06

Влияние дегидратации на магнетизм тетраядерного кластера кобальта (II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\cdot(\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2]\cdot 34H_2O$

© *А.И. Дмитриев, М.В. Жидков, З.М. Джабиева, Г.В. Шилов, Т.А. Савиных, М.С. Дмитриева, Н.Н. Денисов, Т.С. Джабиев*

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2025 г.
В окончательной редакции 5 октября 2025 г.
Принято к публикации 11 октября 2025 г.

Исследовано влияние дегидратации на спиновое состояние ионов Co^{2+} и обменное взаимодействие между ними в новом тетраядерном кластере кобальта (II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\cdot(\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2]\cdot 34H_2O$. Методами магнитометрии показано, что удаление кристаллизационной воды приводит к переходу из низкоспинового ($S = 1/2$) в высокоспиновое ($S = 3/2$) состояние и усилению антиферромагнитного обмена. Установлены ключевые механизмы воздействия дегидратации: изменение геометрии координационной сферы и модификация параметров лигандного поля. Полученные результаты открывают перспективы создания гигрочувствительных материалов для сенсорики и спинтроники.

Ключевые слова: молекулярные магнетики, гидратация, дегидратация, спиновое состояние, кобальт (II), высокоспиновое состояние, низкоспиновое состояние, кристаллическое поле, магнитометрия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62318.20466

Кристаллизационная вода (вода, входящая в состав кристаллической решетки) играет существенную роль в модуляции магнитного поведения молекулярных магнетиков, обеспечивая возможность тонкой настройки их магнитных свойств посредством контролируемых процессов дегидратации/гидратации [1–4]. Присутствие и определенное расположение молекул воды в кристаллической решетке может изменять электронную структуру магнитных ионов и взаимодействия между ними, влияя на температуру магнитного упорядочения и магнитную анизотропию [5–8]. Удаление или добавление молекул воды может изменить геометрию связей между магнитными ионами, что приводит к переключению доминирующих магнитных взаимодействий (например, с ферромагнитных на антиферромагнитные) [4]. Молекулы воды могут действовать как лиганды, влияя на электронную структуру и магнитную анизотропию магнитных ионов. Ориентация и положение молекул воды могут существенно влиять на энергетические уровни и магнитные свойства комплексов [5,6]. Молекулы воды формируют сетку водородных связей в кристаллической структуре, что может оказывать влияние на расположение и взаимодействие магнитных ионов, а следовательно, и на магнитные свойства [7]. Конкретная ориентация молекулы воды, координированной с магнитным ионом, может вызывать изменения в электронной структуре и магнитной анизотропии [5]. Присутствие молекул воды может влиять на барьер перемагничивания, энергию, необходимую для переключения намагниченности молекулы [8]. Удаление молекул воды может изменить кристаллическую структуру и межионные расстояния, что может повлиять на температуру магнитного упорядочения [3,4]. Некоторые молекулярные магнетики могут вести себя как „магнитные губки“, т. е. их магнитные свойства могут быть обратимо настроены контролируемым процессом дегидратации/гидратации [3]. Эти уникальные свойства открывают новые перспективы для создания умных магнитных материалов с перестраиваемыми свойствами и энергонезависимых устройств хранения информации, сенсоров влажности, магнитных переключателей.

В настоящей работе синтезирован и исследован новый молекулярный магнетик, представляющий собой тетраядерный кластер кобальта (II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\cdot(\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2]\cdot 34H_2O$, с целью поиска механизмов влияния дегидратации на спиновое состояние ионов Co^{2+} в координационных соединениях и установления взаимосвязи между гидратационным состоянием, структурными изменениями и магнитными свойствами.

