

УДК 541.139 + 541.49

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ БУДУЩЕГО

© 2011 г. В.В. Луков¹, В.А. Коган¹, И.Н. Щербаков¹,
Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков²

В обзорной статье рассмотрены теоретические основы и некоторые результаты последних исследований специфического класса магнитоактивных материалов – молекулярных магнетиков (Single-molecule magnets, SMMs), а также молекулярных магнетиков с линейно-цепочечной структурой (Single Chain Magnets, SCMs). Проанализированы возможности и перспективные подходы к управлению их магнитными свойствами. Показана особая значимость выявления основных закономерностей взаимосвязи структура–свойство для получения новых магнитных материалов.

Ключевые слова: магнетохимия, молекулярные магнетики, ферромагнетики, кластеры, магнитные материалы, обменное взаимодействие.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные свойства веществ и материалов привлекают интерес исследователей уже не одно десятилетие. В начале XX века стало очевидно, что такие свойства являются результатом кооперативных эффектов на молекулярном и атомном уровнях, а с появлением квантовой механики генезис магнетизма была тесно увязан с природой химической связи. Представлялось очевидным, что макроскопические магнитные свойства исследуемого объекта обусловлены кристаллохимическими особенностями тонкого строения ближайшего окружения атомов, содержащих неспаренные электроны. В этой связи изучение магнитных свойств объектов стало мощным средством получения информации о структуре неорганических, в первую очередь координационных соединений еще до того, как рентгеноструктурный анализ вошел в повседневную практику исследователей. Благодаря совместным усилиям физиков и химиков было создано особое направление неорганической и координационной химии – магнетохимия, что позволило получить большой объем данных о взаимосвязи структуры и магнитных свойств исследуемых объектов [1]. Последующий переход от чисто аналитического применения выявленных магнето-структурных корреляций к получению объектов с заданными

магнитными свойствами открыл новую страницу магнетохимических исследований, обозначенную в современной литературе как молекулярный магнетизм [2–5]. Результаты, полученные в рамках данного направления за последние десятилетия, поистине впечатляющи – молекулярные органические ферромагнетики [6–8], металлоорганические объекты, магнитно упорядоченные при комнатной температуре [9–10], объекты спинтроники и молекулярной электроники [11–16], открытие явления спин-кроссовера [17–23]. Очевидно, что в рамках одной статьи невозможно сколько-нибудь детальное изложение огромных достижений в области молекулярного магнетизма [24]; в настоящей работе авторы ограничились изложением теоретических основ и некоторых результатов последних исследований специфического класса магнитоактивных материалов – так называемых наномангнетиков, или молекулярных магнетиков [25].

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА И СВОЙСТВА “МОЛЕКУЛ-МАГНИТОВ”

Хорошо известно, что ферромагнетики широко используются в самых различных областях деятельности человека, причем круг их применения существенно шире, чем, например, полупроводниковых материалов. Запись, хранение и воспроизведение информации – одни их наиболее важных примеров такого применения, реализуемого в магнитных лентах, жестких дисках, дискетах и т.п. При этом большинство исследований в физике твердого тела и

¹ Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7; тел. 8 (863) 297-51-48.

² Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; тел. 8 (863) 297-51-48, e-mail: s.levchenkov@gmail.com

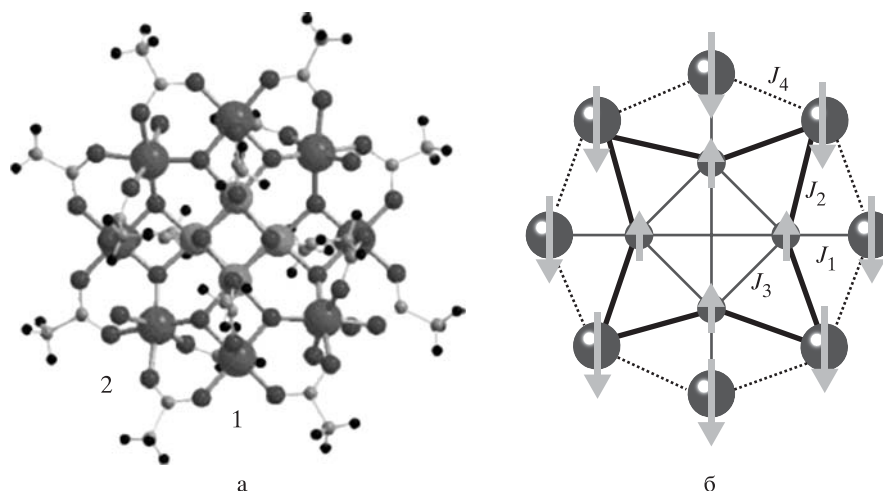


Рис. 1. Молекулярная структура MnOAc (а) и ориентация спинов отдельных ионов в основном состоянии $S = 10$ (б); линии соответствуют наиболее важным каналам обменного взаимодействия антиферромагнитного типа с соотношением $J_1 \sim J_2 > J_3 \sim J_4$ [41]

промышленной технологии реализовано для металлов либо их сплавов или простейших соединений (в первую очередь железа, хрома, кобальта, никеля и ряда редкоземельных металлов). Практическое применение магнитных материалов ставит задачу уменьшения размера магнитных элементов памяти путем использования все меньших и меньших частиц. Однако существует нижний предел подобной дискретизации, обусловленный явлением суперпарамагнетизма [26], за которым становится уже невозможным сколько-нибудь длительное хранение информации вследствие утраты способности к реализации остаточной намагниченности. Для классических магнитных материалов это явление наступает при уменьшении размера частиц до 100–10 нм в зависимости от конкретной химической природы материала. Однако оказалось, что существуют магнитоактивные частицы меньшего размера, которые в принципе могут быть использованы (правда, пока при очень низких температурах) в качестве, например, важнейших компонентов т.н. квантовых компьютеров [11]. Относительно недавно установлено [27–31], что молекулы некоторых координационных соединений, содержащие несколько ионов переходных металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов, при очень низких температурах обладают способностью к сохранению в течение определенного времени остаточной намагниченности, т.е. обладают так называемой магнитной памятью. Это открывает поистине удивительные возможности хранения информации в одной отдельно взятой молекуле. Термин, введенный для определения таких систем – “молекулярные магнетики”, или “молекулы-магниты” (Single-molecule magnets, SMMs), достаточно ярко отражает подоб-

ные свойства. Подробно природа данного физического феномена изложена ниже; сейчас же следует отметить, что для получения молекулярных магнетиков могут быть использованы разнообразные современные приемы и методы как координационной, так и органической химии. Подобный подход ведет к созданию объектов с контролируемыми характеристиками, а потенциальный набор органических лигандов, входящих в состав SMMs, практически безграничен. При этом появляется возможность управлять не только молекулярным, но и кристаллическим строением веществ за счет организации супрамолекулярных архитектур [32–40].

Рассмотрим основные особенности электронного строения и магнитных свойств SMMs на классическом примере первой из открытых систем данного типа – кластера на основе ацетата марганца состава $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$, обозначаемого ниже MnOAc . Это соединение представляет собой полиоксометаллическое ядро, содержащее 12 атомов марганца, окруженных шестнадцатью ацетатными группами (рис. 1).

Ядро включает тетраэдр из четырех ионов Mn^{4+} ($S = 3/2$) и внешнее кольцо из восьми ионов Mn^{3+} ($S = 2$), связанных вместе оксо-группами и ацетатными мостиковыми лигандами. MnOAc относится к пространственной группе симметрии I_4 ; кристаллическая структура также включает 4 молекулы H_2O и 2 молекулы CH_3COOH , соединяющие Mn_{12} -ацетатные кластеры [41]. Основное спиновое состояние кластера, соответствующее суммарному спину $S = 10$, возникает вследствие ферромагнитного обменного взаимодействия между восемью ионами Mn^{3+} и четырьмя ионами Mn^{4+} , причем подрешетки взаимодействуют антиферромагнитно.

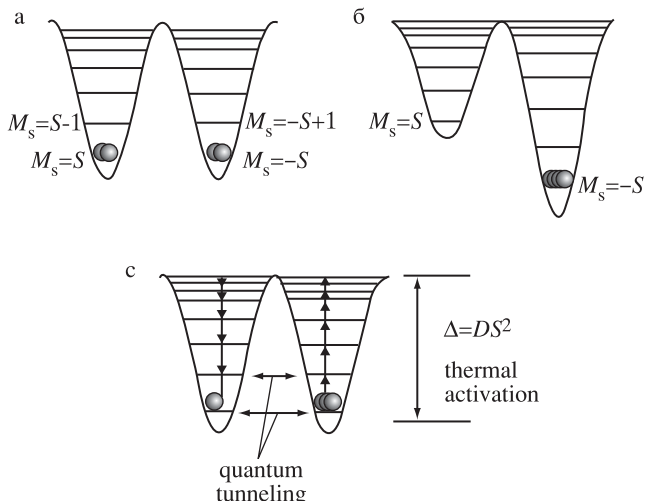


Рис. 2. Энергетические уровни SMMs для спиновых состояний S : а – “нулевое поле”, уровни $+m_S$ (слева) и $-m_S$ (справа) имеют одинаковую заселенность; б – внешнее магнитное поле приводит к росту заселенности $-m_S$ состояний; в – возвращение в состояние равновесия после снятия внешнего поля, либо путем термической активации, либо путем квантового туннелирования

Магнитная анизотропия основного состояния кластера возникает, главным образом, вследствие анизотропии восьми ионов Mn^{3+} . Координационная сфера вокруг каждого из указанных ионов представляет собой искаженный (вследствие эффекта Яна–Теллера) октаэдр. Это обстоятельство вместе со спин-орбитальным взаимодействием создает эффект расщепления в “нулевом поле”.

Таким образом, потенциальные молекулярные магнетики могут рассматриваться как индивидуальные молекулы, содержащие конечное число обменно-связанных парамагнитных центров, что в рамках изотропного приближения отражается спин-гамильтонианом [42]:

$$\hat{H} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

где J_{ij} – обменный параметр между i -м и j -м магнитными ионами с общим спином S_i и S_j соответственно.

Гамильтониан (1) в общем случае должен быть дополнен слагаемым, отражающим отмеченное выше расщепление энергетических состояний каждого иона (отмеченное выше расщепление в “нулевом поле”)

$$\sum_i \hat{S}_i D_i \hat{S}_i, \quad (2)$$

где D_i – параметр расщепления, а также термом, отражающим действие внешнего магнитного поля (эффект Зеемана)

$$\mu_B \sum_i \hat{S}_i g_i B. \quad (3)$$

Решение задачи нахождения энергетических состояний полядерной системы в рамках полученного таким образом обобщенного гамильтониана позволяет получить набор низколежащих уровней, каждый из которых соответствует определенному значению суммарного спина системы S . Именно анализ этих состояний позволяет наглядно отразить физическую природу молекулярного магнетизма. Не зависящая от внешнего магнитного поля часть обобщенного спин-гамильтониана может быть переписана в виде

$$\hat{H} = \hat{S} D \hat{S}, \quad (4),$$

где D – тензор кристаллического поля для общего спина S . Если компоненты x, y, z декартовой системы координат соответствуют собственным значениям векторов D , то (4) принимает вид

$$\hat{H} = D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2, \quad (5),$$

который с учетом

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \text{ и } E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$$

может быть переписан в виде

$$\hat{H} = -D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (6)$$

Большинство соединений характеризуется близкой к аксиальной симметрией, так что $E = 0$, поэтому гамильтониан системы (6) в “нулевом поле” принимает вид

$$\hat{H} = -D S_z^2. \quad (7)$$

При $D > 0$ низкие энергетические состояния соответствуют максимальному спину с $m = \pm S$; величина энергетического барьера между состояниями с $m_S = +S$ и $m_S = -S$ равна $|D|S^2$ (рис. 2) [43].

