

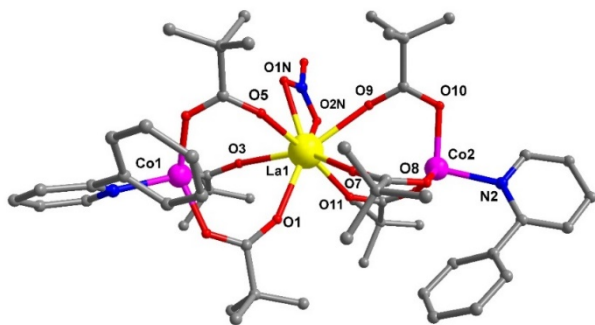
## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I И II РОДА В КАРБОКСИЛАТНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ [Co<sub>2</sub>Ln(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>L<sub>2</sub>]

С.А. Николаевский,<sup>а</sup> М.А. Кискин,<sup>а</sup> И.В. Ананьев,<sup>б</sup> Н.Н. Ефимов,<sup>а</sup> А.А. Сидоров,<sup>а</sup> И.Л. Еременко<sup>а</sup>

а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

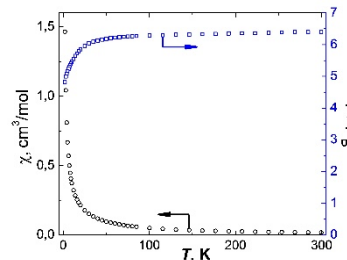
Для синтезированной серии координационных соединений [Co<sub>2</sub>Ln(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>z(2-Phpy)<sub>2</sub>] (Ln = Y, La–Nd, Sm–Lu; Piv – пивалат-анион; 2-Phpy – 2-фенилпиридин) проведены многотемпературные рентгеноструктурные и магнетохимические исследования. Показано, что комплексы, где Ln = Y, Eu, Tb, Gd, в интервале температур 135–140 К демонстрируют структурный фазовый переход (ФП) первого рода, сопровождающийся изменением пространственной группы симметрии и/или структуры твердого тела или фазы, что в первую очередь обусловлено внутримолекулярными изменениями. Для Ln = Gd<sup>3+</sup> наблюдается реализация ферромагнитных обменных взаимодействий Co(II) ↔ Gd(III) ( $J = 0.15 \text{ см}^{-1}$ ). При диамагнитном Ln = Y<sup>3+</sup> при гелиевых температурах наблюдается фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние.



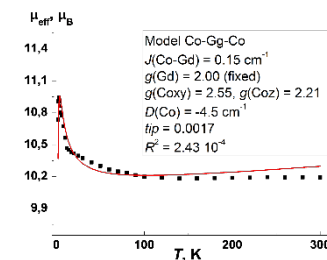
Исходя из анализа строения и упаковки комплексов, можно предположить, что увеличение межзатомного расстояния Co...Ln приводит:

- 1) к меньшим стерическим затруднениям молекулярной структуры и большей доступности лиганда Ph-Py для взаимодействий с соседней молекулой комплекса;
- 2) уменьшению внутримолекулярного стерического отталкивания *трет*-бутильных групп.

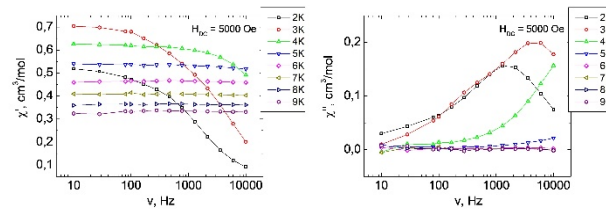
Межатомные расстояния Co...Ln для соединений проявляющих структурный ФП: 3.99-4.03 Å (Ln = Y, Eu, Gd) не проявляющих структурный ФП: 3.97-4.01 Å (Ln = Ho, Tm, Yb)



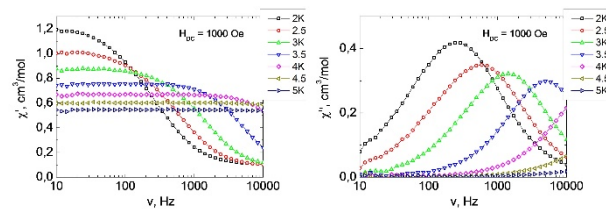
Зависимости  $\chi(T)$  и  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для [Co<sub>2</sub>Y(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>L<sub>2</sub>]



Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для [Co<sub>2</sub>Gd(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>L<sub>2</sub>]



Изотермы частотных зависимостей действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости при напряженности внешнего магнитного поля  $H = 5000 \text{ Э}$  для [Co<sub>2</sub>Y(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>L<sub>2</sub>]



Изотермы частотных зависимостей действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости при напряженности внешнего магнитного поля  $H = 1000 \text{ Э}$ .

**Благодарности:** Синтез координационных соединений выполнен в рамках выполнения госзадания ИОНХ РАН № 0088-2014-0001. Структурные и магнетохимические исследования проведены в рамках проекта РНФ 14-23-00176.

**e-mail:** sanikol@igic.ras.ru