

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)



На правах рукописи

Васильев Павел Николаевич

**Молекулярные магнетики на основе пирозинкарбоксилатов,
тиоцианатов и нитратов диспрозия и иттербия**

1.4.4.– Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022 г.

Работа выполнена в Лаборатории магнитных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Ефимов Николай Николаевич**
кандидат химических наук, заведующий Лаборатории магнитных материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН).

Официальные оппоненты: **Третьяков Евгений Викторович**
доктор химических наук, заведующий Лаборатории парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем, заместитель директора Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Павлов Александр Александрович
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук (ИНЭОС РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 22 декабря 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 01.4.004.93 в 217 аудитории ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН, www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «21» ноября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Молекулярные магнетики (single molecule magnets, SMMs) – комплексные соединения (КС) парамагнитных катионов, молекулы которых сохраняют остаточную намагниченность в течение некоторого времени после выключения внешнего магнитного поля, т.е. проявляют свойства, характерные для объемных ферромагнетиков. Это позволяет рассматривать молекулярные магнетики как возможную более эффективную альтернативу традиционным, твердотельным магнитным материалам для записи, обработки и хранения информации. Несмотря на то, что свойства SMM практически всегда проявляются только при очень низких (близких к гелиевым) температурах, в настоящее время уже появляются первые примеры реального практического использования наиболее эффективных SMMs (например, разработаны прототипы квантовых ячеек и процессоров на их основе). Тем не менее, продолжение поиска КС, сочетающих высокие характеристики SMM (в частности, энергетические барьеры перемагничивания, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$) с достаточно высокой химической и термической стабильностью до сих пор остается чрезвычайно актуальной задачей. Наиболее перспективным направлением такого поиска является разработка КС на основе трехзарядных катионов лантанидов, в особенности крамерсовых Ln^{3+} , содержащих нечетное число электронов, характеризующихся дважды вырожденным (бистабильным) основным состоянием и высокой анизотропией f-электронной плотности. Наиболее эффективным и широко используемым инструментом управления свойствами SMM комплексов лантанидов является «настройка» собственной анизотропии Ln^{3+} в составе мооядерных КС за счет варьирования конфигурации поля лигандов (т.е., фактически, координационного окружения (КО) Ln^{3+}). Большинство исследований подобного рода фокусируется на мооядерных гомо- и гетерометаллических производных Dy^{3+} , т.к. именно такие КС демонстрируют рекордные характеристики SMM. Изучению же мооядерных КС других крамерсовых Ln^{3+} (в том числе Yb^{3+}) как молекулярных магнетиков уделяется существенно меньше внимания, и исследования в этом направлении характеризуются несистематичностью и фрагментарностью. В то же время, известны примеры недиспрозиевых комплексов, более эффективных как SMM по сравнению с изоструктурными КС Dy^{3+} . Поэтому сравнительное изучение влияния конфигурации (геометрии, качественного и количественного состава, взаимного расположения донорных центров различной природы) координационного окружения (КО) на свойства SMMs в сериях родственных КС лантанидов является **актуальной** и практически востребованной задачей. Чрезвычайно важным для решения этой задачи является исследование именно мооядерных КС, характеризующихся существенными (5-6 Å и более) расстояниями между соседними металлоцентрами. Это позволяет пренебречь вкладом взаимодействий Ln-Ln в магнитное поведение таких КС.

Цель данной работы – установление взаимосвязей между конфигурацией координационного окружения и динамикой релаксационных процессов для ряда семейств новых комплексов лантанидов, образованных мооядерными Ln-содержащими фрагментами, а именно, гетеролептических тиоцианатов, пипразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов и нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+} .

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Синтез и выделение новых комплексов лантанидов в виде однофазных поликристаллических образцов, пригодных для дальнейшего изучения их свойств.
2. Характеризация новых комплексов лантанидов – установление их молекулярных и кристаллических структур (РСА), подтверждение однофазности полученных образцов (РФА) и важнейших особенностей строения и состава (ИК спектроскопия, элементный анализ).
3. Изучение магнитного поведения однофазных образцов в различных условиях – в постоянном магнитном поле (в статическом режиме) и переменных полях (в динамическом режиме). Анализ результатов изучения магнитного поведения в

динамическом режиме и определение важнейших характеристик SMM – энергетического барьера перемангничивания, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и времени наискорейшей релаксации, τ_0 .

4. Установление взаимосвязи полученных релаксационных параметров (в первую очередь, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$) с важнейшими особенностями строения комплексов – геометрией координационного окружения, природой и взаиморасположением донорных центров.

Научная новизна: Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 17 новых КС:

- Гетеролептические тиоцианаты Dy^{3+} :
[Dy(NCS)₃(H₂O)₅]·H₂O (1), [Dy(NCS)₃(H₂O)(bpy)₂]·0.5(bpy)·H₂O (2),
[Dy(NCS)₃(H₂O)(phen)₂]·phen·0.5H₂O (3), [Hbpy][Dy(NCS)₄(bpy)₂]·H₂O (4),
[Hphen][Dy(NCS)₄(phen)₂] (5);
- Пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты Dy^{3+} и Yb^{3+} :
[Ln(acac)₂(PyrCOO)(H₂O)₂] (Ln = Dy (6), Yb (7));
[Ln(acac)₂(PyrCOO)(phen)] (Ln = Dy (8), Yb (9));
- Нитраты Dy и Yb с катионами Ni(II) и Zn(II):
[Ni(bpy)₃][Yb(NO₃)₅]·0.58MeOH (10), [Ni(phen)₃][Yb(NO₃)₅] (11),
[Ni(bpy)₃][Dy(NO₃)₅]·MeOH (12), [Ni(phen)₃][Dy(NO₃)₅]·0.5MeOH (13),
[Zn(bpy)₃][Yb(NO₃)₅]·0.43MeOH (14), [Zn(phen)₃][Yb(NO₃)₅] (15),
[Zn(bpy)₃][Dy(NO₃)₅] (16), [Zn(phen)₃][Dy(NO₃)₅] (17).

Для всех КС впервые проведены исследования магнитной восприимчивости в постоянном и переменном магнитном поле. Обнаружено, что все полученные КС Dy^{3+} и Yb^{3+} обнаруживают медленную магнитную релаксацию в приложенных магнитных полях различной напряженности, а соединения 4 и 8 проявляют свойства SMM даже в нулевом магнитном поле. Для всех полученных КС впервые определены важнейшие релаксационные параметры Орбаховского механизма релаксации: величины эффективного энергетического барьера перемангничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и времена релаксации τ_0 . Также оценен вклад других релаксационных процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы: Результаты исследования представляют интерес для дальнейшей разработки Dy- и Yb-содержащих SMMs, демонстрирующих, помимо высоких рабочих характеристик, достаточную термическую и химическую стабильность, что является необходимым требованием при использовании таких соединений для создания на их основе функциональных магнитоактивных материалов для записи, обработки и хранения информации.

Методология и методы исследования: Использованная методология исследования общая для всех полученных систем и включает следующие этапы: 1) Синтез объектов исследования; 2) Структурная характеристика объектов исследования (РСА); 3) Подтверждение состава полученных образцов (РФА, ИК, элементный анализ); 4) Исследование магнитного поведения однофазных образцов, определение (при возможности) их SMM характеристик; 5) Установление взаимосвязи полученных SMM характеристик с особенностями структуры комплексов.

