. 1-67.
- 129.** Rational design of single-molecule magnets: a supramolecular approach / T. Glaser // Chemical Communications. - 2011. - T. 47. - №1. - C. 116-130.
- 130.** Synthesis and Magnetic Properties of a New Family of Macrocyclic MII₃LnIII Complexes: Insights into the Effect of Subtle Chemical Modification on Single-Molecule Magnet Behavior / R. C. H.L.C. Feltham, L. Ungur, V. Vieru, L.F. Chibotaru, A.K. Powell, S. Brooker // Inorg. Chem. - 2012. - T. 51 -№20. - C. 10603–10612.
- 131.** Self-Assembly of a 3d–5f Trinuclear Single-Molecule Magnet from a Pentavalent Uranyl Complex / L. Chatelain, J. P. Walsh, J. Pécaut, F. Tuna, M. Mazzanti // Angewandte Chemie International Edition. - 2014. - T. 53. - №49. - C. 13434-13438.
- 132.** Synthesis and SMM behaviour of trinuclear versus dinuclear 3d–5f uranyl (V)–cobalt (II) cation–cation complexes / L. Chatelain, F. Tuna, J. Pécaut, M. Mazzanti // Dalton Transactions. - 2017. - T. 46. - №17. - C. 5498-5502.
- 133.** Formation of monometallic single-molecule magnets with an S total value of 3/2 in diluted frozen solution / S. Karasawa, D. Yoshihara, N. Watanabe, M. Nakano, N. Koga // Dalton Transactions. - 2008. - №11. - C. 1418-1420.
- 134.** Magnetic properties of tetrakis [4-(α -diazobenzyl) pyridine] bis (thiocyanato-N) cobalt (II) in frozen solution after irradiation. Formation of a single-molecule magnet in frozen solution / S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga // Journal of the American Chemical Society. - 2003. - T. 125. - №45. - C. 13676-13677.
- 135.** Radical ligand-containing single-molecule magnets / S. Demir, I.-R. Jeon, J. R. Long, T. D. Harris // Coordination Chemistry Reviews. - 2015. - T. 289. - C. 149-176.
- 136.** Two-Coordinate Co (II) Imido Complexes as Outstanding Single-Molecule Magnets / X.-N. Yao, J.-Z. Du, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, M.-W. Yang, S.-D. Jiang, Z.-X. Wang, Z.-W. Ouyang, L. Deng, B.-W. Wang // Journal of the American Chemical Society. - 2016. - T. 139. - №1. - C. 373-380.
- 137.** Synthesis, electronic structure, and magnetism of [Ni (6-Mes) ₂]⁺: A two-coordinate nickel (I) complex stabilized by bulky N-heterocyclic carbenes / R. C. Poulten, M. J. Page, A. s. G. Algarra, J. J. Le Roy, I. López, E. Carter, A. Llobet, S. A. Macgregor, M. F. Mahon,

D. M. Murphy // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - T. 135. - №37. - C. 13640-13643.

138. Importance of out-of-state spin-orbit coupling for slow magnetic relaxation in mononuclear FeII complexes / P.-H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker, M. Murugesu // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - T. 133. - №40. - C. 15806-15809.

139. Electronic Structure and Slow Magnetic Relaxation of Low-Coordinate Cyclic Alkyl (amino) Carbene Stabilized Iron (I) Complexes / P. P. Samuel, K. C. Mondal, N. Amin Sk, H. W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - T. 136. - №34. - C. 11964-11971.

140. Slow Magnetic Relaxation in Trigonal-Planar Mononuclear Fe (II) and Co (II) Bis (trimethylsilyl) amido Complexes □ A Comparative Study / A. Eichhöfer, Y. Lan, V. Mereacre, T. Bodenstein, F. Weigend // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - T. 53. - №4. - C. 1962-1974.

141. On balancing the QTM and the direct relaxation processes in single-ion magnets—the importance of symmetry control / Y.-F. Deng, T. Han, B. Yin, Y.-Z. Zheng // *Inorganic Chemistry Frontiers*. - 2017.

142. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation / P. E. Kazin, M. A. Zykin, L. A. Trusov, A. A. Eliseev, O. V. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, R. K. Kremer, C. Felser, M. Jansen // *Chemical Communications*. - 2017. - T. 53. - №39. - C. 5416-5419.

143. Slow Spin Relaxation in Dioxocobaltate (II) Anions Embedded in the Lattice of Calcium Hydroxyapatite / M. A. Zykin, K. A. Babeshkin, O. V. Magdysyuk, E. O. Anokhin, W. Schnelle, C. Felser, M. Jansen, P. E. Kazin // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №22. - C. 14077-14083.

144. Slow magnetic relaxation in a high-spin iron (II) complex / D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long // *Journal of the American Chemical Society*. - 2010. - T. 132. - №4. - C. 1224-1225.