Для приведенного выше соединения $MnOAc$ (рис. 1) основное состояние отвечает $S = \pm 10$ (рис. 2а). Когда данный образец помещается во внешнее поле, состояние с $m_S = -10$ стабилизируется по отношению к состоянию с $m_S = +10$ (рис. 2б), и все кластерные молекулы $MnOAc$ ориентируют спины вдоль направления внешнего поля, причем при снятии внешнего магнитного поля релаксация намагниченности (в области сверхнизких температур, конечно) до достижения исходного равновесного состояния (рис. 2в) реализуется настолько медленно, что в образце достаточно длительное время сохраняется остаточная намагниченность (в нулевом поле). При изменении направления вектора напряженности внешнего магнитного поля знак остаточной намагниченности меняется на противоположный, что приводит к характерной “петле гистерезиса”. Форма этой петли, связанная с величиной коэрцитивной силы, зависит как от температуры, так и от скорости обращения внешне-

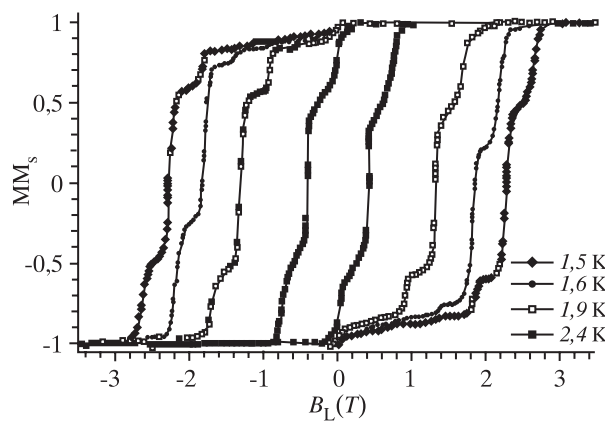
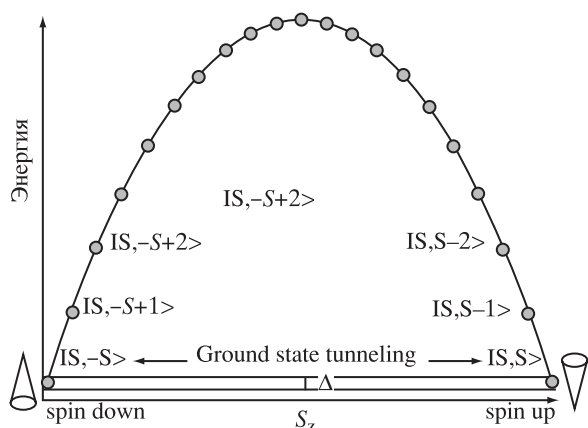


Рис. 3. Зависимость энергетических уровней SMMS в нулевом поле от проекции спина молекулы S_z (а) и петли гистерезиса в монокристалле MnOAc при различных температурах (б) [44]

го поля, причем для MnOAc при $T < 3\text{K}$ величина коэрцитивного поля составляет несколько тесла. Из сказанного следует, что в нулевом поле намагниченность MnOAc может быть, в зависимости от предыстории образца, как положительной, так и отрицательной, т.е. молекула кластера является бистабильной (имеет два устойчивых состояния), что в принципе позволяет рассматривать данную молекулу как “резервуар” для записи и хранения информации. Совершенно очевидно, что в этом смысле преимущество молекулярного кластера по сравнению с любыми другими типами магнитоактивных материалов заключается в том, что все частицы кластера идентичны друг другу и их структура хорошо известна.

Неудивительно, что практическое применение открытых SMMs представляется весьма перспективным. Это обусловлено во многом тем обстоятельством, что ниже критической температуры, т.е. температуры, при которой заселено наиболее низлежащее состояние (иначе называемое температурой блокировки), система MnOAc, содержащая 12 магнитных центров, может хранить 1 бит информации, что существенно превосходит классические наночастицы магнитных материалов, содержащих свыше 100 магнитных центров. Необходимо также отметить, что исчезновение остаточной намагниченности может происходить не только в результате термически активированного процесса (прохождение над “барьером”), но и через квантовое туннелирование (под “барьером”, рис. 2, 3) [44–45], что также сказывается на результирующей форме петли гистерезиса.

Поскольку, как будет показано ниже, для направленного получения SMMs весьма важным является процесс термической релаксации намагниченности, рассмотрим его “кинетические” особенности [4, 46]. Выше отмечено, что расщепление спи-

новых состояний обменно-связанного кластера в “нулевом” поле описывается гамильтонианом (7). Диаграмма энергетических состояний и механизм инверсии намагниченности SMM при преодолении энергетического барьера наглядно представлены на рисунке 4.

По аналогии с кинетикой химических реакций скорость инверсии намагниченности, очевидно, должна подчиняться закону Аррениуса

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/kT), \quad (8)$$

где экспоненциальная часть определяется высотой энергетического барьера инверсии и равна, таким образом, DS^2 . В этой связи возникает вопрос, почему явление магнитного гистерезиса на молеку-

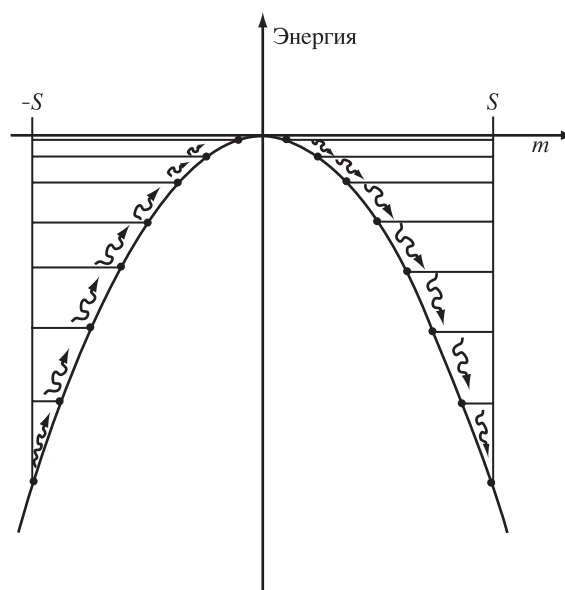


Рис. 4. Возвращение в равновесное состояние после снятия внешнего поля через пошаговый спин-фононный механизм [4]

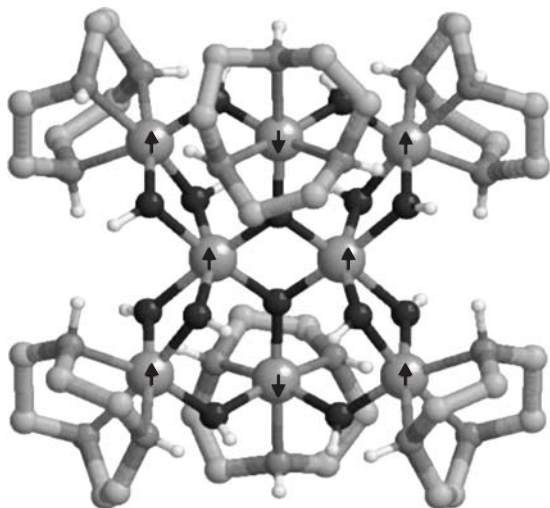


Рис. 5. Схематическое изображение катиона $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$. Стрелки отражают ориентацию спинов каждого из ионов в основном состоянии с $S = 10$ [49]

лярном уровне не было открыто намного раньше. Действительно, синтетические возможности по получению полядерных систем позволяют достигать очень больших значений суммарного спина, что обуславливает необходимое существенное увеличение “высоты” энергетического барьера и торможение квантового туннелирования. Практически была получена система, для которой суммарный спин $S = 83/2$ [47], причем такие значения могут быть достигнуты либо при параллельной ориентации одинаковых по величине спинов парамагнитных центров, либо при антипараллельной ориентации спинов двух подсистем (аналог ферримагнетиков). Последний подход представляется более удобным (конкретные примеры приведены ниже), поскольку обычно антиферромагнетизм встречается значительно чаще, нежели ферромагнитный обмен, реализация которого требует строгой ортогональности магнитных орбиталей [48, 49] и который часто сопровождается ортогональностью осей анизотропии и соответствующим ослаблением магнитной анизотропии. Напомним, что магнитная анизотропия и значительный суммарный спин основного состояния есть необходимое условие реализации свойств SMMs.

Вместе с тем следует отметить, что главное отличие процесса инверсии намагниченности в SMMs от такового в классических магнитных материалах а также от обычных химических реакций состоит в том, что в подобном процессе принимает участие относительно малый набор энергетических состояний. Известно, что инверсия должна включать переходы между такими состояниями, механизм которых обусловлен спин-фононным взаимодействием [4].

Процесс инверсии намагниченности происходит, таким образом, через большое число переходов между уровнями, поскольку фононы могут вызывать только переходы между состояниями, для которых $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Хорошо известно, что скорость многостадийного химического процесса определяется в основном скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии; это соответствует переходу через вершину энергетического барьера (рис. 4). Подобные переходы являются весьма медленными, поскольку при низких температурах заселенность верхних по энергии состояний относительно мала. Кроме того, повышение температуры не так эффективно, как в обычных химических процессах, поскольку переходы на вершине барьера связаны с очень малыми изменениями в энергии состояний по сравнению с аналогичными изменениями при переходах из наиболее стабильного основного состояния, и плотность фононов для таких переходов весьма мала. В этой связи возникает достаточно парадоксальная ситуация: с одной стороны, повышение температуры приводит к заселению состояний вблизи вершины энергетического барьера, что должно ускорить инверсию, а с другой – в системе не содержится достаточного числа фононов, для того чтобы такие переходы имели место. Подобное обстоятельство может служить качественным объяснением достаточно малых значений предэкспоненциального множителя в (8) для SMMs по сравнению с обычными магнитными материалами, что имеет очень большое значение для обнаружения остаточной намагниченности в таких объектах [48].

Сложность и многообразие физических свойств SMMs могут быть проиллюстрированы на примере молекулярного кластера железа, синтезированного вскоре после MnOAc [2, 3]. Система представляла собой катион состава $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$, где tacn = 1,4,7-триазациклононан, ион железа находится в степени окисления +3 (рис. 5).