В качестве основного метода синтеза объектов исследования использовались методы мягкой химии, т.е. контролируемая самосборка в растворах в условиях, близких к стандартным. Состав растворов (природу структурообразующих и добавочных лигандов и т.д.) оптимизировали для получения в них именно моноядерных КС.

Исследование методом РСА проводилось на дифрактометре Bruker SMART APEX2. Поглощение учитывалось полуэмпирическим методом на основе эквивалентов с использованием программного обеспечения SADABS. Все соответствующие вычисления проводились с использованием программного обеспечения SHELXL-2016.

Порошковый рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия отражения). Параметры элементарной ячейки были уточнены методом Ритвельда с помощью программного обеспечения TOPAS.

Элементный анализ проведен на автоматическом C,H,N,S анализаторе EA1108 85 (Carlo Erba Instruments).

Инфракрасные спектры в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) были записаны в диапазоне 400-4000 см^{-1} с использованием спектрометра Bruker ALPNA (алмазная приставка).

Исследования магнитного поведения проведены с использованием автоматизированного комплекса измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9 с опцией измерения намагниченности. Данный прибор работает в диапазоне температур 2 и 300 К с возможностью изменения магнитного поля в диапазоне от -9 до 9 Тл. Динамическую магнитную восприимчивость (χ) измеряли в переменном магнитном поле с амплитудой модуляции 1-5 Э в диапазоне частот 10-10000 Гц. Измерения проводили на поликристаллических образцах, покрытых минеральным маслом для предотвращения ориентирования кристаллитов в магнитном поле и запаянных в полиэтиленовые пакетики. Парамагнитные компоненты магнитной восприимчивости χ были определены с учетом диамагнитного вклада, оцененного по аддитивной схеме Паскаля, вкладов упаковки и минерального масла.

Положения, выносимые на защиту:

Разработка методов синтеза новых КС – гетеролептических тиоцианатов, пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов, нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+} в виде однофазных образцов, пригодных для дальнейшего изучения магнитного поведения; Результаты исследования магнитного поведения новых комплексов. Выявление наличия медленной магнитной релаксации (свойств характерных для SMM) комплексами.

Личный вклад автора: Автором лично или при его непосредственном участии: 1) Проведен обзор литературы и сформулированы задачи работы; 2) Проведен синтез объектов исследования; 3) Получены и интерпретированы данные о строении (РСА), составе (РФА, ИК спектроскопия) и магнитном поведении (динамическая и статическая магнитная восприимчивость) объектов исследования. Синтез новых соединений проведен совместно с д.х.н. С.П. Петросянц и к.х.н. А.В. Гавриковым. Рентгеноструктурный анализ и обсуждение кристаллографических данных выполнены совместно с д.х.н. А.Б. Илюхиным.

Степень достоверности и апробация результатов: Достоверность полученных результатов обеспечивается: 1) разработкой воспроизводимых и простых методик для выделения новых КС в виде однофазных образцов, пригодных для дальнейших прецизионных исследований; 2) комплексной характеристикой строения, состава и свойств объектов исследования с использованием комплекса адекватных диагностических методов (РСА, РФА, ИК спектроскопия) и современного оборудования; анализом полученных результатов с привлечением надежных литературных данных.

Основные результаты выполненных исследований были представлены на российских и международных конференциях: VII-IX конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2019 гг.); Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель» (г. Москва, 2017 г.); Школе-конференции для молодых ученых «Соединения лантаноидов для органической фотоники и функциональных материалов» (г. Москва, 2018); XIV-XVI Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2017-2019 гг.); The 13th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Япония, 2019 г.).

Публикации: Основные результаты работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе 3 статья в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и Ученым советом ИОНХ РАН, и 9 тезисах докладов.

Объем и структура работы: диссертация изложена на 153 страницах, содержит 92 рисунка и 17 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 165 наименований отечественных и зарубежных источников. Работа состоит из литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, краткого изложения основных результатов и выводов, списка цитируемых литературных источников, а также приложения.

Работа выполнена при поддержке проекта Министерства образования и науки РФ (проект 075-15-2020-779), грантов РНФ (гранты 14-13-00938, 16-13-10407).

Содержание работы

Во **Введении (Глава 1)** кратко обосновываются актуальность работы и поставленная цель, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В **Главе 2** приводится литературный обзор по магнетохимии, рассматриваются понятия «молекулярный магнетик», обсуждаются механизмы медленной магнитной релаксации, а также излагаются литературные данные по моноядерным SMM на основе ионов лантанидов, в том числе, карбоксилатным и тиоцианатным КС.

В **Главе 3** изложена экспериментальная часть. Представлены используемые реагенты, методики синтеза и характеристики новых КС. Описано оборудование, применяемое для измерения физических свойств.

В **Главе 4** обсуждается синтез исследованных соединений, структура и приводятся результаты измерений магнитных свойств. Обсуждаются результаты исследования тиоцианатных КС диспрозия с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином (**раздел 4.1**), пиазинкарбоксилатов-ацетилацетонатов Dy^{3+} и Yb^{3+} с молекулами воды и 1,10-фенантролина в качестве добавочных лигандов (**раздел 4.2**). **Раздел 4.3** посвящен обсуждению результатов синтеза и исследования нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+} .

4.1 Синтез и строение гетеролептических моноядерных тиоцианатов диспрозия (1-5)

Синтез **1-5** проводили по методикам, аналогичным ранее разработанным для тиоцианатов Y и Eu [1]. Акватиоцианат $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ (**1**) синтезировали растворением Dy_2O_3 в водном растворе тиоциановой кислоты [1]. Гетеролептические тиоцианаты с 2,2'-бипиридилем (bpy) и 1,10-фенантролином (phen) выделены из водно-этанольных растворов, содержащих **1** и bpy/phen $\cdot H_2O$. Все полученные образцы **1-5** однофазны и изоструктурны Y и Eu аналогам, координационное число (КЧ) Dy для всех комплексов равно 8 (рис. 1-5). В синтезах **1**, **3** и **4** были получены достаточно хорошие монокристаллы, что позволило установить их строение (РСА). В случае **2** и **5**, монокристаллы приемлемого качества получить не удалось. Поэтому строение этих КС определено уточнением методом Ритвельда с использованием в качестве модели Y аналога [1].

Структура соединения $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ (**1**), образована моноядерными нейтральными комплексами $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3]$ и кристаллизационными молекулами воды (Рис. 1а). Координационное окружение (КО) Dy^{3+} образовано 3 атомами N(NCS⁻) и 5 атомами O(H₂O), координационный узел DyN_3O_5 . Координационный полиэдр (КП) атома Dy промежуточный между квадратной антипризмой и двухшапочной тригональной призмой (Рис. 1б).

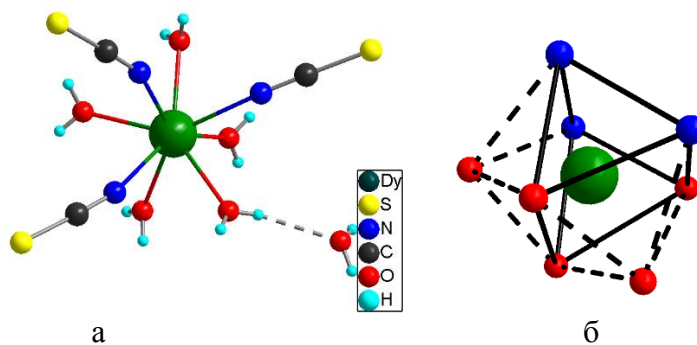


Рис. 1. Молекулярная структура **1** (а) и двухшапочно-тригонально-призматическое представление координационного окружения атома Dy в **1** (б).