Синтез тетракобальтзамещенного полиоксоаниона с литиевыми противокатионами $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\cdot(\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2]\cdot 34H_2O$ проводили по методике, описанной в работе [9]. Аттестация образца выполнялась методами элементного и рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии, а также термогравиметрического анализа. Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ для свежеприготовленного образца в исходном состоянии и образца после сушки в ротационном испарителе были измерены в диапазоне температур $T = 2-300$ K в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5$ kOe с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки

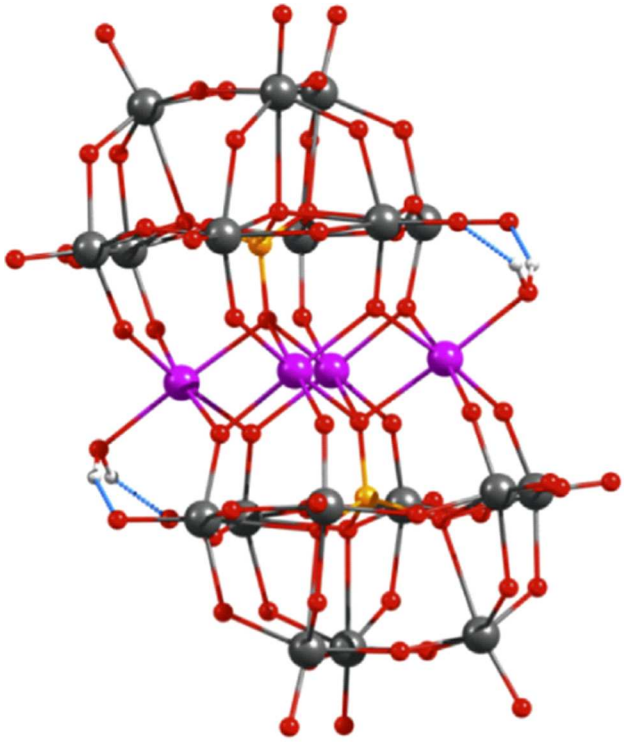


Рис. 1. Структура образца. Красным показаны атомы O, серым — W, желтым — V, белым — H, сиреневым — Co. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

CFMS фирмы Cryogenic Ltd., UK. Измеренные зависимости $M(T)$ были пересчитаны в температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости по формуле $\chi = M/(H\nu)$, где ν — количество вещества [10]. Структура тетраядерного кластера кобальта (II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2 \cdot (\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2] \cdot 34H_2O$ приведена на рис. 1. Его основные структурные единицы следующие: полиоксоанионный каркас, образованный вольфрамованадатными анионами $[\alpha\text{-}VW_9O_{34}]^{10-}$ и состоящий из девяти октаэдров WO_6 и одного тетраэдра VO_4; квазилинейное тетракобальтовое ядро $Co_4O_{14}(H_2O)_2$, окруженное $[\alpha\text{-}VW_9O_{34}]^{10-}$ и ограниченное с обоих концов катионами Li^+. Ионы Co^{2+} находятся в октаэдрическом окружении: два внутренних иона Co^{2+} связаны только с ионами кислорода кластера, два внешних иона Co^{2+} координированы пятью ионами кислорода кластера и молекулой воды (H_2O). Молекулы воды включают координационную воду (две молекулы, связанные с ионами Co^{2+}) и кристаллизационную воду (32 молекулы), заполняющую полости решетки и формирующую водородные связи.

На рис. 2 приведены измеренные температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ свежеприготовленного образца в исходном состоянии (*as prepared*) и образца после сушки в ротационном испарителе (*dehydration*). Зависимости $\chi(T)$ были пересчитаны в температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (рис. 3). Зависимости $\chi^{-1}(T)$ линейны при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняются от линейности. При экстраполяции высокотемпературной части этой зависимости до точки $\chi^{-1} = 0$ получается ненулевое пересечение. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри–Вейсса: $\chi^{-1} = (T - \Theta)/C$, где C — константа Кюри, Θ — константа Вейсса. Экстраполяцией были определены значения $\Theta = -40$ K для свежеприготовленного образца в исходном состоянии и $\Theta = -110$ K для образца после сушки в ротационном испарителе. Ненулевое значение Θ может быть обусловлено обменным взаимодействием между иона-