Интересно отметить, что ядро молекулы, содержащее кластер ионов Fe^{3+} , похоже на структурообразующую единицу оксида или гидроксида железа (III), однако присутствие органических молекул препятствует образованию бесконечной пространственной решетки. Основное состояние кластера отвечает общему спину $S = 10$. Это состояние расщеплено кристаллическим полем с низшими уровнями, соответствующими $m_S = \pm 10$, аналогично рассмотренному выше кластеру MnOAc. Вместе с тем, главное различие в данной ситуации заключается в том, что энергия расщепления для кластера железа составляет лишь одну треть от таковой для MnOAc; вследствие этого время релаксации остаточной намагниченности кластера железа много меньше, чем

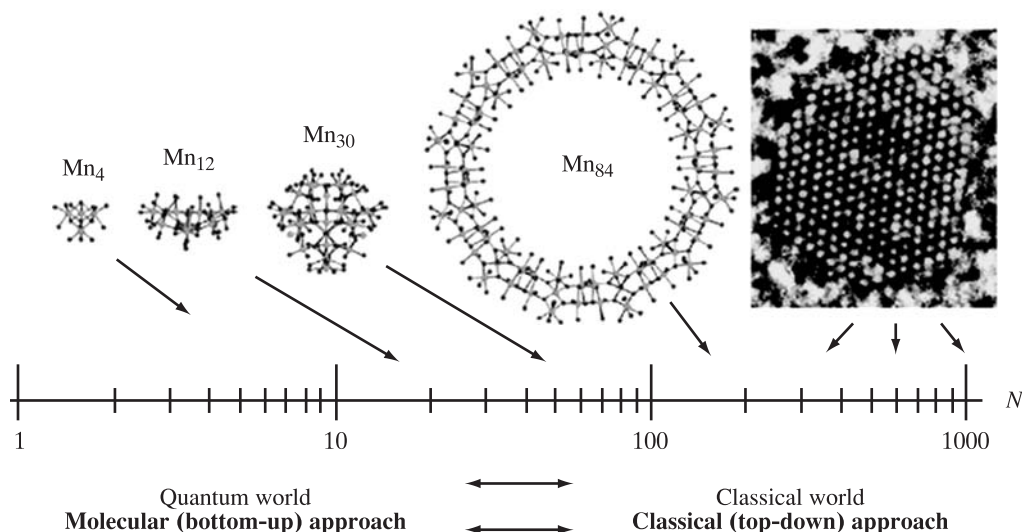


Рис. 6. Два возможных подхода к увеличению размера и числа ядер молекулярных кластеров, содержащих ионы марганца [50]

для MnOAc при любых температурах, и эффекты квантового туннелирования являются более выраженными [49].

Логично предположить, что технологически значимое “повышение качества” молекулярных магнетиков может быть достигнуто увеличением спина основного состояния, что должно было бы привести к росту температуры блокировки и высоты энергетического барьера [50]. Это может быть достигнуто увеличением размера кластера с соответствующим ростом числа ионов переходных металлов в последнем. Предлагаемый вариант приведен на рисунке 6, в правой его части представлены кластеры марганца, приближающиеся по своим размерам к классическим магнитным наночастицам.

Однако, хотя такой подход и может быть верным в принципе, на практике весьма затруднительно управление обменным взаимодействием между парамагнитными ионами переходных металлов, которое, как уже отмечалось выше, носит преимущественно антиферромагнитный характер. Поэтому даже для относительно больших по размеру кластеров основное состояние характеризуется весьма малыми значениями общего спина системы. Кроме того, даже при очень большом значении спина для упомянутого выше кластера марганца ($S = 83/2$) отсутствие локальной анизотропии отдельных ионов лишает такие системы свойств SMMs [47].

Был синтезирован еще более крупный кластер – Mn_{84} – в форме тора, проявляющий свойства SMMs (рис. 6); данный результат подтверждает значение “молекулярного подхода” (снизу вверх) для получения наноразмерных материалов, близких по геометрическим характеристикам к системам, получаемым способом “сверху вниз” [51]. Большой

интерес проявляется также к координационным соединениям редкоземельных элементов, которые даже в виде моноядерных комплексов (рис. 7) могут проявлять свойства SMMs при относительно высоких температурах блокировки [52–56].

При этом РЗЭ могут образовывать комплексы (рис. 8), проявляющие свойства SMMs, несмотря на малые значения магнитной восприимчивости при низких температурах [57], что несколько меняет требование обязательной реализации значительной величины спина основного состояния.

Отмечено также, что частичная замена ионов Mn^{2+} в описанных выше кластерах на ионы РЗЭ приводит к существенному росту магнитной анизотропии получаемых гетероядерных кластеров [58–60].

Влияние деталей тонкой структуры лигандов на свойства SMMs, открывающее возможность управления характеристиками молекулярных магнетиков, изучено в работах [61–63]. Были синтезированы и всесторонне исследованы гек-

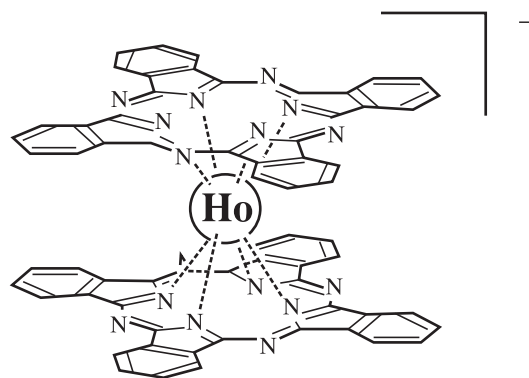


Рис. 7. Структура аниона бис-фталочганиаминатного комплекса гольмия $\text{TBA}^+[\text{Pc}_2\text{Ho}]^-$ (TBA = тетрабутиламмоний) [52]

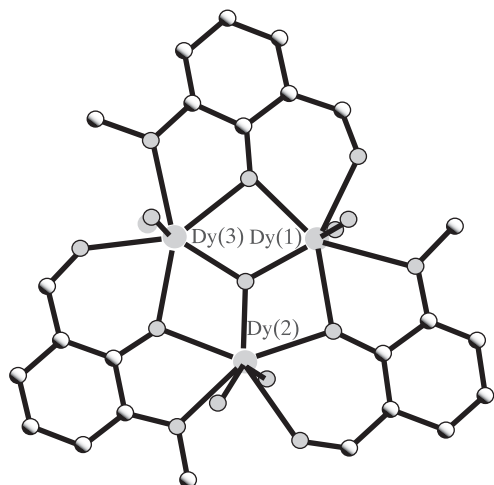


Рис. 8. Структура трехядерного комплекса диспрозия, проявляющего свойства SMM [57]

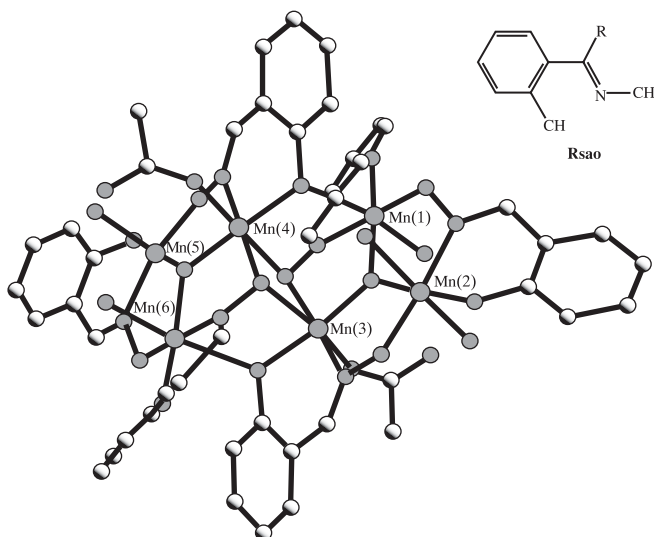


Рис. 9. Структура комплекса $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et} \cdot \text{Sao})_6 \cdot (\text{O}_2\text{CCMe})_2(\text{EtOH})_3]$, одного из представителей общей группы соединений состава $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{RsaO})_6(\text{O}_2\text{CR}')_2(\text{solvent})_x]$, где $\text{RsaO} = \text{HsaO}, \text{Etsao}, \text{Mesao}$; $\text{OCR}' = \text{O}_2\text{CH}, \text{O}_2\text{CCPh}, \text{O}_2\text{CCMe}_3, \text{O}_2\text{CPh}_2\text{OPh}$ [62]

сяядерные комплексы Mn (III) с общей формулой $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{RsaO})_6 \cdot (\text{O}_2\text{CR}')_2(\text{solv})_x]$ (рис. 9).

Полученные в данных работах магнето-структурные корреляции представляются весьма важными, поскольку являются убедительным доказательством возможности не только управления структурой и свойствами основного состояния обменно-связанных систем, но и теоретического предсказания величин обменных параметров полиядерных металл-хелатов со свойствами SMMs [64–68]. Вместе с тем возможность практического применения уже известных SMMs ограничена также и тем обстоятельством, что такие системы обычно либо плохо растворимы в большинстве органических

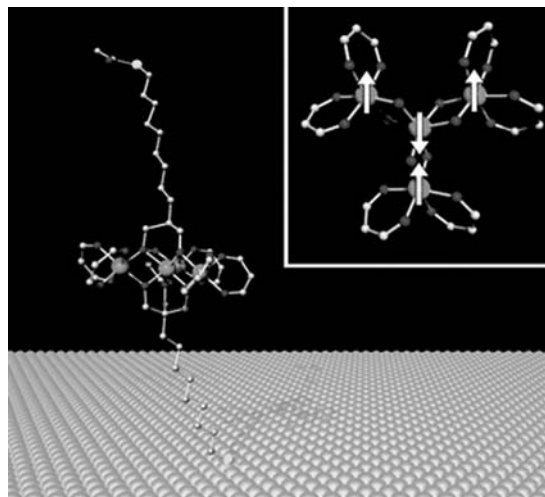


Рис. 10. Кластер Fe_3^{3+} SMMs, адсорбированный на поверхности металлического золота [50]

растворителей, либо такое растворение сопровождается их деструкцией. Возможным путем решения данной проблемы является “капсулирование” молекул SMMs в защищенные комплексы на поверхности носителя [69, 70], что дает также дополнительные преимущества наиболее предпочтительной пространственной ориентации молекул [71, 72]. Предпринимались попытки подобной реализации с использованием технологии пленок Ленгмюра–Блоджет [73], химического связывания [74, 75], функционализации поверхности носителя [76–78]. Однако следует отметить, что кластер MnOAc , адсорбированный на подложке из металлического золота, теряет свойства SMMs, в отличие от кластера железа(III), адсорбированного на такой же подложке за счет терминальных серусодержащих алифатических цепочек [50, 76, 79] (рис. 10).

Вместе с тем, и до настоящего времени получение SMMs с практически приемлемой температурой блокировки, с формой частиц, подлежащей относительно легкому варьированию, несмотря на молекулярные размеры, которые могут быть магнитно изолированы друг от друга, по-прежнему остается пока не разрешенной проблемой [80, 81].

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ С ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Еще в 1963 г. было показано, что полиядерные комплексы с линейной структурой могут обладать остаточной намагниченностью, если для них выполняются два условия: 1) сила обменного взаимодействия внутри полиядерной молекулы существенно выше межмолекулярных взаимодействий и 2) образец обладает свойствами изинговского ферро- или ферримагнетика [82].

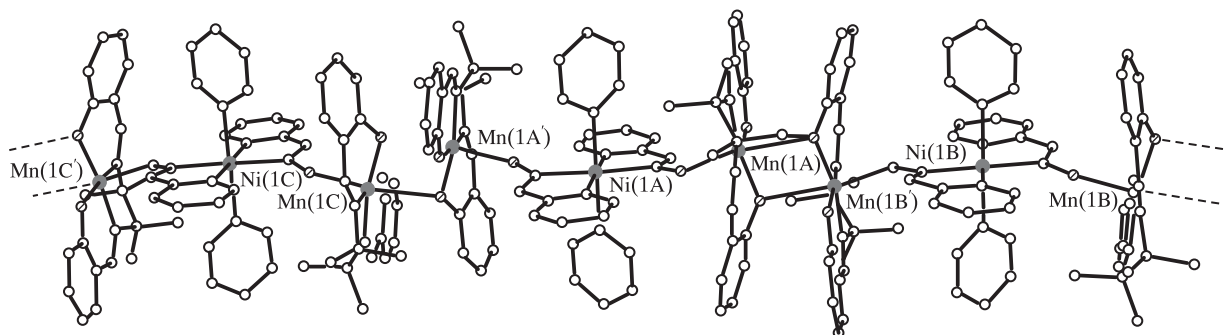


Рис. 11. Структура 1D-комплекса $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2\text{Ni}(\text{Pao})_2(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$. Показана только трехъядерная структурная единица [50]

Первое положение предполагает достаточно хорошую изолированность одномерных (1D) цепей друг от друга, второе – наличие магнитной анизотропии [27, 83]. Мотивацией к синтезу подобных систем послужила необходимость повышения температуры блокировки SMMs. Первым объектом, который может быть отнесен к т.н. Single Chain Magnets (SCMs), стал полиядерный комплекс $\text{Co}(\text{II})$, синтезированный в 2001 г. [84], т.е. через 38 лет после теоретического предсказания возможности существования подобных систем. Вскоре после этого был синтезирован гетероядерный полимерный комплекс состава $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2 \cdot \text{Ni}(\text{Pao})_2(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (рис. 11), для которого и был предложен приведенной выше термин – “молекулярные магнетики с линейно-цепочечной структурой” [85].