В $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) атом Dy^{3+} координирует три атома $\text{N}(\text{NCS}^-)$, атом $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ и четыре атома $\text{N}(\text{bpy})$, координационный узел DyN_7O (рис. 2а). КП Dy^{3+} однозначно описывается как квадратная антипризма (рис. 2б), основания которой $\text{N}(2-5)$ и $\text{O}(1)\text{N}(1,6,7)$ плоские с точностью до 0.012 \AA и 0.013 \AA , соответственно, а угол между ними составляет 1.4° .

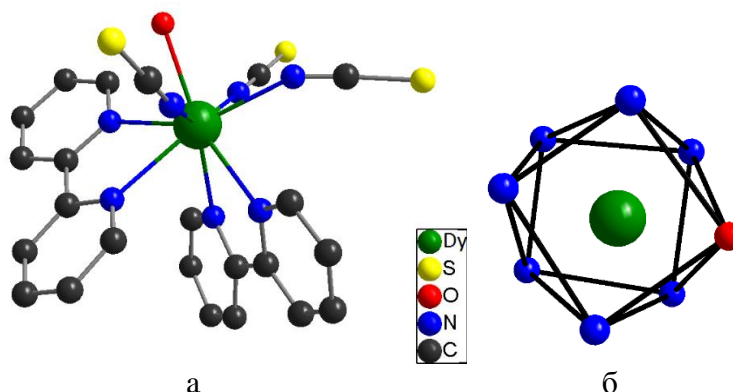


Рис. 2. Фрагмент структуры **2** (а) и координационное окружение атома Dy в **2** (б).

Соединение $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen}$ (**3**) (Рис. 3а) отличается от ранее изученных изомерных комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}$ [1]) на 0.5 молекул кристаллизационной воды. Координационное окружение иона Dy^{3+} в **3** подобно таковому для **2** (с учетом замены лигандов bpy на phen), однако КП ближе к двухшапочной тригональной призме (Рис. 3б) с «шапками» $\text{O}(1)$ и $\text{N}(7)$.

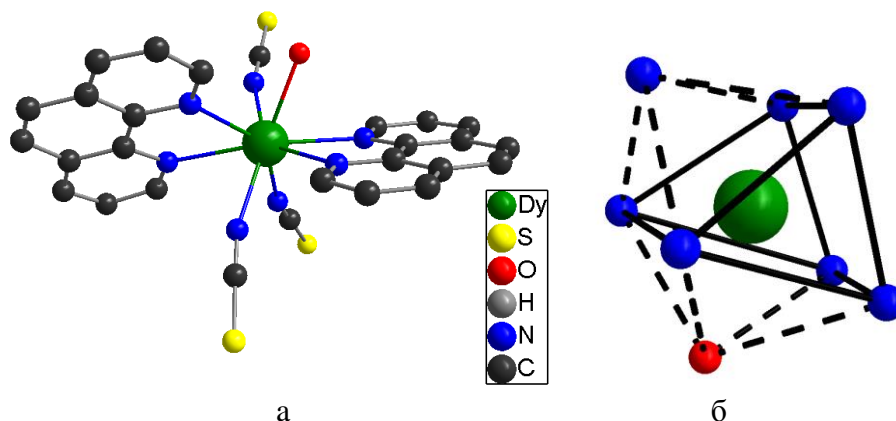


Рис. 3. Фрагмент структуры **3** (а) и координационное окружение атома Dy в **3** (б).

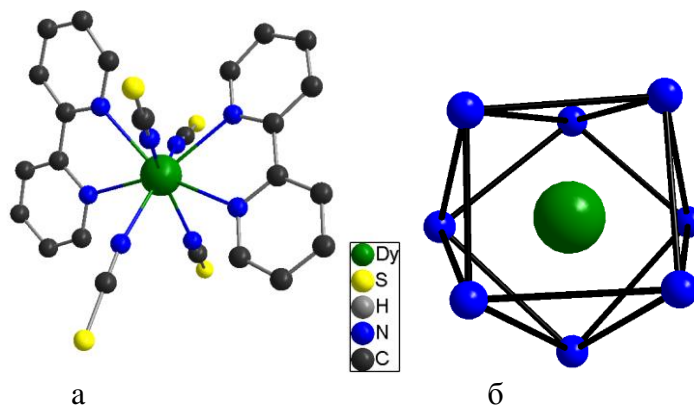


Рис. 4. Фрагмент структуры **4** (а) и координационное окружение атома Dy в **4** (б).

Соединения **4** и **5** (Рис. 4а и 5а) являются новыми представителями изоморфных серий $[\text{Hbpy}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, $x = 1$, $T = 183 \text{ K}$ [2]; $\text{Ln} = \text{Eu}$, $x = 1$, $T = 183 \text{ K}$ [1]; $\text{Ln} = \text{Dy}$ (**4**), $x = 1$, $T = 120 \text{ K}$; $\text{Ln} = \text{Dy}$ (**4**), $x = 0.25$, $T = 296 \text{ K}$) и $[\text{Hphen}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ [2]; Ce [3]; Eu [1]; Dy (**5**)), соответственно. Атом Dy в анионных комплексах **4** и **5** координирует 4 атома N(NCS⁻) и 4 атома N(bpy) или N(phen), соответственно (координационный узел DyN₈). КП Dy³⁺ в **4** и **5** ближе всего к квадратной антипризме (Рис. 4б, 5б).

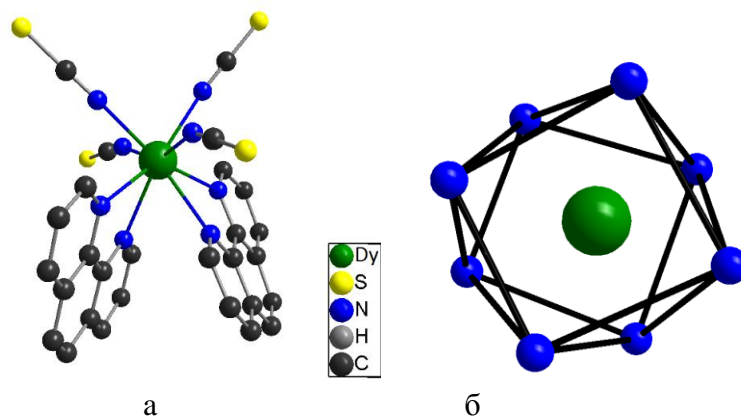


Рис. 5. Фрагмент структуры **5** (а) и координационное окружение атома Dy в **5** (б).

Магнитное поведение гетеролептических моноядерных тиоцианатов диспрозия (1-5)

Магнитное поведение комплексов **1-5** изучали в постоянном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 5 \text{ кЭ}$ в интервале температур 2-300 К; результаты измерений представлены на рисунке 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости **1-5** (Рис. 6) подобны таковым для известных моноядерных КС Dy³⁺ [4]. Значения χT при 300 К близки к теоретическому для изолированного Dy³⁺ (табл. 1) и остаются практически постоянными до 100 К. При дальнейшем понижении температуры значения χT уменьшаются, достигая минимума при $T = 2 \text{ K}$. Такое поведение может быть обусловлено расщеплением m_J уровней под действием поля лигандов и/или эффектом Зеемана (насыщения) при наложении внешнего магнитного поля.