- 145.** Tristability in a light-actuated single-molecule magnet / X. Feng, C. Mathonière, I.-R. Jeon, M. Rouzières, A. Ozarowski, M. L. Aubrey, M. I. Gonzalez, R. Clérac, J. R. Long // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - T. 135. - №42. - C. 15880-15884.
- 146.** Photoinduced single-molecule magnet properties in a four-coordinate iron (II) spin crossover complex / C. Mathonière, H.-J. Lin, D. Siretanu, R. Clérac, J. M. Smith // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - T. 135. - №51. - C. 19083-19086.
- 147.** Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in an Octacoordinated Fe (II) Complex with Pseudo-D_{2d} Symmetry: Magnetic, HF-EPR, and Theoretical Investigations / G.-L. Li, S.-Q. Wu, L.-F. Zhang, Z. Wang, Z.-W. Ouyang, Z.-H. Ni, S.-Q. Su, Z.-S. Yao, J.-Q. Li, O. Sato // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №14. - C. 8018-8025.
- 148.** Slow Relaxation of the Magnetization of an MnIII Single Ion / R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove, M. Yamashita // *Inorganic Chemistry*. - 2013. - T. 52. - №15. - C. 8300-8302.
- 149.** A Mn (III) single ion magnet with tridentate Schiff-base ligands / S. Realista, A. Fitzpatrick, G. Santos, L. Ferreira, S. Barroso, L. Pereira, N. Bandeira, P. Neugebauer, J. Hrubý, G. Morgan // *Dalton Transactions*. - 2016. - T. 45. - №31. - C. 12301-12307.
- 150.** Field-induced slow relaxation of a manganese (III)-based single-ion magnet / Y.-M. Liu, Z.-Y. Liu, E.-C. Yang, X.-J. Zhao // *Inorganic Chemistry Communications*. - 2017. - T. 77. - C. 27-30.
- 151.** Pushing the limits of magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni (II) / K. E. Marriott, L. Bhaskaran, C. Wilson, M. Medarde, S. T. Ochsenbein, S. Hill, M. Murrie // *Chemical Science*. - 2015. - T. 6. - №12. - C. 6823-6828.
- 152.** Uniaxial magnetic anisotropy of square-planar chromium (II) complexes revealed by magnetic and HF-EPR studies / Y.-F. Deng, T. Han, Z. Wang, Z. Ouyang, B. Yin, Z. Zheng, J. Krzystek, Y.-Z. Zheng // *Chemical Communications*. - 2015. - T. 51. - №100. - C. 17688-17691.
- 153.** Impact of Halogenido Coligands on Magnetic Anisotropy in Seven-Coordinate Co (II) Complexes / B. Drahoš, R. Herchel, Z. k. Trávníček // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №9. - C. 5076-5088.

- 154.** Systematic Study of Open-Shell Trigonal Pyramidal Transition-Metal Complexes with a Rigid-Ligand Scaffold / D. Pinkowicz, F. J. Birk, M. Magott, K. Schulte, K. R. Dunbar // *Chemistry-a European Journal*. - 2017. - T. 23. - №15. - C. 3548-3552.
- 155.** Slow Magnetic Relaxations in Cobalt (II) Tetranitrate Complexes. Studies of Magnetic Anisotropy by Inelastic Neutron Scattering and High-Frequency and High-Field EPR Spectroscopy / L. Chen, H.-H. Cui, S. E. Stavretis, S. C. Hunter, Y.-Q. Zhang, X.-T. Chen, Y.-C. Sun, Z. Wang, Y. Song, A. A. Podlesnyak // *Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 55. - №24. - C. 12603-12617.
- 156.** Five mononuclear pentacoordinate Co (II) complexes with field-induced slow magnetic relaxation / C. Rajnák, J. Titiš, J. Miklovič, G. E. Kostakis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča // *Polyhedron*. - 2017. - T. 126. - C. 174-183.
- 157.** Multifaceted magnetization dynamics in the mononuclear complex [Re IV Cl₄ (CN)₂]₂- / X. Feng, J.-L. Liu, K. S. Pedersen, J. Nehr Korn, A. Schnegg, K. Holldack, J. Bendix, M. Sigrist, H. Mutka, D. Samohvalov // *Chemical Communications*. - 2016. - T. 52. - №87. - C. 12905-12908.
- 158.** Two polymorphic Co (II) field-induced single-ion magnets with enormous angular distortion from the ideal octahedron / I. Nemeč, R. Herchel, Z. Travnicek // *Dalton Transactions*. - 2017.
- 159.** Investigation of easy-plane magnetic anisotropy in P-ligand square-pyramidal Co II single ion magnets / A. K. Mondal, J. Jover, E. Ruiz, S. Konar // *Chemical Communications*. - 2017. - T. 53. - №38. - C. 5338-5341.
- 160.** Slow relaxation of magnetization in a bis-mer-tridentate octahedral Co (ii) complex / D. Sertphon, K. S. Murray, W. Phonsri, J. Jover, E. Ruiz, S. G. Telfer, A. Alkaş, P. Harding, D. J. Harding // *Dalton Transactions*. - 2018.
- 161.** Probing the Effect of Axial Ligands on Easy-Plane Anisotropy of Pentagonal-Bipyramidal Cobalt (II) Single-Ion Magnets / D. Shao, S.-L. Zhang, L. Shi, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang // *Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 55. - №21. - C. 10859-10869.
- 162.** Probing the Effects of Ligand Field and Coordination Geometry on Magnetic Anisotropy of Pentacoordinate Cobalt (II) Single-Ion Magnets / A. K. Mondal, T. Goswami, A. Misra, S. Konar // *Inorganic Chemistry*. - 2017.