В данном соединении структурообразующая трехъядерная группировка связана ферромагнитно, что обуславливает достаточно высокое значение спина системы. Было предположено, что температуру блокировки можно повысить путем усиления обменного взаимодействия между высокоспиновыми парамагнитными центрами в цепочке; кроме того, было показано, что синтетический подход к получению SCMs должен включать следующие составляющие:

1) Использование таких мостиковых лигандных систем, которые будут обеспечивать эффективные каналы обмена между ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , PЗЭ, т.е. парамагнитными центрами с высокой магнитной анизотропией.

2) Достаточно надежная магнитная изоляция 1D-цепей друг от друга путем применения диамагнитных ионов или молекул, входящих в состав образующегося полиядерного координационного соединения [86–93]. При этом образование SCMs возможно и для систем, в которых обменное взаимодействие реализуется с участием радикальных группировок. Примером 1D-комплекса подобного типа является соединение состава $[\text{Dy}(\text{Hfac})_3(\text{NITPhOPh})]_\infty$, послужившее основой для последующего синтеза аналогичной серии

$[\text{M}(\text{Hfac})_3(\text{NITPhOPh})]_\infty$, где $\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ и Yb [94, 95] (рис. 12).

Совершенно очевидно, что выявление ключевых факторов, определяющих поведение полиядерных координационных соединений как SCMs, не менее важно, чем в случае SMMs. В этой связи исследования подобных систем имеют особую актуальность. По синтезу и изучению 1D-систем, относящихся к SCMs, за последние 10 лет опубликовано очень большое число работ; отметим, например, использование в качестве мостиковых лигандов циано-групп [96–104], оксалато-групп [105–108], карбоксилатных [109–112], фосфинатных [113, 114], дитиолатных [115, 116] и других группировок [92, 117–121]. При этом в синтезе были задействованы различные объемные лигандные системы, использован широкий ряд противоионов с изменяющейся химической природой, что позволило получить существенный объем материалов, проявляющих свойства SCMs. С классической точки зрения [3] синтез подобных систем подразумевает три основных теоретических подхода к управлению их магнитными свойствами, а именно создание условий для реализации ферромагнитного обмена между парамагнитными центрами, представляющими собой не только ионы переходных металлов и PЗЭ, но и свободно-радикальные фрагменты. Далее на ряде наиболее наглядных экспериментальных данных показано, каким образом эти основополагающие теоретические приближения могут быть реализованы на практике.

Как уже отмечалось выше, в качестве мостиковых лигандов для получения SCMs могут использоваться карбоксилат-ионы; примером подобного подхода являются результаты, приведенные в [111], касающиеся синтеза и исследования магнитных свойств полиядерного комплекса $\text{Co}(\text{II})$ состава $\text{Co}(\text{trans-1,2-chdc})$, строение которого приведено на рисунке 13.

В этом соединении карбоксилатные мостики связывают катионы Co^{2+} в форме “гребных колес”, объединенных в цепочки, которые далее связы-

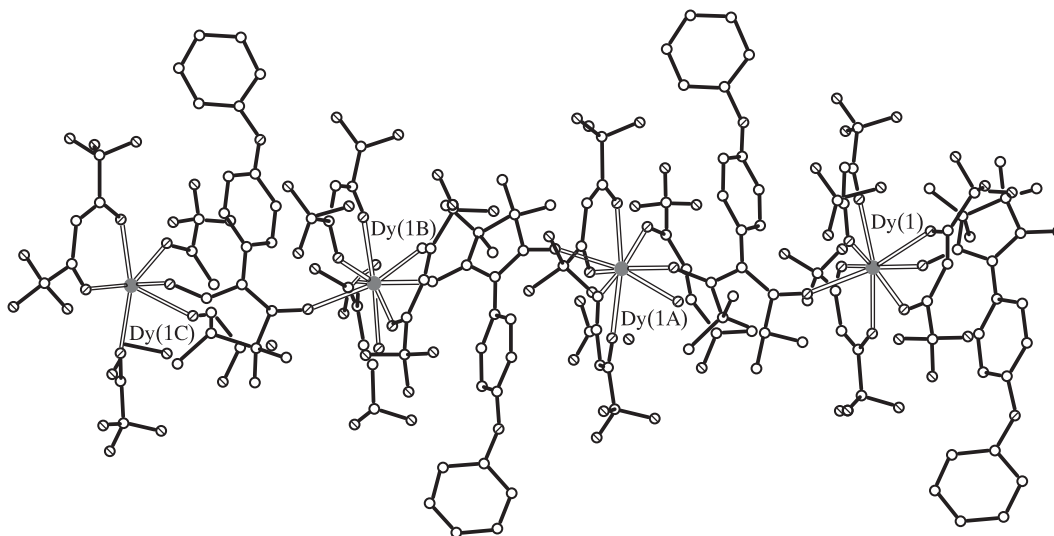


Рис. 12. Структура 1D-комплекса состава $[Dy(Hfac)_3(NITPhOPh)]$, проявляющего свойства SCMs

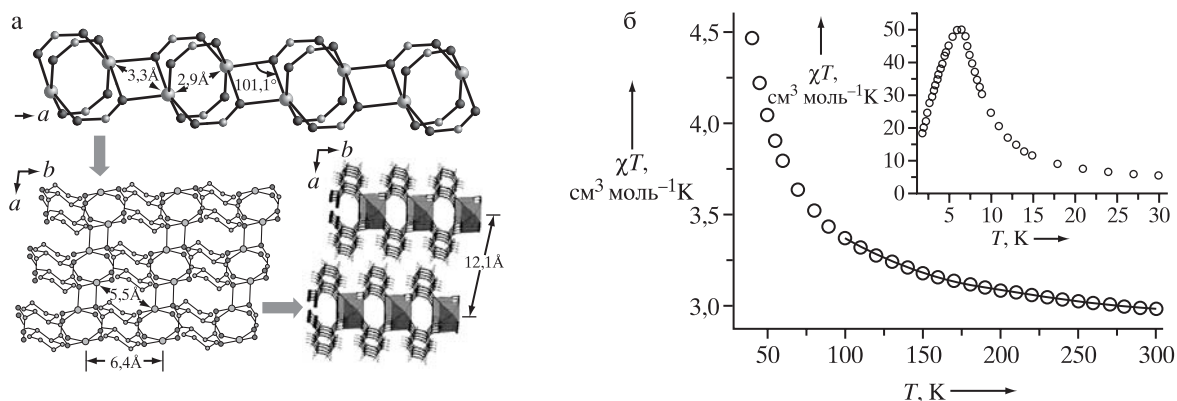


Рис. 13. Структура комплекса Co^{2+} , представляющего цепь соединенных между собой “гребных колес” (а) и температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса (б) [93, 111]

ваются циклогексильными группами и образуют 2D-структуру. Однако антиферромагнитное обменное взаимодействие между линейными цепочками пренебрежимо мало (параметр внутрицепочечного взаимодействия между ионами Co^{2+} ($J/k_B = 11,51$ К) и проявляется только в области сверхнизких температур (рис. 13а).

Следует отметить, что ферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами в полиядерной цепи может транслироваться по системе не только ковалентных, но и водородных связей. Примером этого являются результаты, приведенные в работе [122], посвященной исследованию комплексного соединения состава $[Mn_2^{2+}(bispicen)_2 \cdot (\mu_3Cl)_2Mn^{3+}(Cl_4Cat)_2Mn^{3+}(Cl_4Cat)_2(H_2O)_2]$, структура которого изображена на рисунке 14.

В данном соединении μ_3 -Cl-ионы связывают катионы Mn^{2+} и Mn^{3+} в 1D-цепь вдоль оси *a* (рис. 14), и далее эти цепи объединяются за счет H-связей с

участием координированных молекул H_2O и фрагментов Cl_4Cat , в результате чего между катионами Mn^{3+} реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие ($J = +0,96$ cm^{-1}), транслируемое через H-связи.

Гетероядерные 1D-полимерные координационные соединения также могут проявлять свойства SCMs. Показано, что подходящими блоками для сборки таких цепей являются металл-цианидные фрагменты типов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$, а также их производные. С использованием этих фрагментов были получены гетероядерные ферромагнитно-связанные полимерные комплексы с участием катионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и связующих органических лигандов типа бипиридина или фенантролина [123, 124]. Цепочки построены из ромбовидных фрагментов Fe_2M_2 , связанных цианидными мостиками (рис. 15).

Соединение проявляет тип изинговской обменно-связанной цепочки; выраженная зависимость

напряженности коэрцитивного поля от температуры хорошо согласуется с наличием остаточной намагниченности образца.

Как уже отмечено выше, антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами, являющееся по сути физическим отражением реализации химической связи, встречается значительно чаще, нежели достаточно сильное ферромагнитное. При этом наличие антиферромагнитного обмена может приводить к такому интересному и значимому для теории SCMs явлению, как ферримагнетизм. Это явление само по себе может приводить к отличному от нуля спину основного состояния, если взаимодействуют парамагнитные центры различной электронной природы; кроме того, положительные результаты для получения SCMs дает сочетание ферро- и антиферромагнитного взаимодействия, реализующегося в полиядерной системе [112] (рис. 16).

Интересным и весьма важным примером направленного синтеза SCMs примером является работа [125], посвященная использованию часто применяемого при получении полиядерных металлокомплексов π -акцепторного соединения – тетрацианохинодиметана (TCNQ) [126–129] – для трансляции антиферромагнитного обмена между катионами марганца. В соединении $[\text{Mn}(5\text{-TMAM Salt} \cdot \text{men})(\text{TCNQ})](\text{ClO}_4)_2$ (рис. 17) фрагменты $[\text{Mn}(5\text{-TMAM Salt} \cdot \text{men})]$ связаны между собой TCNQ-мостиками с образованием зигзагообразной цепи.

В такой системе реализуется достаточно сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между катионами Mn^{3+} и анион-радикалом TCNQ^{-1} ($J/k_B = -96,1$ К); магнитная анизотропия соединения установлена при исследовании свойств монокристаллического образца. Аналогичную по характеру обменного взаимодействия систему представляет собой гетерополиядерный SCMs состава $[\text{CoCu}(2,4,6\text{-tpra})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [130]. В данном соединении фрагменты $[\text{Cu}(2,4,6\text{-tpra})_2]^{2-}$ связывают катионы Co^{2+} с образованием альтернированной 1D-цепи (рис. 18).

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости данной системы позволил оценить значение параметра обмена между катионами Co^{2+} и Cu^{2+} ($J = -35$ см^{-1}); в области сверхнизких температур соединение характеризуется отличной от нуля остаточной намагниченностью.