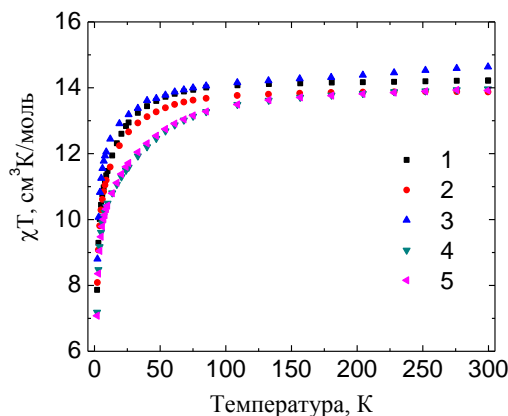


Рис. 6. Температурные зависимости χT для **1-5** в поле 5000 Э.

Таблица.1. Магнитные характеристики комплексов **1-5** в постоянном магнитном поле.

| Комплекс | $\chi T(300 \text{ K})$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}$ | $\chi T(\text{теор.})$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}$ [5] | $\chi T(2 \text{ K})$, $\text{см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
|---|--|---|--|
| $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 | 14.15 | 14.17 | 7.93 |
| $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 | 13.70 | | 8.09 |
| $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 3 | 14.35 | | 8.8 |
| $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 | 13.97 | | 7.18 |
| $[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ 5 | 13.92 | | 7.08 |

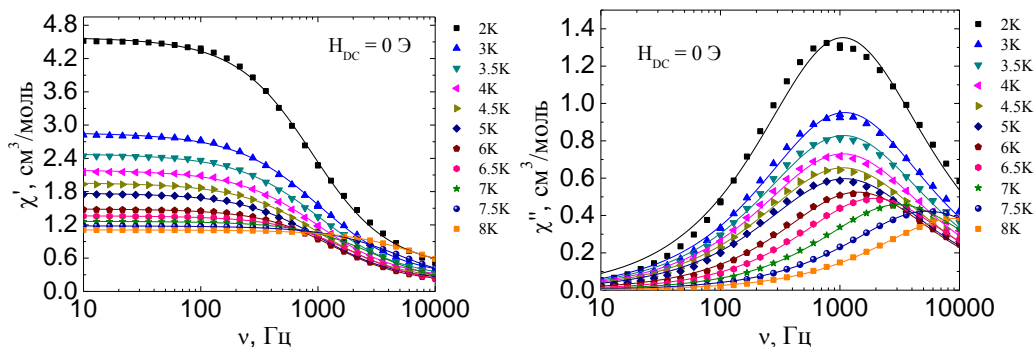


Рис. 7. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты ac -восприимчивости комплекса **4** в нулевом магнитном поле. Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Для выявления наличия у комплексов **1-5** свойств SMMs, были проведены измерения ac -восприимчивости. Значимые величины с отчетливыми максимумами в нулевом внешнем поле на частотных зависимостях $\chi''(\nu)$ наблюдали только для комплексов **3** и **4** (Рис. 7). Однако в случае **3**, аппроксимация полученных данных моделью Дебая приводит к получению температурной зависимости времени релаксации, $\tau(1/T)$, практически параллельной оси абсцисс, что указывает на определяющее влияние на магнитную релаксацию квантового туннелирования намагниченности (КТН), увеличивающего скорость релаксации.

Аппроксимация зависимостей $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ комплекса **4** с использованием обобщенной модели Дебая, позволила определить время релаксации, изучить его температурную зависимость (рис. 10г). Хотя при температурах ниже 6 К КТН оказывает определяющее влияние на релаксацию намагниченности, были определены важнейшие параметры процесса релаксации намагниченности – $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, а также время наискорейшей релаксации τ_0 (табл. 2). Для минимизации влияния КТН, магнитная динамика **4** дополнительно была исследована во внешних постоянных магнитных полях варьруемой напряженности, H_{DC} (рис. 8). Это позволило определить оптимальное поле ($H_{\text{DC}} = 1000$ Э), приложение которого минимизирует вероятность КТН и, соответственно, приводит к максимально эффективному замедлению релаксации намагниченности (рис. 9).

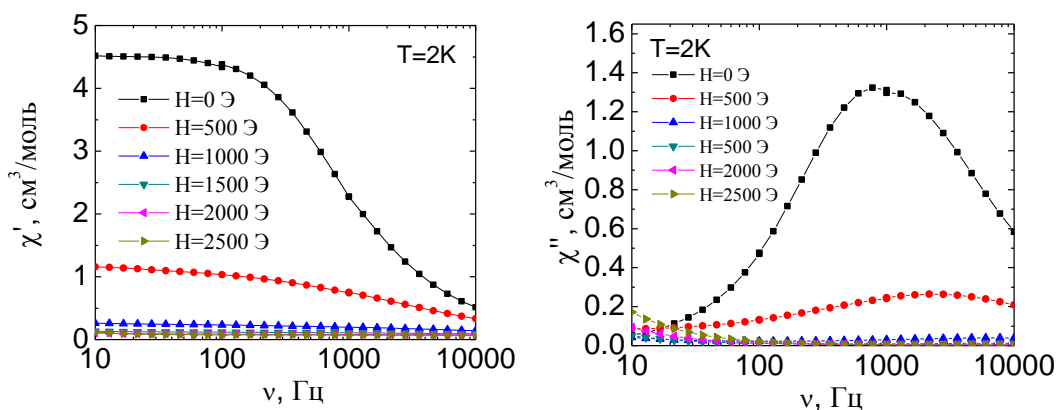


Рис. 8. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты ac -восприимчивости комплекса **4** при разных напряженностях магнитного поля.

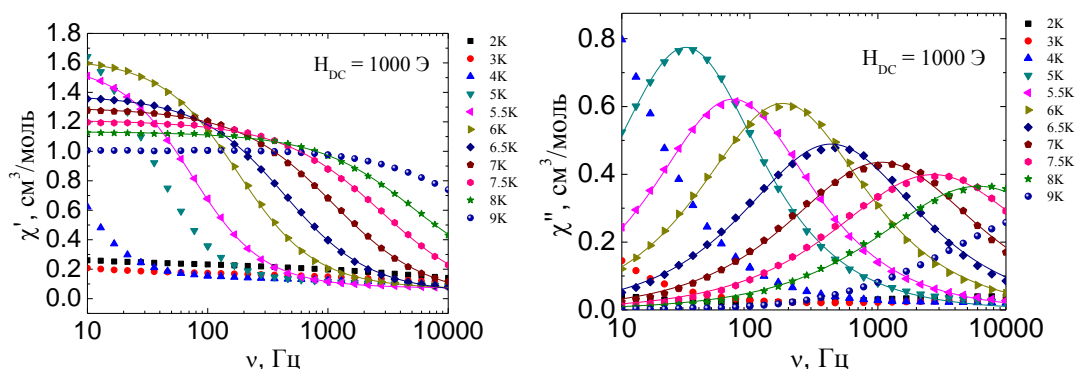


Рис. 9. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты ac -восприимчивости комплекса **4** в оптимальном магнитном поле 1000 Э. Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Проведение аналогичных исследований для комплексов **1-3** и **5** позволило определить величины оптимальных магнитных полей, максимально подавляющих КТН, и получить изотермы $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ при приложении этих полей. В результате аппроксимация изотерм $\chi''(\nu)$ моделью Дебая были получены соответствующие зависимости времени релаксации от обратной температуры, $\tau(1/T)$, представленные на рисунке 10 а-в,е. Аппроксимация зависимости во всем исследованном интервале температур (4–10 К) с привлечением нескольких возможных механизмов релаксации намагниченности – орбаховского ($\tau_{\text{Orbach}} = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/k_B T)$), рамановского ($\tau_{\text{Raman}}^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$), КТН ($\tau_{\text{QTM}}^{-1} = B_1/(1+B_2 H^2)$), а также прямого механизмов ($\tau_{\text{direct}}^{-1} = A_{\text{direct}} H^{n_{\text{direct}}} T$), позволила получить важнейшие характеристики SMM $-\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и τ_0 . Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики магнитной релаксации комплексов **1-5**.