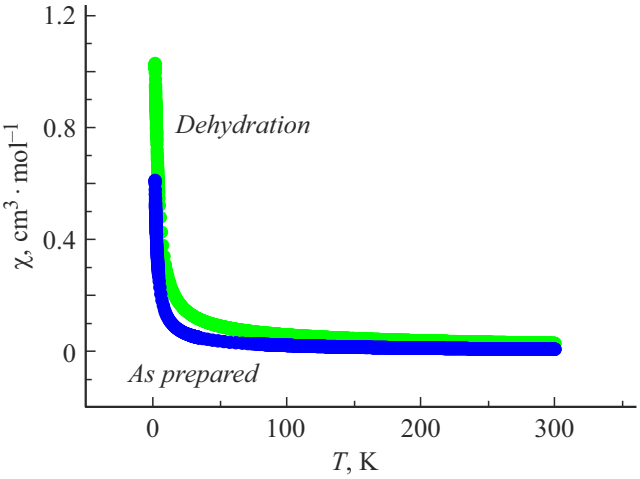


Рис. 2. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости χ для образца до (*as prepared*) и после (*dehydration*) сушки в ротационном испарителе.

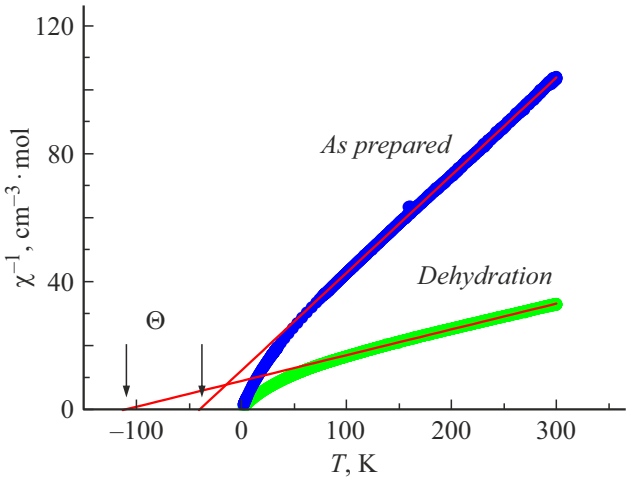


Рис. 3. Температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости χ^{-1} для образца до (*as prepared*) и после (*dehydration*) сушки в ротационном испарителе. Сплошными линиями показаны экстраполяции высокотемпературной части χ^{-1} до точки пересечения с осью температур с целью определения констант Вейсса Θ (отмечены стрелками).

ми Co^{2+}. Отрицательный знак Θ указывает на то, что имеет место антиферромагнитный обмен. Таким образом, дегидратация тетраядерного кластера кобальта (II) приводит к усилению антиферромагнитного обмена. Дегидратация действительно может усиливать обменные взаимодействия в некоторых материалах, например в координационных сетках Cu(II)–Mn(III) [11] или цианидсвязанных цепочках Fe_2Co [12]. Это происходит потому, что удаление молекул воды изменяет структуру материала, сближая магнитные ионы и модифицируя мостиковые лиганды, что усиливает обменные взаимодействия. Ключевые структурные изменения тетраядерного кластера кобальта (II) при дегидратации состоят в уменьшении межионных расстояний Co^{2+}–Co^{2+}, изменении геометрии координации Co^{2+} и реконструкции сетки водородных связей. Кристаллизационная вода действует как спейсер, увеличивая расстояния между магнитными центрами. При ее удалении координационные полиэдры Co^{2+} сближаются, расстояния Co–O–Co сокращаются, а углы Co–O–Co растут, что усиливает обменное взаимодействие. Дегидратация может убрать координационную воду (H_2O) с Co^{2+}, оставив только мостиковые ионы кислорода от [α-VW_9O_{34}], и перевести Co^{2+} из искаженного октаэдра в более симметричный, что усиливает перекрывание d-орбиталей. При дегидратации исходные H-связи (O–H$\cdots$O) разрушаются. Новые короткие контакты O$\cdots$O между ионами Co^{2+} создают дополнительные пути для усиления обмена.