Выше отмечено, что цианид-ионы также могут быть использованы в качестве мостиковых связей для направленного получения SCMs. Гетерополиядерной системой подобного типа является соединение состава $[\text{W}(\text{CN})_6 \cdot (\text{bpy})][\text{Mn}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$, где $\text{L} = \text{N,N}'$ -бис(2-гидроксиафталин)-1-карбальдегидо-*транс*-диаминоциклогексан. Фраг-

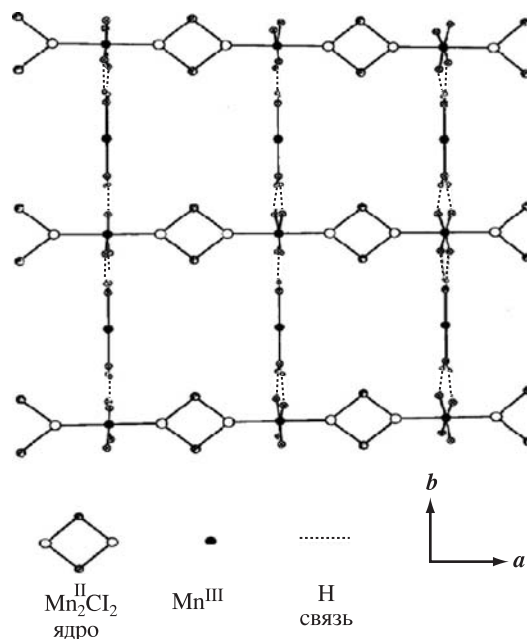


Рис. 14. Объединение 1D-цепей за счет водородных связей [122]

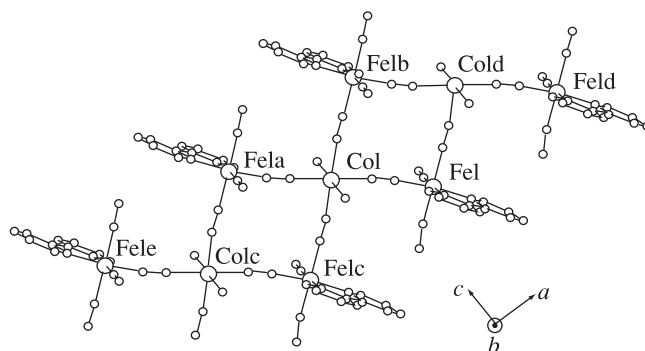


Рис. 15. Фрагмент двойной зигзагообразной цепи гетерополиядерного комплекса с ионами Fe^{3+} и Co^{2+} [123]

менты MnL^{3+} связываются анионами $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^-$ с образованием линейной 1D-цепочки (рис. 19) [131].

Отдельные цепочки магнитно изолированы друг от друга феноксидными и бензольными группировками, параметр обмена между ионами марганца и вольфрама составляет $-11,8$ см^{-1} . В области сверхнизких температур вещество также проявляет свойства SCMs.

Рассмотренные выше примеры относились к гетероядерным системам, которые и представляют преимущественный интерес для получения SCMs, поскольку обычно характеризуются достаточно высокими значениями спина основного состояния. Вместе с тем в ряде случаев гомополиядерные комплексы также могут представлять интерес для синтеза таких систем. Так, например,

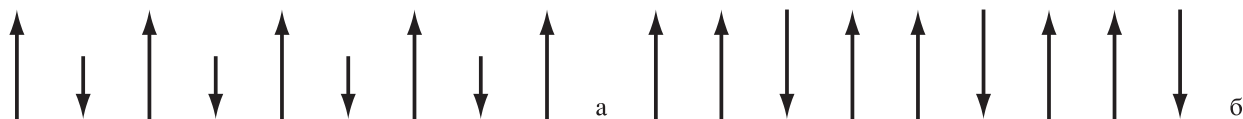


Рис. 16. Ориентация спинов в полиядерной молекуле при антиферромагнитном (а) обмене и сочетании ферро- и антиферромагнитного характера обмена (б)

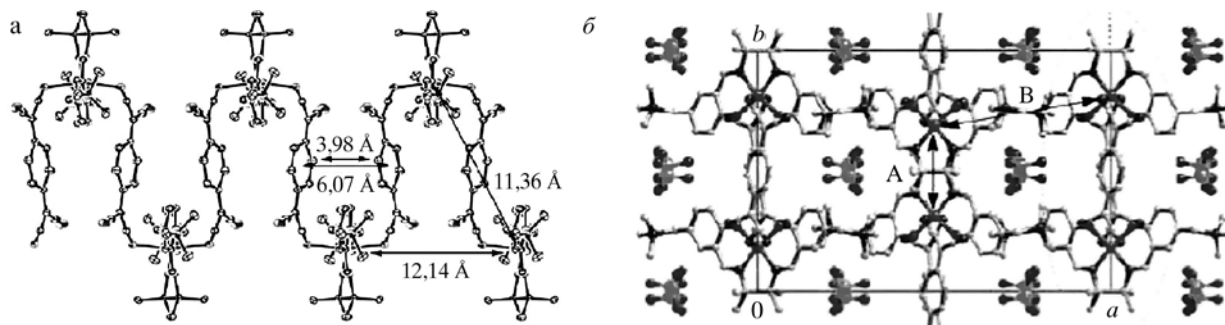


Рис. 17. Зигзагообразная цепочечная структура (а) и упаковка полимерных молекул в кристалле $[\text{Mn}(5\text{-TMAM Salt} \cdot \text{men})(\text{TCNQ})](\text{ClO}_4)_2$ (б) [125]

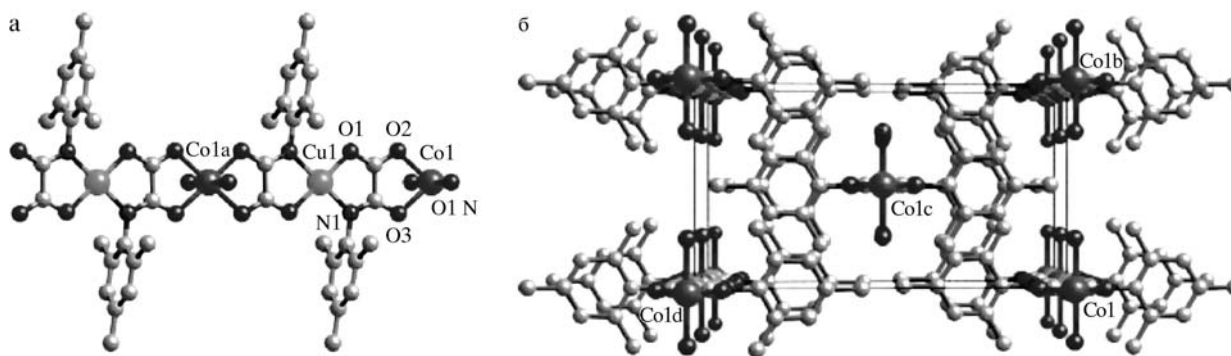


Рис. 18. Фрагмент гетерополиядерной цепи $[\text{CoCu}(2,4,6\text{-trpa})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и упаковка полиядерных молекул в кристалле (б) [130]

был получен гомополиядерный комплекс состава $[\text{Co}_3(\text{bime})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{HO-BDC})_2]_n$ [132], в котором Co^{2+} ионы связаны $\mu_3\text{-OH}$ и μ_2 -карбоксилатными мостиками с образованием 1D-цепочки (рис. 20).

Как видно из рисунка 20, линейные цепи объединяются посредством карбоксилатных группировок в трехмерную супрамолекулярную структуру, в которой между катионами кобальта реализуются как антиферро-, так и ферромагнитные обменные взаимодействия, приводящие в результате к отличному от нуля спину основного состояния.

Резюмируя данный раздел, можно отметить, что дальнейшие перспективы по синтезу SCMs должны быть преимущественно связаны с поиском новых лигандных систем, обеспечивающих надежную изоляцию 1D-обменно-связанных цепочек, с подбором ионов с наивысшими значениями спина и управлением характером и силой обменных эффектов так, чтобы это приводило к максимально-

му значению спина основного состояния как для гетеро-, так и для гомополиядерных систем. Кроме того, необходимо получать системы с максимально возможной магнитной анизотропией, что представляется реальным при использовании РЗЭ или металлов 2-го и 3-го переходных рядов Периодической системы. Что же касается обоих типов новых магнитных материалов – SMMs и SCMs, то становится очевидным, что основные направления работ в ближайшей перспективе будут связаны с повышением температуры блокировки. Достигнуть этого, в принципе, можно как созданием условий для роста внутримолекулярного обменного взаимодействия, так и увеличением силы спин-орбитального взаимодействия для данного парамагнитного центра. Кроме этого, представляется перспективным получение полифункциональных SMMs и SCMs, в которых магнитная активность сочетается с другими ценными физико-химическими свойствами,

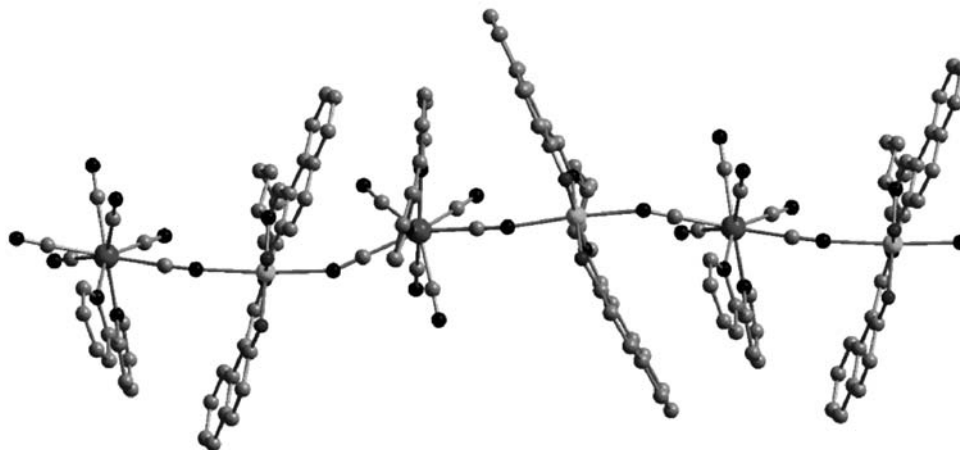


Рис. 19. Фрагмент цепочечной структуры комплекса $[W(CN)_6 \cdot (bpy)][Mn(L)H_2O]$ [131]

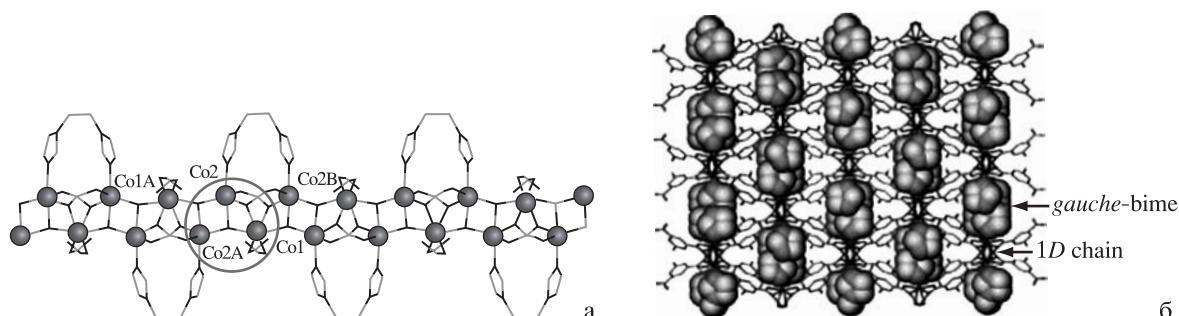


Рис. 20. Фрагмент 1D-цепи полиядерного комплекса (выделен трехъядерный кластер) (а) и упаковка полиядерных молекул в кристалле (б) [132]

так, например, фотохимическими, оптическими, наличием выраженной электрической проводимости, способностью к адсорбции на носителях без нарушения изначальных характеристик [133–139]. В этом случае направленный дизайн супрамолекулярных структур из исходных структурных блоков с заданными или управляемыми физико-химическими свойствами имеет также особую значимость для выявления основополагающих закономерностей взаимосвязи структура – свойство с целью получения новых материалов для инновационных технологий ближайшего будущего.