| Комплекс | Темп. интервал, К | Механизмы | $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К (H_{DC} , Э) | τ_0 , с |
|----------|-------------------|--------------|--|----------------------|
| 1 | 2-5 | Раман+Орбах | 43 (1000) | $5.8 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | 2-4 | Раман+Орбах | 28 (500) | $2.8 \cdot 10^{-8}$ |
| 3 | 2-6 | Прямой+Орбах | 27 (1000) | $2.1 \cdot 10^{-7}$ |
| 4 | 2-8 | КТН+Орбах | 65 (0) | $2.6 \cdot 10^{-8}$ |
| | 2-9 | Раман+Орбах | 97 (1000) | $1.5 \cdot 10^{-10}$ |
| 5 | 2-4 | Раман+Орбах | 24 (500) | $7.7 \cdot 10^{-8}$ |

Возможность изучения взаимосвязи полученных величин $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ лишь с особенностями конфигурации (строения и состава, взаимного расположения донорных центров различной природы) координационного окружения центрального атома в **1-5** определяется значительными расстояниями (7-10 Å) между соседними металлоцентрами в структурах этих КС. Последнее позволяет для **1-5** пренебречь вкладом взаимодействий Ln-Ln. Проведенный анализ с привлечением литературных данных для моноядерных комплексов Dy^{3+} позволил выявить следующие закономерности:

1) КО с квадратно-антипризматической геометрией является более предпочтительным для проявления соединениями диспрозия(III) свойств SMMs по сравнению с двухшапочно-тригонально-призматической геометрией. Данный вывод согласуется с результатами [6], где показана эффективность КО, содержащего «псевдо-сэндвичевые» плоскости (плоскости, между которыми находится центральный атом, рис. 11), для максимизации собственной анизотропии иона Dy^{3+} , характеризующегося сплюснутой конфигурацией электронной плотности. Легитимность выводов работы [6], в свою очередь, подтверждается известными экспериментальными исследованиями комплексов диспрозия(III) с рекордными характеристиками SMM [7].

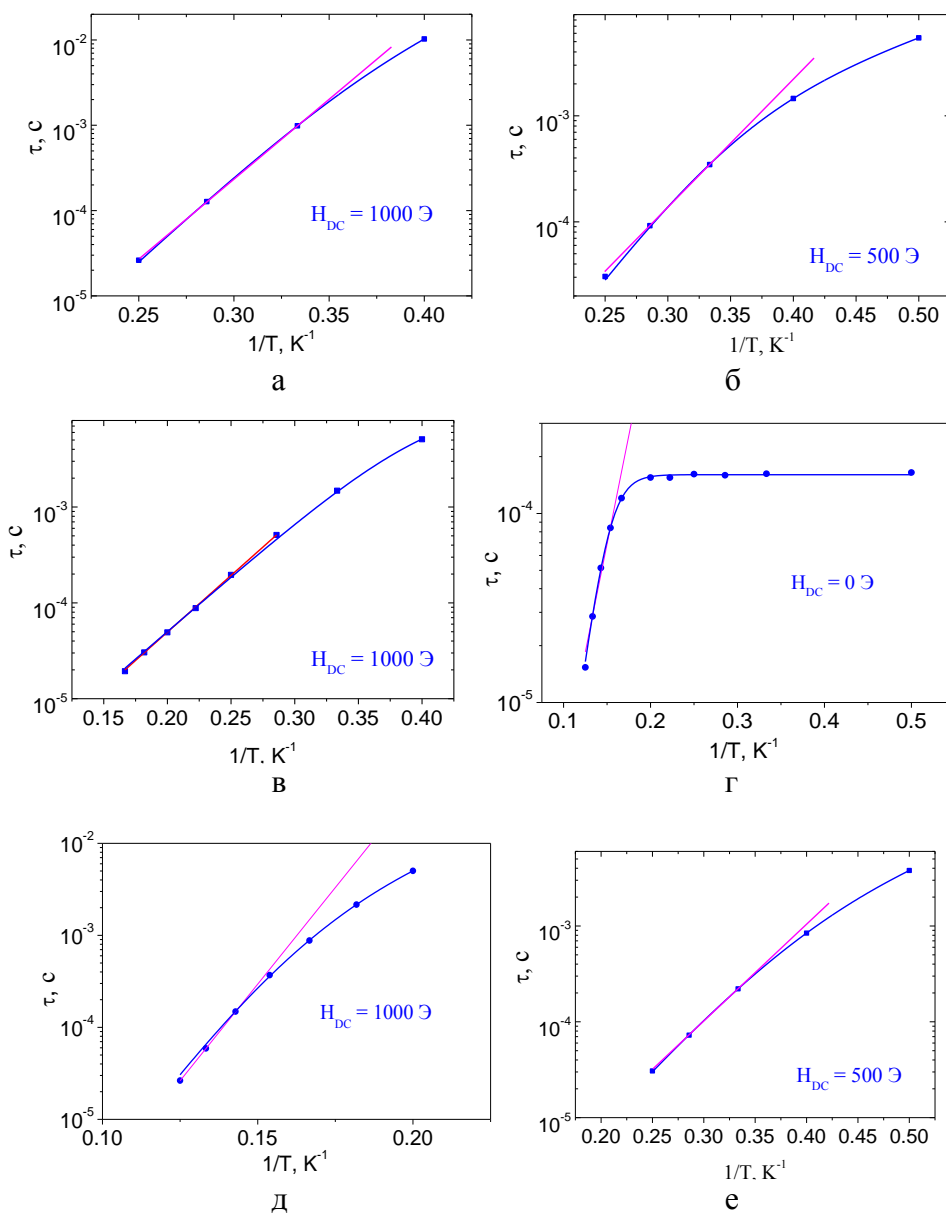


Рис. 10. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для **1** (а), **2** (б), **3** (в), **4** (г,д) и **5** (е). Розовые линии – аппроксимация уравнением 3. Аррениуса (механизм Орбаха). Синие линия – аппроксимация суммами механизмов релаксации (см. табл. 2).