Измеренные зависимости $\chi(T)$ были пересчитаны в температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (в магнетонах Бора μ_B), приходящегося на один ион Co^{2+} из четырех в формульной единице, по формуле $\mu_{eff} = (8\chi T/4)^{1/2}$ (рис. 4). При высоких температурах $T > 150$ K значения эффективного магнитного момента образца до сушки в ротационном испарителе остаются постоянными. Понижение температуры ниже 150 K приводит к уменьшению величины μ_{eff} (рис. 4). Значения эффективного магнитного момента образца после сушки в ротационном испарителе не выходят на плато и уменьшаются с понижением температуры. Это может быть обусловлено антиферромагнитным взаимодействием между ионами Co^{2+}. Очевидно различие между свежеприготовленным образцом в исходном состоянии и образцом после сушки в ротационном испарителе. Эффективный магнитный момент при комнатной температуре первого образца $\mu_{eff} \approx 2.4\,\mu_B$ существенно ниже, чем второго $\mu_{eff} \approx 4.3\,\mu_B$ (рис. 4).

Для изолированного иона Co^{2+} с электронной конфигурацией $3d^7$ основному состоянию соответствует терм $^4F_{9/2}$ (спиновое квантовое число $S = 3/2$, орбитальное квантовое число $L = 3$) [10]. В этом случае с учетом спин-орбитального взаимодействия (LS-связи) эффективный магнитный момент определяется полным моментом $J = L + S = 9/2$ согласно выражению $\mu_J = g_J\big(J(J+1)\big)^{1/2} \approx 6.6\,\mu_B$ (здесь $g_J = 4/3$ — фактор Ланде). LS-связь доминирует в свободных ионах и $4f$-элементах, но подавляется кристаллическим полем для $3d$-ионов. В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, когда векторы **L** и **S** ведут себя независимо, эффективный магнитный момент определяется спиновым и орбитальным вкладами согласно выражению $\mu_{HS+L} = \big(L(L+1) + 4S(S+1)\big)^{1/2}$. Соответствующая величина для $S = 3/2$ и $L = 3$ принимает значение $\mu_{HS+L=3} \approx 5.2\,\mu_B$, что значительно выше экспериментально полученных значений.

В комплексах с октаэдрическим кристаллическим полем пять d-орбиталей иона Co^{2+} расщепляются на два набора орбиталей, обозначаемых t_{2g} и e_g. В том случае, когда расщепление Δ невелико, реализуется высокоспиновое (HS) состояние $^4T_1(t_{2g}^5 e_g^2)$ с частично „замороженным“ орбитальным моментом ($S = 3/2$, $L = 2$). Соответствующая величина для $S = 3/2$ и $L = 2$ принимает значение $\mu_{HS+L=2} \approx 4.5\,\mu_B$, что очень близко к экспериментально полученному значению $\mu_{eff} \approx 4.3\,\mu_B$ для образца после сушки в ротационном испарителе. Это указывает на то, что основным состоянием дегидратированного образца является HS-состояние. Полное гашение орбитального момента ($L = 0$) приводит к тому, что эффективный магнитный момент определяется только спиновым вкладом с $S = 3/2$ согласно выражению $\mu_{HS} = 2\big(S(S+1)\big)^{1/2} \approx 3.9\,\mu_B$. Напротив, когда расщепление Δ велико, реализуется низкоспиновое (LS) состояние $^2E(t_{2g}^6 e_g^1)$ с еще более „замороженным“ орбитальным моментом ($S = 1/2$, $L = 1$). Соответствующая величина для $S = 1/2$ и $L = 1$ принимает значение $\mu_{LS+L=1} \approx 2.2\,\mu_B$, что очень близко к экспериментально полученному значению $\mu_{eff} \approx 2.4\,\mu_B$ для свежеприготовленного образца в исходном состоянии до сушки в ротационном испарителе. Это указывает на то, что основным состоянием гидратированного образца является LS-состояние. Полное