Обзор написан при финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (г/к № 02.740.11.0255).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willet R.D., Gatteschi D., Kahn O. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems. Reidel Publishing, Dordrecht, 1983.
2. Gatteschi D., Kahn O., Miller J.S., Palacio F. Magnetic Molecular Materials. NATO ASI, Kluwer, Dordrecht, 1991.
3. Kahn O. Molecular Magnetism. VCH, Weinheim, 1993.
4. Sessoli R. Molecular nanomagnetism in Florence: Advancements and perspectives // Inorg. Chim. Acta. 2008. Vol. 361. № 12–13. P. 3356–3364.
5. Kahn O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials // Acc. Chem. Res. 2000. Vol. 33. № 10. P. 647–657.
6. Tamura M., Nakazawa Y., Shiomi D., Nozawa K., Hosokoshi Y., Ishikawa M., Takahashi M., Kinoshita M. Bulk ferromagnetism in the β -phase crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 186. № 4–5. P. 401–404.
7. Бучаченко А.Л. Органические и молекулярные ферромагнетики: достижения и проблемы // Усп. химии. 1990. Т. 89. № 4. С. 529–550.
8. Овчаренко В.И., Сагдеев П.З. Молекулярные ферромагнетики // Усп. химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 381–400.
9. Manriquez J.M., Yee G.T., McLean R.S., Epsrein A.J., Miller J.S. A Room-Temperature Molecular/Organic-Based Magnet // Science. 1991. Vol. 252. № 5011. P. 1415–1417.
10. Ferlay S., Mallah T., Onahes R., Veillet P., Verdaguer M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue // Nature. 1995. Vol. 378. № 6558. P. 701–702.

11. Минкин В.И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 4. С. 673–703.
12. Алдошин С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 4. С. 704–721.
13. Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 11. С. 2255–2303.
14. Comba P., Kerscher M. Computation of structures and properties of transition metal compounds // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. № 5–6. P. 564–574.
15. Dul M.-C., Pardo E., Lescouzec R., Journaux Y., Ferrando-Soria J., Ruiz-Garcia R., Cano J., Julve M., Lloret F., Cangussu D., Pereira C.L. M., Stumpf H.O., Pasen J., Ruiz-Perez C. Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. № 19–20. P. 2281–2296.
16. Алдошин С.М., Санина Н.А., Надточенко В.А., Юрьева Е.А., Минкин В.И., Волошин Н.А., Икорский В.Н., Овчаренко В.И. Особенности спектральных свойств фотохромного ферромагнетика $(C_{25}H_{23}N_3O_3Cl)CrMn(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 56. № 6. С. 1055–1061.
17. Weber B., Kaps E.S., Desplanches C., Létard J.-F., Achterhold K., Parak F.G. Synthesis and Characterisation of Two New Iron(II) Spin-Crossover Complexes with N_4O_2 Coordination Spheres – Optimizing Preconditions for Cooperative Interactions // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 2008. № 31. P. 4891–4898.
18. Murray K.S. Advances in Polynuclear Iron(II), Iron(III) and Cobalt(II) Spin-Crossover Compounds // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 2008. № 20. P. 3101–3121.
19. Atmani C., El Hajj F., Benmansour S., Marchivie M., Triki S., Conan F., Patinec V., Handel H., Dupouy G., Gymez-Garcia C.J. Guidelines to design new spin crossover materials // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. № 13–14. P. 1559–1569.
20. Agusti G., Carmen Munoz M., Gaspar A.B., Real J.A. Spin-Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Iron(II)-Copper(I) Bimetallic 1-3D Metal-Organic Frameworks // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. № 8. P. 3371–3381.
21. Kahn O. Molecules with short memories // Chem. Brit. 1999. Vol. 35. № 2. P. 24–27.
22. Gütllich P., Garcia Y., Woike T. Photoswitchable coordination compounds // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 219–221. P. 839–879.
23. Gütllich P., Goodwin H.A. Spin crossover in transition metal compounds I–III. Springer: London, Berlin, 2004.
24. Mrozinski J. New trends of molecular magnetism // Coord. Chem. Rev. 2005. Vol. 249. № 2. P. 2534–2548.
25. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular Nanomagnets. Oxford University Press, Oxford, UK, 2006.
26. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 198 с.
27. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // Nature. 1993. Vol. 365. № 6442. P. 141–142.
28. Barra A.L., Debrunner P., Gatteschi D., Schulz Ch.E., Sessoli R. Superparamagnetic-like behavior in an octanuclear iron cluster // Europhys. Lett. 1996. Vol. 35. № 2. P. 133–138.
29. Caneschi A., Ohm T., Paulsen C., Rovai D., Sangregorio C., Sessoli R. Quantum tunneling of the magnetic moment in manganese and iron molecular clusters // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 177–181. Part 2. P. 1330–1336.
30. Wieghardt K., Pohl K., Jibril I., Huttner G. Hydrolysis Products of the Monomeric Amine Complex $(C_6H_{15}N_3)FeCl_3$: The Structure of the Octameric Iron(III) Cation of $\{[(C_6H_{15}N_3)_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_{12}]Br_7(H_2O)\}Br \cdot 8H_2O$ // Angew. Chem. Int. Ed. 1984. Vol. 23. № 1. P. 77–78.
31. Waldmann O. Magnetic molecular wheels and grids – the need for novel concepts in “zero-dimensional” magnetism // Coord. Chem. Rev. 2005. Vol. 249. № 23. P. 2550–2566.
32. Cornia A., Costantino A.F., Zobbi L., Caneschi A., Gatteschi D., Mannini M., Sessoli R. Preparation of Novel Materials Using SMMs // In: Struct. Bond. Vol. 122. Springer Verlag, Berlin, 2006. P. 133–162.
33. Stadler A.M., Harrowfield J. Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. № 12. P. 4298–4314.
34. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. Molecular design of mononuclear complexes of acyclic Schiff-base ligands // J. Coord. Chem. 2009. Vol. 62. № 2. P. 151–204.
35. Aromi G., Brechin E.K. Synthesis of 3d Metallic Single-Molecule Magnets // In: Struct. Bond. Vol. 122. Springer Verlag, Berlin, 2006. P. 1–68.
36. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S., Neese F., Kortus J. How to Build Molecules with Large Magnetic Anisotropy // Chem. - Eur. J. 2009. Vol. 15. № 16. P. 4078–4087.
37. Sessoli R., Powell A.K. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. № 19–20. P. 2328–2341.
38. Baskar V., Gopal K., Helliwell M., Tuna F., Wernsdorfer W., Winpenney R.E.P. 3d-4f Clusters with large spin ground states and SMM behaviour // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. № 20. P. 4747–4750.
39. Costes J.P., Vendier L., Wernsdorfer W. Metalloligands for designing single-molecule and single-chain magnets // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. № 20. P. 4886–4892.
40. Ерѐменко И.Л. Химическое конструирование наноразмерных высокоспиновых молекул // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 6–25.
41. Bircher R., Chaboussant G., Dobe C., Güdel H.U., Ochsenbein S.T., Sieber A., Waldmann O. Single-Molecule Magnets Under Pressure // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. № 2. P. 209–220.
42. Blundell S.J. Molecular magnets // Contemporary Physics. 2007. Vol. 48. № 5. P. 275–290.
43. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Barra A.L., Brunel L.C., Guillot M. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S = 10$ state in $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2$

- 0₄] · 2CH₃COOH·4H₂O // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. № 15. P 5873–5874.
44. *Bagai R., Wernsdorfer W., Abboud K.A., Christou G.* Exchange-Biased Dimers of Single-Molecule Magnets in OFF and ON States // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. № 43. P. 12918–12919.
 45. *Gatteschi D., Sessoli R.* Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. № 3. P. 268–297.
 46. *Sessoli R., Mannini M., Pineider F., Cornia A., Sainctavit Ph.* XAS and XMCD of Single Molecule Magnets // *Magnetism and Synchrotron Radiation. Springer Proceedings in Physics.* 2010. Vol. 133. P. 279–311.
 47. *Ako A.M., Hewitt I.J., Mereacre V., Clerac R., Wernsdorfer W., Anson C.E., Powell A.K.* A Ferromagnetically Coupled Mn₁₉ Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. № 30. P. 4926–4929.
 48. *Villain J., Hartmann-Boutron F., Sessoli R., Rettori A.* Magnetic Relaxation in Big Magnetic Molecules // *Europhys. Lett.* 1994. Vol. 27. № 2. P. 159–164.
 49. *Gatteschi D.* Single molecule magnets: a new class of magnetic materials // *J. Alloys. Comp.* 2001. Vol. 317–318. № 1. P. 8–12.
 50. *Brooker S., Kitchen J.A.* Nano-magnetic materials: spin crossover compounds vs. single molecule magnets vs. single chain magnets // *Dalton Trans.* 2009. № 36. P. 7331–7340.
 51. *Tasiopoulos A. J., Vinslava A., Wernsdorfer W., Abboud K.A., Christou G.* Giant Single-Molecule Magnets: A {Mn₈₄} Torus and Its Supramolecular Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. № 16. P. 2117–2121.
 52. *Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W.* Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetization in a New Lanthanide Single-Molecule Magnet: Bis(Phthalocyaninato)holmium Anion // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. № 11. P. 3650–3651.
 53. *Gomez-Segura J., Diez-Perez I., Ishikawa N., Nakano M., Veciana J., Ruiz-Molina D.* 2-D Self-assembly of the bis(phthalocyaninato)terbium(iii) single-molecule magnet studied by scanning tunnelling microscopy // *Chem. Commun.* 2006. № 27. P. 2866–2868.
 54. *Ishikawa N.* Single molecule magnet with single lanthanide ion // *Polyhedron.* 2007. Vol. 26. № 9–11. P. 2147–2153.
 55. *Lin P.H., Burchell T.J., Ungur L., Chibotaru L.F., Wernsdorfer W., Murugesu M.* A polinuclear lanthanide single-molecule magnet with a record anisotropic barrier // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. № 50. P. 9489–9492.
 56. *Миронов В.С.* Тригонально-бипирамидальные спиновые кластеры с орбитально-вырожденными 5d-цианокомплексами [Os^{III}(CN)₆]³⁻ – прототипы высокотемпературных молекулярных магнитов // *Докл. Акад. наук.* 2007. Т. 415. № 3. С. 357–363.
 57. *Tang J., Hewitt I., Madhu N.T., Chasanet G., Wernsdorfer W., Anson C.E., Benelli C., Sessoli R., Powell A.K.* Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. № 11. P. 1729–1733.
 58. *Lin P.-H., Burchell T.J., Clerac R., Murugesu M.* Dinuclear Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets with a Large Anisotropic Barrier // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. № 46. P. 8848–8851.
 59. *Ako A.M., Mereacre V., Clerac R., Wernsdorfer W., Hewitt I.J., Anson C.E., Powell A.K.* A [Mn₁₈Dy] SMM resulting from the targeted replacement of the central Mn^{II} in the S = 83/2 [Mn₁₉]-aggregate with Dy^{III} // *Chem. Commun.* 2009. № 5. P. 544–546.
 60. *Barbara B.* Quantum nanomagnets: From relaxation to coherence // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. Vol. 361. № 12–13. P. 3371–3379.
 61. *Madhu N.T., Tang J.-K., Hewitt I.J., Clerac R., Wernsdorfer W., Slagereen J.V., Anson C.E., Powell A.K.* What makes a single molecule magnet? // *Polyhedron.* 2005. Vol. 24. № 16–17. P. 2864–2869.
 62. *Milios C.J., Inglis R., Vinslava A., Bagai R., Wernsdorfer W., Parsons S., Perlepes S.P., Christou G., Brechin E.K.* Toward a Magnetostructural Correlation for a Family of Mn₆ SMMs // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. № 41. P. 12505–12511.
 63. *Chandhuri P.* Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates // *Coord. Chem. Rev.* 2003. Vol. 243. № 1–2. P. 143–190.
 64. *Chandhuri P., Hess M., Rentschler E., Weyhermüller T., Flörke U.* Novel series of hexanuclear M^{III} complexes (M=V, Cr, Mn, Fe) with the [M₆O₂] core as exemplified by the Cr^{III} complex // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. № 6. P. 553–556.
 65. *Gangopadhyay S., Masunov A.E., Poalelungi E., Lenenberger M.N.* Prediction of Exchange Coupling Constant for Constant for Mn₁₂ Molecular Magnet Using Dft + U // *Computational Science - ICCS 2009: 9th international conference, Baton Rouge, USA. Part II.* P. 151–159.
 66. *Barco E.D., Kent A.D., Hill S., North J.M., Dalal N.S., Rumberger E.M., Hendrickson D.N., Chakov N., Christou G.* Magnetic Quantum Tunneling in the Single-Molecule Magnet Mn₁₂-Acetate // *Journal of Low Temperature Physics.* 2005. Vol. 140. № 1. P. 119–174.
 67. *Morimoto M., Miyasaka H., Yamashita M., Irie M.* Coordination Assemblies of [Mn₄] Single-Molecule Magnets Linked by Photochromic Ligands: Photochemical Control of the Magnetic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. № 28. P. 9823–9835.
 68. *Malkov A.E., Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Egorov I.M., Latosh N.I., Chupakhin O.N., Rusinov G.L., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Ikorskii V.N., Eremenko I.L., Moiseev I.I.* Pentanuclear pivalate Ni(II) and Co(II) clusters: modulation of molecular structures and magnetic properties // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 656. № 1–3. P. 207–224.
 69. *Bogani L., Danieli C., Biavardi E., Bendiab N., Barra A.-L., Dalcanale E., Wernsdorfer W., Cornia A.* Single-Molecule-Magnet Carbon-Nanotube Hybrids // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. № 4. P. 746–750.
 70. *Bogani L., Wernsdorfer W.* A perspective on combining molecular nanomagnets and carbon nanotube electro-