- 163.** Field Supported Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Cu (II) Complex / R. Boča, C. Rajnák, J. n. Titiš, D. a. Valigura // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №3. - C. 1478-1482.
- 164.** A low spin manganese (IV) nitride single molecule magnet / M. Ding, G. E. Cutsail III, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac // *Chemical Science*. - 2016. - T. 7. - №9. - C. 6132-6140.
- 165.** Room-Temperature Quantum coherence and rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: toward multifunctional molecular spin qubits / M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli // *J. Am. Chem. Soc.* - 2016. - T. 138. - №7. - C. 2154-2157.
- 166.** Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Ruthenium (III) Complex / O. Sato, S.-Q. Wu, M. Yuji, N. Motohiro, S. Sheng-Qun, Y. Zi-Shuo, K. Hui-Zhong // *Chemistry-a European Journal*. - 2017.
- 167.** Giant spin–phonon bottleneck effects in evaporable vanadyl-based molecules with long spin coherence / L. Tesi, A. Lunghi, M. Atzori, E. Lucaccini, L. Sorace, F. Totti, R. Sessoli // *Dalton Transactions*. - 2016. - T. 45. - №42. - C. 16635-16643.
- 168.** Slow magnetic relaxation at zero field in the tetrahedral complex [Co (SPh) 4] 2– / J. M. Zadrozny, J. R. Long // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - T. 133. - №51. - C. 20732-20734.
- 169.** Slow magnetic relaxation in mononuclear tetrahedral cobalt (II) complexes with 2-(1H-imidazol-2-yl) phenol based ligands / A. Buchholz, A. O. Eseola, W. Plass // *Comptes Rendus Chimie*. - 2012. - T. 15. - №10. - C. 929-936.
- 170.** Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt (II) complexes [Co (EPh) 4] 2–(E O, S, Se) / J. M. Zadrozny, J. Telsler, J. R. Long // *Polyhedron*. - 2013. - T. 64. - C. 209-217.
- 171.** Inspiration from old molecules: field-induced slow magnetic relaxation in three air-stable tetrahedral cobalt (II) compounds / F. Yang, Q. Zhou, Y. Zhang, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, B. Wang, S. Feng // *Chemical Communications*. - 2013. - T. 49. - №46. - C. 5289-5291.
- 172.** A mononuclear cobalt (II)–dithienylethene complex showing slow magnetic relaxation and photochromic behavior / D.-K. Cao, J.-Q. Feng, M. Ren, Y.-W. Gu, Y. Song, M. D. Ward // *Chemical Communications*. - 2013. - T. 49. - №78. - C. 8863-8865.

- 173.** 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 the American Chemical Society*. - 2013. - T. 135. - №18. - C. 7010-7018.
- 174.** A mononuclear transition metal single-molecule magnet in a nuclear spin-free ligand environment / M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, D. M. Rogers, D. E. Freedman // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - T. 53. - №19. - C. 10716-10721.
- 175.** Simple mononuclear cobalt (II) complex: A single-molecule magnet showing two slow relaxation processes / R. Boča, J. Miklovič, J. n. Titiš // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - T. 53. - №5. - C. 2367-2369.
- 176.** Ligands effects on the magnetic anisotropy of tetrahedral cobalt complexes / M. R. Saber, K. R. Dunbar // *Chemical Communications*. - 2014. - T. 50. - №82. - C. 12266-12269.
- 177.** A four-coordinate cobalt (II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier / Y. Rechkemmer, F. D. Breitgoff, M. Van Der Meer, M. Atanasov, M. Hakl, M. Orlita, P. Neugebauer, F. Neese, B. Sarkar, J. Van Slageren // *Nature Communications*. - 2016. - T. 7.
- 178.** What Controls the Sign and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Cobalt (II) Single-Ion Magnets? / S. Vaidya, S. Tewary, S. K. Singh, S. K. Langley, K. S. Murray, Y. Lan, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, M. Shanmugam // *Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 55. - №19. - C. 9564-9578.
- 179.** Magnetic anisotropy of tetrahedral coii single-ion magnets: Solid-state effects / S. Sottini, G. Poneti, S. Ciattini, N. Levesanos, E. Ferentinos, J. Krzystek, L. Sorace, P. Kyritsis // *Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 55. - №19. - C. 9537-9548.
- 180.** Cobalt (ii)-based single-ion magnets with distorted pseudotetrahedral [n2o2] coordination: Experimental and theoretical investigations / S. Ziegenbalg, D. Hornig, H. Görls, W. Plass // *Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 55. - №8. - C. 4047-4058.
- 181.** Tetracoordinate Co (II) complexes containing bathocuproine and single molecule magnetism / L. Smolko, J. Černák, M. Dušek, J. Titiš, R. Boča // *New Journal of Chemistry*. - 2016. - T. 40. - №8. - C. 6593-6598.