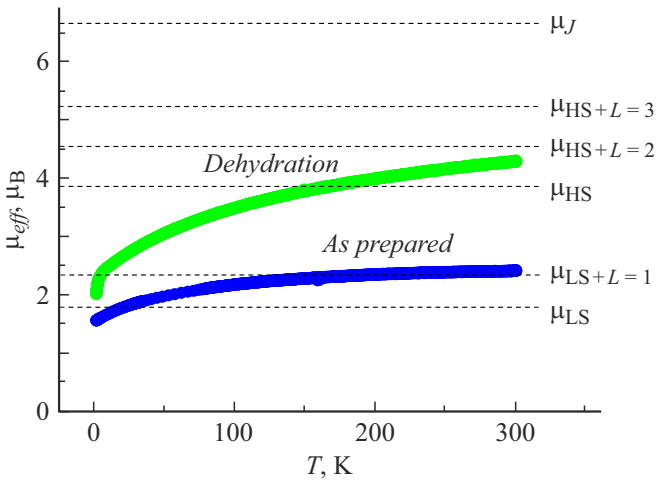


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff}, приходящегося на один ион Co^{2+}, для образца до (*as prepared*) и после (*dehydration*) сушки в ротационном испарителе. Горизонтальными штриховыми линиями отмечены ожидаемые расчетные значения μ_J, μ_{HS}, μ_{LS} и др. (см. текст).

гашение орбитального момента ($L = 0$) приводит к тому, что эффективный магнитный момент определяется только спиновым вкладом с $S = 1/2$ согласно выражению $\mu_{\mathrm{LS}} = 2\big(S(S+1)\big)^{1/2} \approx 1.7\,\mu_{\mathrm{B}}$. Таким образом, дегидратация тетраядерного кластера кобальта (II) приводит к спиновому кроссоверу LS → HS. Дегидратация действительно может вызвать спиновый кроссовер LS → HS в некоторых материалах, например в комплексах $[Co(pyterpy)Cl_2]\cdot 2H_2O$ [13] или $[Co(terpy)_2]_2[Mo(CN)_8]\cdot 15H_2O$ [14]. Это явление обусловлено изменением координационного окружения иона Co^{2+} при удалении молекул воды, а также модификацией лигандного поля. Молекулы H_2O проявляют умеренную σ-донорную активность — способность лигандов передавать электронную плотность на орбитали центрального магнитного иона металла. Чем сильнее σ-донорные свойства лиганда, тем больше электронной плотности получает металл и соответственно сильнее расщепление d-орбиталей (Δ) в кристаллическом поле, что стабилизирует LS-состояние. Кроме того, водородные H-связи фиксируют геометрию координационного полиэдра, предотвращая искажения, которые могли бы уменьшить Δ. Некоторые искажения октаэдрического поля (тетрагональное удлинение, тригональное сжатие) могут усиливать расщепление d-орбиталей. При дегидратации удаление кристаллогидратной воды вызывает разрыв водородных связей, уменьшение σ-донорного влияния и соответствующее снижение Δ. Искажения октаэдрического поля (ромбическое искажение, тетрагональное сжатие) также могут ослаблять расщепление d-орбиталей. При удалении координационной воды (аксиального лиганда) координационное число уменьшается с 6 до 5 и геометрия изменяется к квадратной пирамиде. При этом разница энергий Δ становится меньше. Это приводит к стабилизации HS-состояния.