- tics // *Inorg. Chim. Acta*. 2008. Vol. 361. № 14–15. P. 3807–3819.
71. Gomez-Segura J., Veciana J., Ruiz-Molina D. Advances on the nanostructuration of magnetic molecules on surfaces: The case of single-molecule magnets (SMM) // *Chem. Commun.* 2007. № 36. P. 3699–3707.
 72. Cavallini M., Facchini M., Albonetti C., Biscarini F. Single molecule magnets: From thin films to nanopatterns // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. Vol. 10. № 6. P. 784–793.
 73. Clemente-León M., Soyer H., Coronado E., Mingotand C., Gómez-García C.J., Delhaès P. Langmuir-Blodgett Films of Single-Molecule Nanomagnets // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. Vol. 37. № 20. P. 2842–2845.
 74. Zobbi L., Mannini M., Pacchioni M., Chastanet G., Bonacchi D., Zanardi C., Biagi R., Del Pennino U., Gatteschi D., Cornia A., Sessoli R. Isolated single-molecule magnets on native gold // *Chem. Commun.* 2005. № 12. P. 1640–1642.
 75. Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., Cartier dit Moulin C., Pineider F., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D. XAS and XMCD Investigation of Mn₁₂ Monolayers on Gold // *Chem. - Eur. J.* 2008. Vol. 14. № 25. P. 7530–7535.
 76. Cornia A., Fabretti A.C., Pacchioni M., Zobbi L., Bonacchi D., Caneschi A., Gatteschi D., Biagi R., Del Pennino U., De Renzi V., Gurevich L., Van der Zant H.S.J. Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 48. № 14. P. 1645–1648.
 77. Voss S., Herr S., Fonin M., Rüdiger U., Burgert M., Groth U. Identification of linker molecules suited for deposition and study of Mn₁₂ single molecule magnets on Au surfaces // *J. Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 103. № 7. Article number 07B901 (3 pages).
 78. Burgert M., Voss S., Herr S., Fonin M., Groth U., Rüdiger U. Single-Molecule Magnets: A New Approach To Investigate the Electronic Structure of Mn₁₂ Molecules by Scanning Tunneling Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. № 46. P. 14362–14366.
 79. Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface // *Nature Mater.* 2009. Vol. 8. № 3. P. 194–197.
 80. Misiorny M., Barna J. Switching of molecular magnets // *Phys. Stat. Solidi.* 2009. Vol. 246. № 4. P. 695–715.
 81. Rogez G., Donnio B., Terazzi E., Gallani J.L., Kappler J.P., Bucher J.P., Drillon M. The quest for nanoscale magnets: The example of [Mn₁₂] single molecule magnets // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. № 43. P. 4323–4333.
 82. Glauber R.J. Time-Dependent Statistics of the Ising Model // *J. Math. Phys.* 1963. Vol. 4. № 2. P. 294–307.
 83. Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. High-spin molecules: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄] // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. № 5. P. 1804–1816.
 84. Ganeschi A., Gatteschi D., Lalioti N., Sangregorio C., Sessoli R., Venturi G., Vindigni A., Rettori A., Pini M.G., Novak M.A. Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. № 9. P. 1760–1763.
 85. Clerac R., Miyasaka H., Yamashita M., Coulon C. Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a Mn^{III}-Ni^{II} Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. № 43. P. 12837–12844.
 86. Andrews P.C., Deacon G.B., Frank R., Fraser B.H., Junk P.C., MacLellan J.G., Massi M., Moubaraki B., Murray K.S., Silberstein M. Formation of Ho^{III} Trinuclear Clusters and Gd^{III} Monodimensional Polymers Induced by ortho and para Regioisomers of Pyridyl-Functionalised beta-Diketones: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 6. P. 744–751.
 87. Chen Q., Zeng M.H., Zhou Y.L., Zou H.H. Kurmoo M. Hydrogen-bonded dicubane Co^{II}₇ single-molecule-magnet coordinated in situ solvothermally generated 1,2-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl) ethane-1,2-diol arranged in a trefoil // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. № 6. P. 2114–2119.
 88. Feng P.L., Hendrickson D.N. Isostructural Single-Chain and Single-Molecule Magnets // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. № 14. P. 6393–6395.
 89. Ferguson A., Darwish A., Graham K., Schmidtman M., Parkin A., Murrie M. Bis-Tris Propane as a New Polydentate Linker in the Synthesis of Iron(III) and Manganese(II/III) Complexes // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 21. P. 9742–9744.
 90. Huang Y.-G., Jiang F.-L., Hong M.-C. Magnetic lanthanide-transition-metal organic-inorganic hybrid materials: From discrete clusters to extended frameworks // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. № 23–24. P. 2814–2834.
 91. Rinehart J.D., Harris T.D., Kozimor S.A., Bartlett B.M., Long J.R. Magnetic Exchange Coupling in Actinide-Containing Molecules // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 8. P. 3382–3395.
 92. Lu X.-M., Li P.-Z., Wang X.-T., Gao S., Wang X.-J., Zhou L., Liu C.-S., Sui X.-N., Feng J.-H., Deng Y.-H., Jin Q.-H., Liu J., Liu N., Lian J.-P. pH-Directed assembly and magnetic properties of two polynuclear Mn^{II} complexes: (δ,λ)-{Mn₃(phen)₂(OOCCH₃)₆} and 1-D [Mn(phen)Cl₂]_n // *Polyhedron.* 2008. Vol. 27. № 18. P. 3669–3673.
 93. Sun H.-L., Wang Z.-M., Gao S. Strategies towards single-chain magnets // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. № 9–10. P. 1081–1100.
 94. Bogani L., Sangregorio C., Sessoli R., Gatteschi D. Molecular engineering for single-chain-magnet behavior in a one-dimensional dysprosium-nitronyl nitroxide compound // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. № 36. P. 5817–5821.
 95. Bernot K., Bogani L., Sessoli R., Gatteschi D. [Tm^{III}(hfac)₃(NITPhOPh)]_z: A new member of a lanthanide-based Single Chain Magnets family // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. № 13. P. 3807–3812.
 96. Atanasov M., Comba P., Hausberg S., Martin B. Cyanometalate-bridged oligonuclear transition metal complexes – Possibilities for a rational design of SMMs // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. № 19–20. P. 2306–2314.