- 182.** A carborane-incorporated mononuclear Co (II) complex showing zero-field slow magnetic relaxation / D. Tu, D. Shao, H. Yan, C. Lu // *Chemical Communications*. - 2016. - T. 52. - №99. - C. 14326-14329.
- 183.** Cytosine Nucleobase Ligand: A Suitable Choice for Modulating Magnetic Anisotropy in Tetrahedrally Coordinated Mononuclear CoII Compounds / R. Bruno, J. Vallejo, N. Marino, G. De Munno, J. Krzystek, J. Cano, E. Pardo, D. Armentano // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №4. - C. 1857-1864.
- 184.** Enhanced magnetic anisotropy in a tellurium-coordinated cobalt single-ion magnet / X.-N. Yao, M.-W. Yang, J. Xiong, J.-J. Liu, C. Gao, Y.-S. Meng, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, S. Gao // *Inorganic Chemistry Frontiers*. - 2017. - T. 4. - №4. - C. 701-705.
- 185.** Role of Halide Ions on the Nature of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Co (II) Complexes / M. Shanmugam, S. Vaidya, S. K. Singh, P. Shukla, K. Ansari, G. Rajaraman // *Chemistry-a European Journal*. - 2017.
- 186.** Single-molecule magnet behavior with a single metal center enhanced through peripheral ligand modifications / T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - T. 133. - №40. - C. 15814-15817.
- 187.** A mononuclear Fe (III) single molecule magnet with a $3/2 \leftrightarrow 5/2$ spin crossover / S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. r. Sutter, R. K. Szilagy, K. Meyer, D. J. Mindiola // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012. - T. 134. - №33. - C. 13651-13661.
- 188.** Influence of the ligand field on slow magnetization relaxation versus spin crossover in mononuclear cobalt complexes / F. Habib, O. R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. K. Takase, L. F. Chibotaru, S. Hill, R. H. Crabtree // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - T. 52. - №43. - C. 11290-11293.
- 189.** Structural Dependence of the Ising-type Magnetic Anisotropy and of the Relaxation Time in Mononuclear Trigonal Bipyramidal Co (II) Single Molecule Magnets / F. Shao, B. Cahier, E. Rivière, R. g. Guillot, N. Guihéry, V. E. Campbell, T. Mallah // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №3. - C. 1104-1111.

- 190.** Relaxation Dynamics of Identical Trigonal Bipyramidal Cobalt Molecules with Different Local Symmetries and Packing Arrangements: Magnetostructural Correlations and *ab initio* Calculations / T. J. Woods, M. F. Ballesteros-Rivas, S. Gómez-Coca, E. Ruiz, K. R. Dunbar // *Journal of the American Chemical Society*. - 2016. - T. 138. - №50. - C. 16407-16416.
- 191.** Slow Magnetic Relaxation in Intermediate Spin $S = 3/2$ Mononuclear Fe (III) Complexes / X. Feng, S. J. Hwang, J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, D. G. Nocera // *Journal of the American Chemical Society*. - 2017. - T. 139. - №46. - C. 16474-16477.
- 192.** Zero-field slow magnetic relaxation from single Co (II) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier / Y.-Y. Zhu, C. Cui, Y.-Q. Zhang, J.-H. Jia, X. Guo, C. Gao, K. Qian, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Z.-M. Wang // *Chemical Science*. - 2013. - T. 4. - №4. - C. 1802-1806.
- 193.** Slow Magnetic Relaxation in Co (III)–Co (II) Mixed-Valence Dinuclear Complexes with a $\text{CoII}O_5X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) Distorted-Octahedral Coordination Sphere / V. Chandrasekhar, A. Dey, A. J. Mota, E. Colacio // *Inorganic Chemistry*. - 2013. - T. 52. - №8. - C. 4554-4561.
- 194.** A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M. E. Boulon, O. A. Varzatski, Y. Z. Voloshin, R. E. P. Winpenny // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - T. 137. - №31. - C. 9792-9795.
- 195.** Polymorphism in a Cobalt-Based Single-Ion Magnet Tuning Its Barrier to Magnetization Relaxation / A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, S. V. Kats, L. V. Penkova, N. N. Efimov, A. O. Dmitrienko, A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2016. - T. 7. - №20. - C. 4111-4116.
- 196.** 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. E. Anson, A. K. Powell // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2016. - T. 18. - №43. - C. 30135-30143.