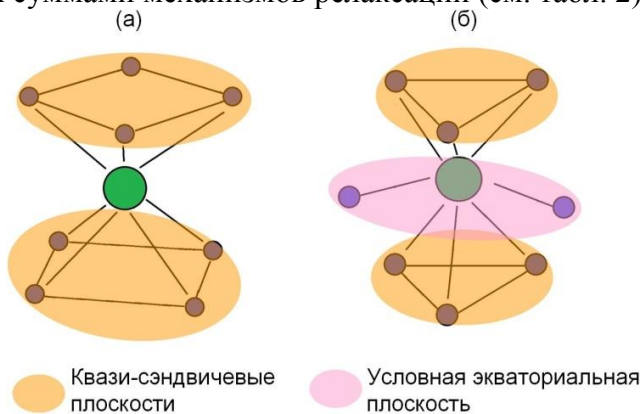


Рис. 11. Геометрическое представление квадратно-антипризматических (а) и двухшапочно-тригонально-призматических (б) комплексов лантанидов в рамках модели Райнхарта-Лонга [6].

2) Введение в структуру родственных по составу КС жестких би- и полидентатных лигандов типа bpy и phen (при сохраняющейся гетерогенности КО) в общем случае приводит к снижению $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, т.е. к ухудшению свойств SMM. Этот вывод подтверждается данными для молекулярных комплексов **1-3**.

3) Увеличение гомогенности КО может приводить к улучшению свойств SMMs при условии оптимального взаимного расположения донорных центров лигандов. Так, **4** с более гомогенным КО центрального атома ($4N(NCS^-)$ и $4N(bpy)$) по сравнению с **2** ($3N(NCS^-)$, $4N(bpy)$ и $O(H_2O)$), характеризуется также большей величиной $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$. Вместе с тем, в случае **3** и **5** величины $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ практически аналогичны. Учитывая подобие составов **4** и **5**, можно предположить, что это различие обусловлено взаимным расположением неэквивалентных донорных центров. Так, в КО **5** металлоцентры $4N(NCS^-)$ можно отделить от и $4N(phen)$ воображаемой плоскостью, проведенной через атом Dy, тогда как в КО **4** такая плоскость будет всегда разделять два набора $2N(NCS^-)+2N(phen)$. Таким образом, КО в **5**, хоть и содержит предпочтительные «псевдо-сэндвичевые плоскости [6], не способствует увеличению анизотропии Dy^{3+} по сравнению с **3** в силу обособленного/дискретного пространственного расположения неэквивалентных донорных центров. Это приводит к неравномерному распределению электронной плотности по сравнению с предпочтительным для КС диспрозия(III) гомолептическим «сэндвичевым» КО.

4.2. Синтез и структура пиазин-2-карбоксилатов–ацетилацетонатов Dy и Yb (6-9)

Изоструктурные комплексы $[Ln(PyrcOO)(acac)_2(H_2O)]$ ($Ln = Dy$ (**6**), Yb (**7**)) были получены по реакциям в растворе между стехиометрическими количествами соответствующих гидратированных *трис*-ацетилацетонатов (пентан-2,4-дионатов) лантанидов, $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$, и пиазин-2-карбоновой кислоты, $PyrcOOH$. Стоит отметить, что контролируемое, ступенчатое замещение $acac^-$ на $PyrcOO^-$ возможно за счет значительной разницы в кислотности между $PyrcOOH$ и $Hacac$ ($K_a(H_{acac}) \approx 1.5 \cdot 10^{-9}$ [8], $K_a(PyrcOOH) \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ [9]) в сочетании со стабильностью циклов $\{LnOCCCO\}$ в структурах $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$. Последующая замена молекул H_2O на бидентатный феноантролин (без выделения и характеристики **6** и **7**) позволила получить комплексы $[Ln(acac)_2(PyrcOO)(phen)]$ ($Ln = Dy$ (**8**), Yb (**9**)).

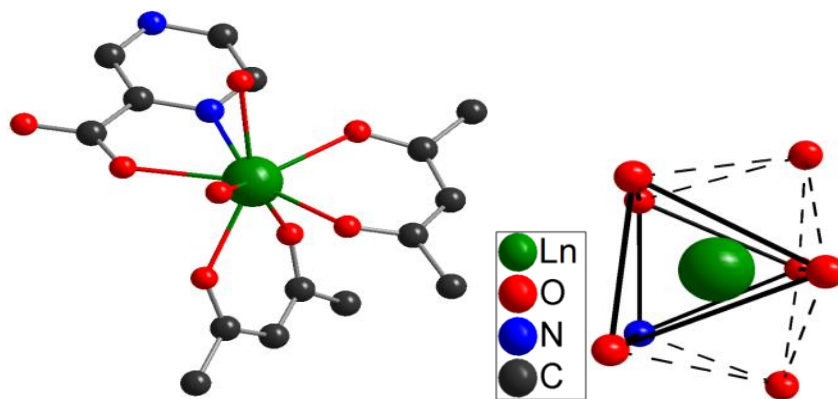


Рис. 12. Молекулярная структура **6** (а) и координационное окружение атома Dy в **6**.

Комплексы **6**, **7** и **8**, **9** являются представителями изоморфных серий молекулярных комплексов $[Ln(acac)_2(PyrcOO)(H_2O)_2]$ и $[Ln(acac)_2(PyrcOO)(phen)]$, соответственно ($Ln = Eu$ – Yb , Y). Атом Ln в **6** и **7** (Рис. 12а) координирует четыре атома $O(acac^-)$, два атома $O(H_2O)$, атом $O(PyrcOO^-)$ и атом $N(PyrcOO^-)$. Таким образом, КЧ атома Dy равно 8, координационный узел – $\{LnO_7N\}$. КП металлоцентра наиболее близок к двухшапочной тригональной призме, роль «шапок» выполняют один из $O(H_2O)$ и $O(acac^-)$ (Рис. 12б). В структурах **8** и **9**

(координационный узел LnO_5N_3), замена атомов $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ на атомы $\text{N}(\text{phen})$ приводит к изменению геометрии КП на квадратно-антипризматическую (Рис. 13).

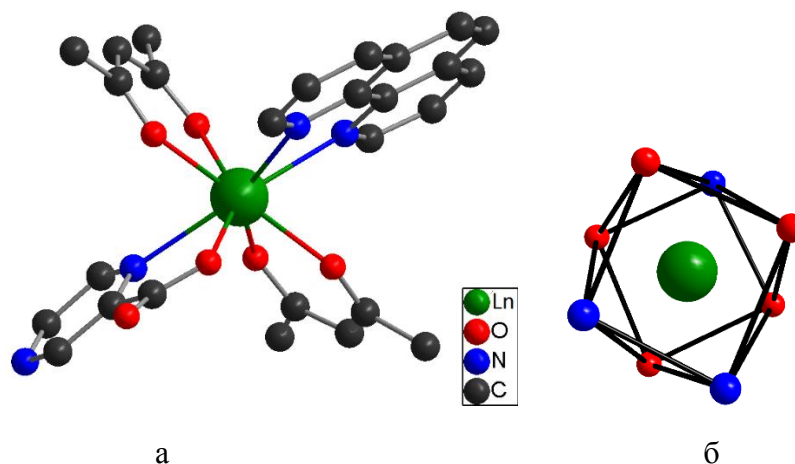


Рис.13. Общее строение **8** и **9** (а) и координационное окружение Ln в **8** и **9** (б).

Стоит отметить, что кратчайшие расстояния $\text{Ln} \dots \text{Ln}$ в структурах **6-9** достаточно велики ($>7 \text{ \AA}$). Это позволяет пренебречь вкладом соответствующих взаимодействий при дальнейшем обсуждении магнитного поведения этих КС.