97. *Khorasemi-Morlagh M., Safari N., Noroozifar M., Sharhroosvand H., Patrick B.O.* Synthesis and structural determination of new octaethylporphyrin iron(III) complexes containing cyanamide derivatives as axial ligand // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362. № 4. P. 1260–1266.
98. *Wen H.-R., Wang C.-F., Du Z.-Y., Zuo J.-L.* Syntheses, structures, and magnetic properties of heterobimetallic complexes based on tetracyanometallic building blocks // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. Vol. 361. № 9–10. P. 2901–2908.
99. *Xu Y., Shen X.-P., Zhang Q., Yuan A.-H., Zhou H.* Cyanide-bridged Fe^{III}–Mn^{III} bimetallic chain derived from [Fe(bipy)(CN)₄][−]: synthesis, structure and magnetic characteristics // *J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 62. № 19. P. 3126–3133.
100. *Benmansour S., Setifi F., Triki S., Thetiot F., Sala-Pala J., Gymez-Garcia C.J., Colacio E.* High-dimensional mixed-valence copper cyanide complexes: Syntheses, structural characterizations and magnetism // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. № 7. P. 1308–1314.
101. *Freiherr von Richthofen C.-G., Stammler A., Bögge H., De Groot M. W., Long J. R., Glaser T.* Synthesis, Structure, and Magnetic Characterization of a C₃-Symmetric Mn^{III}₃Cr^{III} Assembly: Molecular Recognition Between a Trinuclear Mn^{III} Triplesalen Complex and a fac-Triscyano Cr^{III} Complex // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 21. P. 10165–10176.
102. *Funck K.E., Hilfiger M.G., Berlinguette C.P., Shatruck M., Wernsdorfer W., Dunbar K.R.* Trigonal-Bipyramidal Metal Cyanide Complexes: A Versatile Platform for the Systematic Assessment of the Magnetic Properties of Prussian Blue Materials // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 8. P. 3438–3452.
103. *Roubeau O., Clérac R.* Rational assembly of high-spin polynuclear magnetic complexes into coordination networks: The case of a [Mn₄] single-molecule magnet building block // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008. № 28. P. 4325–4342.
104. *Wen H.-R., Wang C.-F., Song Y., Li Y.-Z., Zuo J.-L., You X.-Z.* Syntheses, structures, and magnetic properties of heterobimetallic Fe₂^{III}M^{II} (M = Cu, Mn) chains based on tetracyanometallic building block // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362. № 5. P. 1485–1490.
105. *Alexandropoulos D. I., Papatriantafyllopoulou C., Aromi G., Roubeau O., Teat S.J., Perlepes S.P., Christou G., Stammatos T.C.* The Highest-Nuclearity Manganese/Oximate Complex: An Unusual Mn₁₅^{II/III} Cluster with an S = 6 Ground State // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. № 9. P. 3962–3964.
106. *Escuer A., Cordero B., Solans X., Fout-Bardia M., Calvet T.* Manganese(II) Trimeric Systems Derived from Pyridyldioximate Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Characterization // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008. № 32. P. 5082–5087.
107. *Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Marti-Gastaldo C.* Single Chain Magnets Based on the Oxalate Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. № 45. P. 14987–14989.
108. *Pardo E., Ruiz-Garcia R., Lloret F., Faus J., Julve M., Journaux Y., Delgado F., Ruiz-Pérez C.* Cobalt(II)-copper(II) bimetallic chains as a new class of single-chain magnets // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16. № 18. P. 1597–1600.
109. *Raptopoulou C.P., Boudalis A.K., Lazarou K.N., Psycharis V., Panopoulos N., Fardis M., Diamantopoulos G., Tichagues J.-P., Mari A., Papavassiliou G.* Salicylaldoxime in manganese(III) carboxylate chemistry: Synthesis, structural characterization and physical studies of hexanuclear and polymeric complexes // *Polyhedron.* 2008. Vol. 27. № 18. P. 3575–3586.
110. *Li W., Jia H.-P., Ju Z.-F., Zhang J.* Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of a 1D Oxalate-Bridged MnII Complex Consisting of 10-Membered Ring Units // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008. № 21. P. 3367–3371.
111. *Zheng Y.-Z., Tong M.-L., Zhang W.-X., Chen X.-M.* Assembling Magnetic Nanowires into Networks: A Layered Co^{II} Carboxylate Coordination Polymer Exhibiting Single-Chain-Magnet Behavior // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. № 38. P. 6310–6314.
112. *Hu S., Yun L., Zheng Y.-Z., Lan Y.-H., Powell A.K., Tong M.-L.* Ferrimagnetic [Co^{II}₃(μ₃-OH)₂(RCO₂)₄] chains embedded in a laminar hybrid material exhibiting single-chain magnet behaviour // *Dalton Trans.* 2009. № 11. P. 1897–1900.
113. *Palii A.V., Reu O.S., Ostrovsky S.M., Klokishner S.I., Tsukerblat B.S., Sun Z.-M., Mao J.-G., Prosvirin A.V., Zhao H.-H., Dunbar K.R.* A Highly Anisotropic Cobalt(II)-Based Single-Chain Magnet: Exploration of Spin Canting in an Antiferromagnetic Array // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. № 44. P. 14729–14738.
114. *Bernot K., Luzon J., Sessoli R., Vindigni A., Thion J., Richeter S., Leclercq D., Larionova J., van der Lee A.* The Canted Antiferromagnetic Approach to Single-Chain Magnets // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. № 5. P. 1619–1627.
115. *Peng Y.-H., Meng Y.-F., Hu L., Li Q.-X., Li Y.-Z., Zuo J.-L., You X.-Z.* Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Heterobimetallic Clusters with Tricyanometalate and π-Conjugated Ligands Containing 1,3-Dithiol-2-ylidene // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. № 4. P. 1905–1912.
116. *Hiraga H., Miyasaka H., Takaishi S., Kajiwara T., Yamashita M.* Hybridized complexes of single-molecule magnets and Ni dithiolate complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. Vol. 361. № 14–15. P. 3863–3872.
117. *Her J.-H., Stephens P.W., Ribas-Arino J., Novoa J.J., Shum W.W., Miller J.S.* Structure and Magnetic Interactions in the Organic-Based Ferromagnet Decamethylferrocenium Tetracyanoethenide, [FeCp₂]⁺[TCNE][−] // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 8. P. 3296–3307.
118. *Lopez N., Prosvirin A.V., Zhao H., Wernsdorfer W., Dunbar K.R.* Heterospin Single-Molecule Magnets Based on Terbium Ions and TCNQF₄ Radicals: Interplay between Single-Molecule Magnet and Phonon Bottleneck Phenomena Investigated by Dilution Studies // *Chem. – Eur. J.* 2009. Vol. 15. № 42. P. 11390–11400.

119. *Ishikawa N.* Phthalocyanine-Based Magnets // In: *Struct. Bond.* Vol. 135. Springer Verlag, Berlin, 2010. P. 211–228.
120. *Tian H., Liu R., Wang X., Yang P., Li Z., Li L., Liao D.* Magnetic Slow Relaxation in Cyclic Tb^{III}-Nitronyl Nitroxide Radical Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 2009. № 29–30. P. 4498–4502.
121. *Abu-Youssef M., Langer V., Lineau D., Shams E., Goher M.A.S., Öhrström L.* 1D and 2D Fe^{II} Azide Coordination Polymers with Ferromagnetic Canting // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2008. № 1. P. 112–118.
122. *Shaikh N., Panja A., Goswami S., Banerjee P., Vojtišek P., Zhang Y.-Z., Su G., Gao S.* Slow Magnetic Relaxation in a Mixed-Valence Mn(II/III) Complex: [Mn^{II}₂(bispicen)₂(μ₃-Cl)₂Mn^{III}(Cl₄Cat)₂Mn^{III}(Cl₄Cat)₂(H₂O)₂]_∞ // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. № 3. P. 849–851.
123. *Lesconzec R., Vaissermann J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Carrasco R., Julve M., Verdaguer M., Dromzee Y., Gatteschi D., Wernsdorfer W.* Cyanide-Bridged Iron(III)–Cobalt(II) Double Zigzag Ferromagnetic Chains: Two New Molecular Magnetic Nanowires // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. № 13. P. 1483–1486.
124. *Wang S., Zuo J.-L., Gao S., Song Y., Zhou H.-C., Zhang Y.-Z., You X.-Z.* The Observation of Superparamagnetic Behavior in Molecular Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. № 29. P. 8900–8901.
125. *Miyasaka H., Madanbashi T., Sugimoto K., Nakazawa Y., Wernsdorfer W., Sugiura K., Yamashita M., Coulon C., Clérac R.* Single-Chain Magnet Behavior in an Alternated One-Dimensional Assembly of a MnIII Schiff-Base Complex and a TCNQ Radical // *Chem. – Eur. J.* 2006. Vol. 12. № 27. P. 7028–7040.
126. *Bencini A., Zanchini C.* Tetracyanoquinodimethane salts of transition-metal complexes. 2. Single-crystal electron paramagnetic resonance of tris(1,10-phenanthroline) zinc(II) bis(tetracyanoquinodimethanide) and tris(1,10-phenanthroline) copper(II) bis(tetracyanoquinodimethanide) // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30. № 22. P. 4245–4251.
127. *Cornelissen J.P., van Diemen J.H., Groeneveld L.R., Haasnoot J.P., Spek A.L., Reedijk J.* Synthesis and properties of isostructural transition-metal (copper, nickel, cobalt, and iron) compounds with 7,7',8,8'-tetra cyanoquinodimethanide(1-) in an unusual monodentate coordination mode: crystal structure of bis(3,5-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4-triazole)bis(7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethanide)copper(II) // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. № 2. P. 198–202.
128. *Bunn A.G., Carroll P.J., Wayland B.B.* Coordination polymers of tetracyanoethylene with metal hexafluoroacetylacetonates: formation and x-ray crystal structures // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. № 7. P. 1297–1299.
129. *Miller J.S.* Magnetically ordered molecule-based assemblies // *Dalton Trans.* 2006. № 23. P. 2742–2749.
130. *Pardo E., Ruiz-García R., Lloret F., Faus J., Julve M., Journaux Y., Novak M.A., Delgado F.S., Ruiz-Pérez C.* Ligand Design for Heterobimetallic Single-Chain Magnets: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of MIIICuII (M=Mn, Co) Chains with Sterically Hindered Methyl-Substituted Phenyloxamate Bridging Ligands // *Chem. – Eur. J.* 2007. Vol. 13. № 7. P. 2054–2066.
131. *Choi S.W., Kwak H.Y., Yoou J.H., Kim H.G., Koh E.K., Hong C.S.* Intermolecular Contact-Tuned Magnetic Nature in One-Dimensional 3d-5d Bimetallic Systems: From a Metamagnet to a Single-Chain Magnet // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. № 22. P. 10214–10216.
132. *Abu-Youssef M.A.M., Escuer A., Coher M.A.S., Mautner F.A., Reiß G.J., Vicente R.* Can a Homometallic Chain Be Ferrimagnetic? // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. № 9. P. 1624–1626.
133. *Иванова Т.М., Щукарев А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.И.* Связь рентгеноэлектронных спектров с магнитными свойствами высокоспиновых пивалатов Mn^{II} и Fe^{II} // *Изв. АН. Сер. физ.* 2007. Vol. 73. № 7. С. 987–990.
134. *Burrow C.E., Burchell T.J., Lin P.-H., Habib F., Wernsdorfer W., Clerac R., Murugesu M.* Salen-Based [Zn₂Ln₃] Complexes with Fluorescence and Single-Molecule-Magnet Properties // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 17. P. 8051–8053.
135. *Donnio B., Riviere E., Terazzi E., Voirin E., Aronica C., Chastanet G., Luneau D., Rogez G., Scheurer F., Joly L., Kappler J. P., Gallani J.L.* Magneto-optical interactions in single-molecule magnets: Low-temperature photon-induced demagnetization // *Solid. St. Sci.* 2010. Vol. 12. № 8. P. 1307–1313.
136. *Blenzen A., Marvand V., Mathoniere C., Sieklucka B., Verdaguer M.* Photomagnetism in Clusters and Extended Molecule-Based Magnets // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. № 8. P. 3453–3466.
137. *Tsukerblat B.* Group-theoretical approaches in molecular magnetism: Metal clusters // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. Vol. 361. № 14–15. P. 3746–3760.
138. *Coronado E., Palacio F., Veciana J.* Molecule-Based Magnetic Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. № 23. P. 2570–2572.
139. *Гарновский А.Д., Икорский В.Н., Ураев А.И., Васильченко И.С., Бурлов А.С., Гарновский Д.А., Кориунов О.Ю., Лысенко К.А., Брень В.А., Минкин В.И.* Рациональный дизайн новых магнитноактивных медных биядерных комплексов азометиннов // *Вестник Южного научного центра РАН.* 2006. Т. 2. № 1. С. 24–29.

SINGLE-MOLECULE MAGNETS: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL FUNDAMENTALS OF FUTURE MAGNETIC MATERIAL'S DESIGN

V.V. Lukov, V.A. Kogan, I.N. Shcherbakov, L.D. Popov, S.I. Levchenkov

Both the theoretical fundamentals and some recent data of investigation of specific class of magneto-active materials-so-called single-molecule magnets, SMMs, as well as single chain magnets, SCMs, have been reviewed. The possibilities and promising approaches to the control of their magnetic properties have been considered. The special significance of elucidation of basic regularities concerning the correlation between structure and properties for the directed obtaining of the novel magnetic materials has been shown.

Key words: magnetochemistry, single-molecule magnets, ferromagnetics, clusters, magnetic materials, exchange coupling.