- 197.** Single-Ion Magnets Based on Mononuclear Cobalt (II) Complexes with Sulfadiazine / C. Villa-Pérez, I. Oyarzabal, G. A. Echeverría, G. C. Valencia-Urbe, J. M. Seco, D. B. Soria // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2016. - T. 2016. - №29. - C. 4835-4841.
- 198.** Two field-induced slow magnetic relaxation processes in a mononuclear Co (II) complex with a distorted octahedral geometry / J. Li, Y. Han, F. Cao, R.-M. Wei, Y.-Q. Zhang, Y. Song // *Dalton Transactions*. - 2016. - T. 45. - №22. - C. 9279-9284.
- 199.** Trigonal antiprismatic Co (II) single molecule magnets with large uniaxial anisotropies: importance of Raman and tunneling mechanisms / Y.-Z. Zhang, S. Gómez-Coca, A. J. Brown, M. R. Saber, X. Zhang, K. R. Dunbar // *Chemical Science*. - 2016. - T. 7. - №10. - C. 6519-6527.
- 200.** Evidence of slow magnetic relaxation in Co (AcO) ₂ (py) ₂ (H₂O) ₂ / J. P. Walsh, G. Bowling, A.-M. Ariciu, N. F. Jailani, N. F. Chilton, P. G. Waddell, D. Collison, F. Tuna, L. J. Higham // *Magnetochemistry*. - 2016. - T. 2. - №2. - C. 23.
- 201.** Trigonal Prismatic Tris-pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II) Compound with High Magnetic Anisotropy / A. A. Pavlov, S. A. Savkina, A. S. Belov, Y. V. Nelyubina, N. N. Efimov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - T. 56. - №12. - C. 6943-6951.
- 202.** Toward steric control of guest binding modality: a cationic Co (II) complex exhibiting cation binding and zero-field relaxation / T. J. Ozumerzifon, I. Bhowmick, W. C. Spaller, A. K. Rappé, M. P. Shores // *Chemical Communications*. - 2017. - T. 53. - №30. - C. 4211-4214.
- 203.** Field-Induced Co (II) Single-Ion Magnets with mer-Directing Ligands but Ambiguous Coordination Geometry / Y. Peng, V. Mereacre, C. E. Anson, Y. Zhang, T. Bodenstein, K. Fink, A. K. Powell // *Inorganic Chemistry*. - 2017.
- 204.** A family of related Co (II) terpyridine compounds exhibiting field induced single-molecule magnet properties / R. F. Higgins, B. N. Livesay, T. J. Ozumerzifon, J. P. Joyce, A. K. Rappé, M. P. Shores // *Polyhedron*. - 2017.
- 205.** Slow magnetic relaxation in a mononuclear eight-coordinate Cobalt (II) complex / L. Chen, J. Wang, J.-M. Wei, W. Wernsdorfer, X.-T. Chen, Y.-Q. Zhang, Y. Song, Z.-L. Xue // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - T. 136. - №35. - C. 12213-12216.

- 206.** Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited / Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer: Springer, 2017.
- 207.** Macrobicyclic d-metal tris-dioximates obtained by cross-linking with p-block elements Part IV. Crystalline and molecular structure of an iron (II) complex with macrobicyclic fluoroborate-containing tris-diphenylglyoximate ligand and its Mössbauer (^{57}Fe) parameters / S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov, Y. Z. Voloshin // *Inorganica Chimica Acta*. - 1991. - T. 184. - №1. - C. 107-110.
- 208.** Iron (II) and cobalt (III) clathrochelates derived from dioximes / S. Jackels, J. Zektzer, N. Rose, V. L. Goeken, R. Chapman // *Inorganic Syntheses, Volume 17*. - 1978. - C. 139-147.
- 209.** Recent advances in biological applications of cage metal complexes / Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov, Y. V. Nelyubina // *Rsc Advances*. - 2015. - T. 5. - №89. - C. 72621-72637.
- 210.** Synthesis, structural and electrochemical features of alicyclic and aromatic alpha,alpha'-N-2- and-S-2-dioximate macrobicyclic cobalt(II,III) and ruthenium(II) tris-complexes / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. N. Bubnov // *Inorganica Chimica Acta*. - 2011. - T. 370. - №1. - C. 322-332.
- 211.** Synthesis, X-ray structures and properties of the first tris-dioximate cobalt clathrochelates with nonequivalent chelate ribbed fragments / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov // *Inorganica Chimica Acta*. - 2009. - T. 362. - №15. - C. 5144-5150.
- 212.** Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H^+ ions / Y. Z. Voloshin, A. S. Belov, A. V. Vologzhanin, G. G. Aleksandrov, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, O. A. Varzatskii, Y. N. Bubnov // *Dalton Transactions*. - 2012. - T. 41. - №20. - C. 6078-6093.
- 213.** Jahn-Teller distortions of six-coordinate CuII compounds: cis or trans? / J. Echeverría, E. Cremades, A. J. Amoroso, S. Alvarez // *Chem. Comm.* - 2009. - C. 4242-4244.
- 214.** The Trigonal Prism in Coordination Chemistry / E. Cremades, J. Echeverría, S. Alvarez // *Chem. Eur. J.* - 2010. - T. 16. - №34. - C. 10380-10396.