Магнитное поведение пиразин-2-карбоксилатов–ацетилацетонатов Dy и Yb (**6-9**)

Магнитное поведение комплексов **6-9** в постоянном магнитном поле $H_{DC} = 5 \text{ кЭ}$ исследовали в интервале температур 2-300 К; результаты представлены на рисунке 14. Формы полученных зависимостей типичны для комплексов соответствующих Ln^{3+} , а значения χT при комнатной температуре близки к теоретическим для изолированных ионов Ln^{3+} (табл. 3). Низкотемпературное уменьшение χT может быть связано с падением заселенности уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем, с возможным наличием слабых антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий между ионами Ln^{3+} и/или с влиянием эффекта Зеемана (насыщения) под действием внешнего магнитного поля. Таким образом, магнитное поведение комплексов **6-9** в постоянном магнитном поле определяется практически исключительно природой Ln^{3+} .

Таблица 3. Магнитное поведение комплексов **6-9** в постоянном магнитном поле.

| Комплекс | χT (300 К), $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ | χT (теор), $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ [10] | χT (2 К), $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{К}$ |
|--|--|--|--|
| $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6) | 14.14 | 14.17 | 8.42 |
| $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ (8) | 15.10 | | 8.56 |
| $[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7) | 2.43 | 2.57 | 1.36 |
| $[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ (9) | 2.02 | | 1.23 |

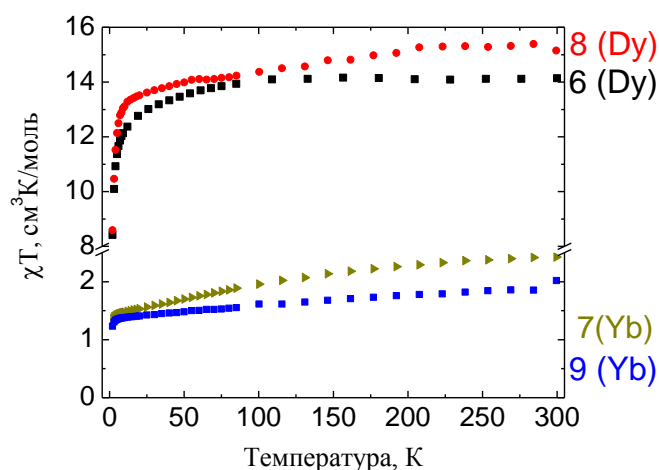


Рис.14. Температурные зависимости χ'' для **6-9** при $H_{DC} = 5$ кЭ.

Измерение *ac*-восприимчивости **6-9** проводили в отсутствие внешнего магнитного поля, а также в постоянных магнитных полях варьируемой напряженности H_{DC} . В отсутствие поля ($H_{DC} = 0$ Э), ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости, χ'' и ее значимый рост наблюдались для **6** и **8**. В случае **6**, отсутствие четко выраженных максимумов не позволило определить важнейшие характеристики SMM – $\Delta E_{eff}/k_B$ и τ_0 . Для **8** аппроксимация изотерм $\chi''(\nu)$ моделью Дебая позволила получить зависимость $\tau(1/T)$ (рис. 15г), а также определить величины $\Delta E_{eff}/k_B$ и τ_0 (табл. 4).

Для **6-9** были определены величины напряженности оптимальных магнитных полей, приложение которых приводит к подавлению вклада КТН и максимальному замедлению релаксации намагниченности. Зависимости $\tau(1/T)$, полученные аппроксимацией соответствующих изотерм $\chi''(\nu)$ моделью Дебая, представлены на рис. 15а-в,д. Величины $\Delta E_{eff}/k_B$ и τ_0 , определенные на основании аппроксимации этих зависимостей с учетом нескольких возможных механизмов релаксации намагниченности, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристики магнитной релаксации комплексов **6-9**.

| Комплекс | Темп. интервал, К | Механизмы | $\Delta E_{eff}/k_B$, К (H_{DC} , Э) | τ_0 , с |
|----------|-------------------|--------------------|--|----------------------|
| 6 | 3-10 | Прямой+Орбах | 77 (1500) | $8.5 \cdot 10^{-10}$ |
| 7 | 3-8 | Прямой+Раман+Орбах | 54 (2000) | $7.4 \cdot 10^{-8}$ |
| 8 | 6.5-22 | КТН+Раман+Орбах | 149 (0) | $1.8 \cdot 10^{-8}$ |
| | | Раман+Орбах | 184 (1000) | $3.2 \cdot 10^{-9}$ |
| 9 | 2-9 | Прямой+Раман+Орбах | 45 (1000) | $8.5 \cdot 10^{-8}$ |

Таким образом, комплексы **6-9** проявляют свойства SMM при приложении постоянных магнитных полей (свойства field-induced SMMs), а для **8** заметное замедление релаксации намагниченности имеет место даже в отсутствие приложенного поля. Сопоставление полученных величин с известными для карбоксилатных КС лантанидов позволяет заключить, что величины $\Delta E_{eff}/k_B$ комплекса **8** (в нулевом и в оптимальном постоянных магнитных полях) входят в число рекордных для карбоксилатов/карбоксилатов- β -дикетонатов лантанидов с анионами карбоновых кислот [11]. Кроме того, величины $\Delta E_{eff}/k_B$ для Yb-содержащих комплексов являются достаточно большими для SMM на основе катионов этого лантанида [12]. Таким образом, **7** и **9** являются новыми представителями моноядерных SMMs на основе Yb³⁺, до сих пор остающихся крайне немногочисленной, слабо и фрагментарно исследованной группой КС.

Подобно **1-5**, при анализе взаимосвязи SMM характеристик с особенностями строения **6-9** можно сделать допущение об определяющем влиянии на свойства SMM этих КС

особенностей конфигурации КО центральных атомов. Легитимность этого допущения обусловлена значительными (7-9 Å) расстояниями между металлоцентрами в структурах **6-9**, что позволяет пренебречь вкладом магнитных взаимодействий Ln-Ln.