Таким образом, гидратация стабилизирует LS-состояние Co^{2+} в новом тетраядерном кластере кобальта (II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2 \cdot (\alpha\text{-}VW_9O_{34})_2]\cdot 34H_2O$ ($\mu_{eff} = 2.4\,\mu_{\mathrm{B}}$), тогда как дегидратация индуцирует переход в HS-состояние ($\mu_{eff} = 4.3\,\mu_{\mathrm{B}}$). Основными механизмами влияния дегидратации являются снижение координационного числа, уменьшение расщепления d-орбиталей, разрыв водородных связей и изменение кристаллической упаковки. Обратимость переходов LS ↔ HS при гидратации/дегидратации подтверждает перспективность таких систем для разработки гигрочувствительных сенсоров, создания энергонезависимых устройств хранения информации, модуляции магнитных свойств внешними воздействиями.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий 124013100858-3 и 124020200104-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.-T. Lian, W.-W. Wu, G.-Z. Huang, Y. Liu, S.-G. Wu, Z.-P. Ni, M.-L. Tong, Inorg. Chem. Front., **8** (19), 4334 (2021). DOI: 10.1039/D1QI00731A

[2] E. Reguera, J. Fernández-Bertrán, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., **200** (5), 443 (1995). DOI: 10.1007/BF02162885

[3] R. Herchel, J. Tuček, Z. Trávníček, D. Petridis, R. Zbořil, Inorg. Chem., **50** (18), 9153 (2011). DOI: 10.1021/ic201358c

[4] M. Bałanda, M. Fitta, Crystals, **9** (3), 132 (2019). DOI: 10.3390/cryst9030132

[5] S.-Q. Su, S.-Q. Wu, M. Hagihala, P. Miao, Z. Tan, S. Torii, T. Kamiyama, T. Xiao, Z. Wang, Z. Ouyang, Y. Miyazaki, M. Nakano, T. Nakanishi, J.-Q. Li, S. Kanegawa, O. Sato, Nat. Commun., **12**, 2738 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-23057-4

[6] S.A. Solin, P. Zhou, J. Phys. Chem. Solids., **57** (6-8), 1079 (1996). DOI: 10.1016/0022-3697(95)00399-1

[7] H.S.C. Hamilton, W.M. Farmer, S.F. Skinner, L.W. ter Haar, AIP Adv., **8** (5), 055802 (2018). DOI: 10.1063/1.5006791

[8] S.P. Petrosyants, K.A. Babeshkin, A.B. Ilyukhin, P.S. Koroteev, N.N. Efimov, Magnetochemistry, **9** (1), 31 (2023). DOI: 10.3390/magnetochemistry9010031

[9] З.М. Джабиева, В.Ю. Ильященко, Т.А. Савиных, А.И. Дмитриев, М.В. Жидков, Ю.М. Баскакова, Т.С. Джабиев, Химия высоких энергий, **59** (1), 46 (2025). DOI: 10.31857/S0023119325010064 [Z.M. Dzhabieva, V.Yu. Il'yashchenko, T.A. Savinykh, A.I. Dmitriev, M.V. Zhidkov, Yu.M. Baskakova, T.S. Dzhabiev, High Energy Chem., **59** (1), 34 (2025). DOI: 10.1134/S0018143924701455].

[10] R.L. Carlin, *Magnetochemistry* (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg−N.Y.−Tokyo, 1986).

[11] D.W. Ryu, J.H. Shin, K.S. Lim, W.R. Lee, W.J. Phang, S.W. Yoon, B.J. Suh, E.K. Koh, C.S. Hong, Dalton Trans., **43**, 6994 (2014). DOI: 10.1039/C4DT00222A

[12] W.-J. Jiang, H.-H. Lu, Y.-S. Meng, C.-Q. Jiao, T. Liu, Inorg. Chem. Commun., **112**, 107715 (2020). DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107715

[13] H. Zenno, F. Kobayashi, M. Nakamura, Y. Sekine, L.F. Lindoy, S. Hayami, Dalton Trans., **50**, 7843 (2021). DOI: 10.1039/D1DT01069G

[14] Q. Song, O. Stefanczyk, G. Li, K. Kumar, K. Nakamura, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, Eur. J. Inorg. Chem., **26** (30), e202300307 (2023). DOI: 10.1002/ejic.202300307