- 215.** EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *Journal of magnetic resonance*. - 2006. - T. 178. - №1. - C. 42-55.
- 216.** Iron vs. cobalt clathrochelate electrocatalysts of HER: the first example on a cage iron complex / A. V. Dolganov, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, A. Mokhir, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // *Dalton Transactions*. - 2013. - T. 42. - №13. - C. 4373-4376.
- 217.** Template Synthesis and X-Ray Structure of the First Cobalt(II) Glyoximate Clathrochelate with Terminal Formyl Groups / G. E. Zelinskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Zubavichus, Y. Z. Voloshin // *Macroheterocycles*. - 2016. - T. 9. - №4. - C. 402-405.
- 218.** Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-containing analogs / Y. Z. Voloshin, A. Y. Lebedev, V. V. Novikov, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, A. A. Pavlov, Z. A. Starikova, M. I. Buzin, Y. N. Bubnov // *Inorganica Chimica Acta*. - 2013. - T. 399. - C. 67-78.
- 219.** A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents / G. E. Zelinskii, A. A. Pavlov, A. S. Belov, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, N. N. Efimov, Y. V. Nelyubina, Y. V. Zubavichus, Y. N. Bubnov, V. V. Novikov, Y. Z. Voloshin // *ACS Omega*. - 2017.
- 220.** Formation of the second superhydrophobic shell around an encapsulated metal ion: synthesis, X-ray structure and electrochemical study of the clathrochelate and bis-clathrochelate iron(II) and cobalt(II, III) dioximates with ribbed perfluoroarylsulfide substituents / Y. Z. Voloshin, I. G. Belaya, A. S. Belov, V. E. Platonov, A. M. Maksimov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. N. Bubnov // *Dalton Transactions*. - 2012. - T. 41. - №3. - C. 737-746.
- 221.** First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox, and electrocatalytic behavior / A. V. Dolganov, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, G. V. Romanenko, Y. G. Budnikova, G. E. Zelinskii, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // *Dalton Transactions*. - 2015. - T. 44. - №5. - C. 2476-2487.

- 222.** Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, V. V. Novikov, N. G. Strizhakova, I. I. Vorontsov, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, G. V. Romanenko, M. V. Fedin, V. I. Ovcharenko, Y. N. Bubnov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2010. - №34. - C. 5401-5415.
- 223.** Template synthesis, structure and electropolymerization of the 2-thiopheneboron-capped cobalt(II) clathrochelates / A. S. Belov, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, M. V. Fedin, E. V. Kuznetsov, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // *Inorganic Chemistry Communications*. - 2013. - T. 29. - C. 160-164.
- 224.** Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue / A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Dolganov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // *Inorganic Chemistry*. - 2015. - T. 54. - №12. - C. 5827-5838.
- 225.** Molecular design of cage iron(II) and cobalt(II,III) complexes with a second fluorine-enriched superhydrophobic shell / A. S. Belov, G. E. Zelinskii, O. A. Varzatskii, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. Z. Voloshin // *Dalton Transactions*. - 2015. - T. 44. - №8. - C. 3773-3784.
- 226.** Robust spin crossover and memristance across a single molecule / T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel // *Nature Communications*. - 2012. - T. 3.
- 227.** Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material / G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion // *Science*. - 2002. - T. 298. - №5599. - C. 1762-1765.
- 228.** Micro- and Nanopatterning of Spin-Transition Compounds into Logical Structures / M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z. R. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - T. 47. - №45. - C. 8596-8600.
- 229.** Supramolecular Spintronic Devices: Spin Transitions and Magnetostructural Correlations in [Fe₄IIL₄] 8+[2× 2]-Grid-Type Complexes / M. Ruben, E. Breuning, J. M.

- Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gülich, G. Vaughan // *Chemistry-a European Journal*. - 2003. - T. 9. - №18. - C. 4422-4429.
- 230.** Molecular spintronics / S. Sanvito // *Chemical Society Reviews*. - 2011. - T. 40. - №6. - C. 3336-3355.
- 231.** Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices / O. Kahn, C. J. Martinez // *Science*. - 1998. - T. 279. - №5347. - C. 44-48.
- 232.** Spin crossover in transition metal compounds I / P. Gülich, H. A. Goodwin: Springer Science & Business Media, 2004.
- 233.** Tuning the spin states of two apical iron(II) ions in the trigonal-bipyramidal $[\{\text{Fe(II)}(\mu\text{-bpt})_3\}_2\text{Fe(II)}_3(\mu^3\text{-O})]^{2+}$ cations through the choice of anions / X. Bao, J. D. Leng, Z. S. Meng, Z. Lin, M. L. Tong, M. Nihei, H. Oshio // *Chem. Eur. J.* - 2010. - T. 16. - №21. - C. 6169-6174.
- 234.** Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes / P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1994. - T. 33. - №20. - C. 2024-2054.
- 235.** The Effect of the Lattice Expansion on High-Spin Reversible Low-Spin Transitions / H. Spiering, E. Meissner, H. Koppen, E. W. Müller, P. Gülich // *Chem. Phys.* - 1982. - T. 68. - №1-2. - C. 65-71.
- 236.** Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes / P. Gülich, Y. Garcia, H. a. Goodwin // *Chem. Soc. Rev.* - 2000. - T. 29. - C. 419-427.
- 237.** Communication between iron(II) building blocks in cooperative spin transition phenomena / J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz // *Coord. Chem. Rev.* - 2003. - T. 236. - №1-2. - C. 121-141.
- 238.** Influence of Hydrogen Bonding on the Hysteresis Width in Iron(II) Spin-Crossover Complexes / B. Weber, W. Bauer, T. Pfaffeneder, M. M. Dirtu, A. D. Naik, A. Rotaru, Y. Garcia // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2011. - №21. - C. 3193-3206.
- 239.** Polymorphism in $\text{Fe}[(p\text{-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(3\text{-Mepz})(3)](2)$ (pz = pyrazolyl): Impact of supramolecular structure on an iron(II) electronic spin-state crossover / D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean // *Inorg. Chem.* - 2005. - T. 44. - №6. - C. 1852-1866.

- 240.** Interlayer interaction of two-dimensional layered spin crossover complexes [(FeH₃)-H-II L-Me] [(FeLMe)-L-II]X (X⁻ = ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, and SbF₆⁻; H₃LMe = tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine) / M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan, J. P. Tuchagues // *Inorg. Chem.* - 2003. - T. 42. - №25. - C. 8406-8416.
- 241.** Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions / V. V. Novikov, I. V. Ananyev, A. A. Pavlov, M. V. Fedin, K. A. Lyssenko, Y. Z. Voloshin // *Journal of Physical Chemistry Letters.* - 2014. - T. 5. - №3. - C. 496-500.
- 242.** NMR spectroscopy of paramagnetic metalloproteins / I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, R. Pierattelli // *ChemBioChem.* - 2005. - T. 6. - №9. - C. 1536-1549.
- 243.** Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, A. Savitsky, Y. Z. Voloshin // *Journal of Physical Chemistry Letters.* - 2014. - T. 5. - №21. - C. 3799-3803.
- 244.** Chloride Ion-Aided Self-Assembly of Pseudoclathrochelate Metal Tris-pyrazoloximates / O. A. Varzatskii, L. V. Penkova, S. V. Kats, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, A. A. Pavlov, V. V. Novikov, A. S. Bogomyakov, V. N. Nemykin, Y. Z. Voloshin // *Inorganic Chemistry.* - 2014. - T. 53. - №6. - C. 3062-3071.
- 245.** Combined NMR Analysis of Huge Residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium (III)-Phthalocyaninato Single Molecule Magnets / M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders // *Journal of the American Chemical Society.* - 2013. - T. 135. - №38. - C. 14349-14358.
- 246.** Magnetic blocking in a linear iron(I) complex / J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long // *Nature Chemistry.* - 2013. - T. 5. - №7. - C. 577-581.
- 247.** Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes / J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C. Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long // *Chemical Science.* - 2013. - T. 4. - №1. - C. 125-138.
- 248.** PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes / N. F. Chilton, R. P. Anderson, L.

D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray // *Journal of Computational Chemistry*. - 2013. - T. 34. - №13. - C. 1164-1175.

249. Role of orbital degeneracy in the single molecule magnet behavior of a mononuclear high-spin Fe (II) complex / A. Palii, J. Clemente-Juan, E. Coronado, S. Klokishner, S. Ostrovsky, O. Reu // *Inorganic Chemistry*. - 2010. - T. 49. - №17. - C. 8073-8077.

250. Simple Ligand-Field Theory of d 4 and d 6 Transition Metal Complexes with a C 3 Symmetry Axis / B. R. McGarvey, J. Telser // *Inorganic Chemistry*. - 2012. - T. 51. - №11. - C. 6000-6010.

251. Detailed ab initio first-principles study of the magnetic anisotropy in a family of trigonal pyramidal iron (II) pyrrolide complexes / M. Atanasov, D. Ganyushin, D. A. Pantazis, K. Sivalingam, F. Neese // *Inorganic Chemistry*. - 2011. - T. 50. - №16. - C. 7460-7477.

252. Giant Ising-Type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni (II) Complexes: Experiment and Theory / R. Ruamps, R. Maurice, L. Batchelor, M. Boggio-Pasqua, R. Guillot, A. L. Barra, J. Liu, E. Bendeif, S. Pillet, S. Hill // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - T. 135. - №8. - C. 3017-3026.

253. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy / S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis // *Nature communications*. - 2014. - T. 5. - C. 4300.

254. Theory of spin–lattice relaxation / K. Shrivastava // *Physica Status Solidi (b)*. - 1983. - T. 117. - №2. - C. 437-458.

255. Optical acoustic two phonon relaxation in spin systems / A. Singh, K. Shrivastava // *Physica Status Solidi (b)*. - 1979. - T. 95. - №1. - C. 273-277.

256. Pseudoclathrochelate n-hexadecylboron-capped metal (II) tris-pyrazoloximates: synthesis, X-ray structure, spectral and magnetic characteristics / O. A. Varzatskii, S. V. Kats, A. A. Pavlov, A. S. Belov, I. G. Belaya, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, Y. Z. Voloshin // *Inorganica Chimica Acta*. - 2018. - T. 471. - C. 413 - 418.

257. Redox Switches for Single-Molecule Magnet Activity: An Ab Initio Insight / V. Vieru, L. F. Chibotaru // *Chemistry-A European Journal*. - 2016. - T. 22. - №15. - C. 5309–5318.

- 258.** Trigonal antiprismatic Co (ii) single molecule magnets with large uniaxial anisotropies: importance of Raman and tunneling mechanisms / Y.-Z. Zhang, S. Gómez-Coca, A. J. Brown, M. R. Saber, X. Zhang, K. R. Dunbar // *Chemical Science*. - 2016.
- 259.** Spin-lattice relaxation in rare-earth salts / R. Orbach // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. - 1961. - T. 264. - C. 458-484.
- 260.** A theoretical analysis of chemical bonding, vibronic coupling, and magnetic anisotropy in linear iron(II) complexes with single-molecule magnet behavior / M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese // *Chemical Science*. - 2013. - T. 4. - №1. - C. 139-156.
- 261.** The use of magnetic dilution to elucidate the slow magnetic relaxation effects of a Dy²⁺ single-molecule magnet / F. Habib, P.-H. Lin, J. Long, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, M. Murugesu // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - T. 133. - №23. - C. 8830-8833.
- 262.** A trigonal prismatic mononuclear cobalt (II) complex showing single-molecule magnet behavior / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, R. E. Winpenny // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - T. 137. - №31. - C. 9792-9795.
- 263.** Polymorphism in a Cobalt-Based Single-Ion Magnet Tuning Its Barrier to Magnetization Relaxation / A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, S. V. Kats, L. V. Penkova, N. N. Efimov, A. O. Dmitrienko, A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2016. - T. 7. - №20. - C. 4111-4116.
- 264.** Diamagnetic corrections and Pascal's constants / G. A. Bain, J. F. Berry // *J. Chem. Educ.* - 2008. - T. 85. - №4. - C. 532.
- 265.** The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance / D. F. Evans // *J. Chem. Soc.* - 1959. - C. 2003-2005.
- 266.** The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. - 2012. - T. 2. - №1. - C. 73-78.
- 267.** Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. - 1996. - T. 77. - №18. - C. 3865-3868.

- 268.** Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations / C. van Wüllen // *The Journal of Chemical Physics*. - 1998. - T. 109. - №2. - C. 392-399.
- 269.** All-electron scalar relativistic basis sets for third-row transition metal atoms / D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese // *Journal of Chemical Theory and Computation*. - 2008. - T. 4. - №6. - C. 908-919.
- 270.** 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. - T. 7. - №18. - C. 3297-3305.
- 271.** Cosmo - a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient / A. Klamt, G. Schuurmann // *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*. - 1993. - №5. - C. 799-805.
- 272.** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *Journal of Chemical Physics*. - 1999. - T. 110. - №13. - C. 6158-6170.
- 273.** Efficient structure optimization with second-order many-body perturbation theory: The RIJCOSX-MP2 method / S. Kossmann, F. Neese // *Journal of chemical theory and computation*. - 2010. - T. 6. - №8. - C. 2325-2338.