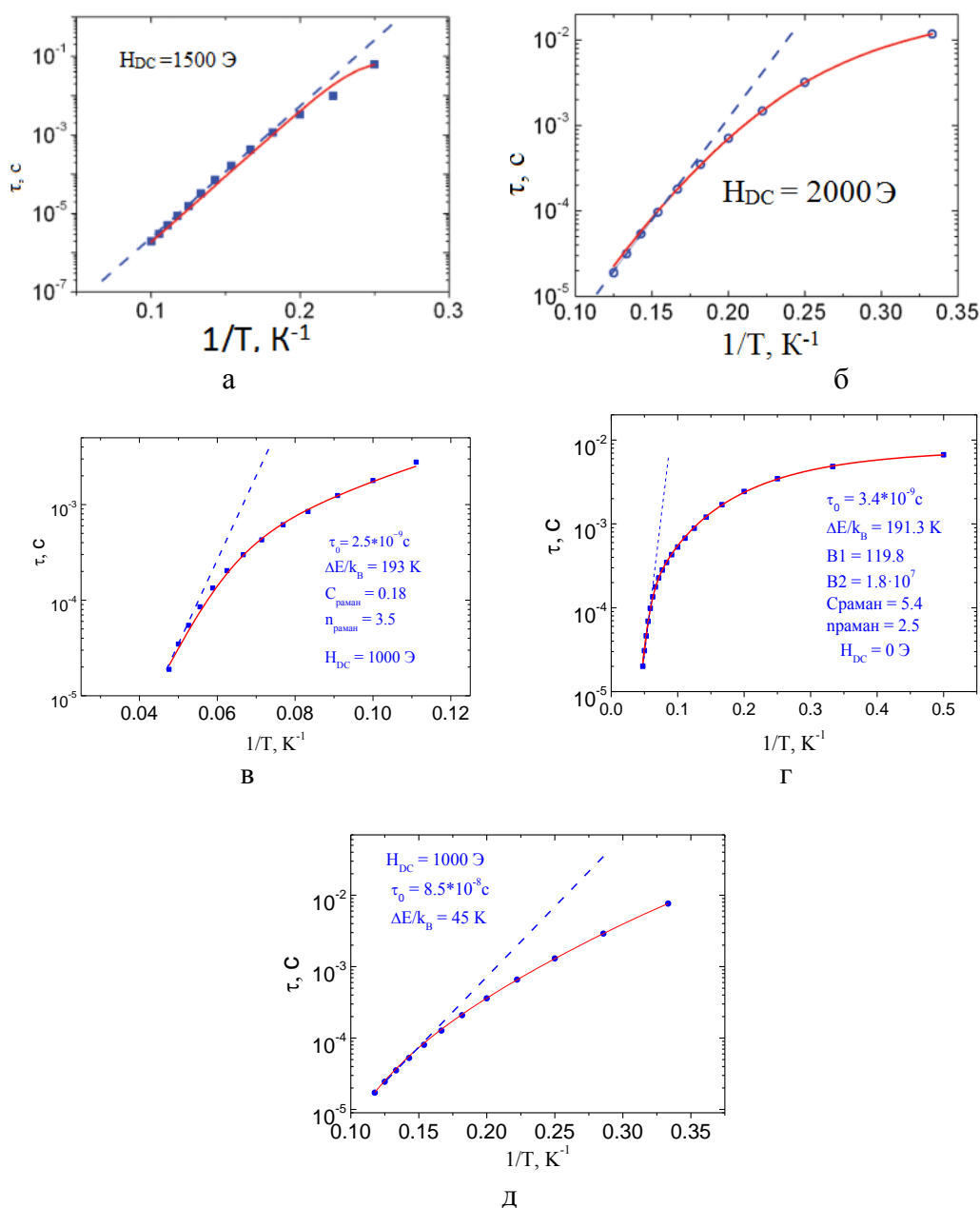


Рис. 15. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для комплексов **6** (а), **7** (б), **8** (в,г) и **9** (д). Пунктирная линия – аппроксимация уравнением 3. Аррениуса (механизм Орбаха), красные линии – аппроксимация суммами механизмов релаксации (см. табл. 4).

В целом, изменение характеристик SMM – а именно, величин $\Delta E_{eff}/k_B$ – в парах Dy- и Yb-содержащих комплексов (**6,8** и **7,9**) – подтверждает закономерности, установленными в [6]:

1) Увеличение $\Delta E_{eff}/k_B$ для **8** (по сравнению с **6**), а также проявление **8** релаксации намагниченности даже в отсутствии внешнего магнитного поля объясняются квадратно-антипризматической геометрией КО, содержащей «псевдо-сэндвичевые» плоскости и потому более оптимальной для увеличения собственной электронной анизотропии Dy³⁺, характеризующегося сплюснутой конфигурацией электронной плотности. Важную роль играет также бóльшая гомогенность КО центрального атома (и, как следствие, бóльшая однородность поля лигандов) в **8**. Можно утверждать, что гомогенность КО увеличивается при

замене двух O(H₂O), являющихся донорными центрами за счет наличия неподеленных электронных пар, на два N(phen), также имеющих неподеленные пары и близких по природе к изначально присутствующим в структуре комплексов N(PyrcOO-).

2) Уменьшение $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ у **9** по сравнению с **7** связано с исчезновением в квадратно-антипризматическом КО Yb³⁺ условной экваториальной плоскости (рис. 11б), способствующей увеличению собственной электронной анизотропии Yb³⁺, обладающего вытянутой конфигурацией электронной плотности – а именно, с исчезновением «шапочных» атомов при превращении двухшапочно-тригонально-призматического КО (**7**) в квадратно-антипризматическое (**9**). Кроме того, возможным фактором, приводящим к уменьшению величины $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ у **9**, является большая гомолептичность КО Yb³⁺. Ранее на основании анализа данных по гомометаллическим иттербиевым SMM [13] было сделано предположение о негативном влиянии на свойства SMM таких систем гомолептического КО вне зависимости от его геометрии. Однако чрезвычайная малочисленность исследований как SMM гомолептических комплексов Yb³⁺ требует дальнейшей проверки этого предположения.

4.3. Синтез и структура гетерометаллических комплексов Dy и Yb с катионами Ni(II) и Zn(II) (10-17)

Новые комплексы с общей формулой [M(Q)₃][Ln(NO₃)₅]·ySolv (M = Ni, Zn; Q = bpy и phen; Solv = растворители, точный состав приведен в таблице 5) были получены в результате взаимодействия нитратов Ni и Yb с классическими бидентатными N-донорными лигандами bpy и phen в метанольных растворах. Интересно, что если из растворов, содержащих bpy, кристаллизуется практически однофазные комплексы **10**, **12**, **14**, **16**, то первичный продукт синтеза в phen-содержащих системах – смесь [M(phen)₃][Ln(NO₃)₅] и [M(phen)₃][Ln(NO₃)₅]·ySolv, и для получения однофазных **11**, **13**, **15** и **17** требовалось изотермическое выдерживание при повышенных температурах. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для ионных нитратных комплексов Sm-Co. В комплексных катионах M²⁺ находится в характерном октаэдрическом окружении тремя бидентатными хелатными лигандами Q; Ln³⁺ в комплексных анионах координирован десятью атомами O хелатных NO₃⁻ анионов, его КП – тетрадекаэдр (рис. 16).

Таблица 5. Список полученных в работе нитратов Dy³⁺ и Yb³⁺ с Ni²⁺ и Zn²⁺.

| № соединения | Химическая формула |
|--------------|--|
| 10 | [Ni(bpy) ₃][Yb(NO ₃) ₅]·0.58MeOH |
| 11 | [Ni(phen) ₃][Yb(NO ₃) ₅] |
| 12 | [Ni(bpy) ₃][Dy(NO ₃) ₅]·MeOH |
| 13 | [Ni(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅]·0.5MeOH |
| 14 | [Zn(bpy) ₃][Yb(NO ₃) ₅]·0.43MeOH |
| 15 | [Zn(phen) ₃][Yb(NO ₃) ₅] |
| 16 | [Zn(bpy) ₃][Dy(NO ₃) ₅] |
| 17 | [Zn(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅] |

Стоит отметить, что результаты структурного поиска (CSD, версия 5.42, май 2021) свидетельствуют об отсутствии структурных данных по десятикоординационным КС Yb³⁺ с гомолептическим КО. Это позволяет заключить, что **10**, **11**, **14** и **15** являются первыми известными представителями таких КС. Кроме того, островное строение **10-17** достаточно нетипично для гетерометаллических КС M-Ln, подавляющее большинство которых образовано олиго- и полиядерным M-Ln металлоостовом.

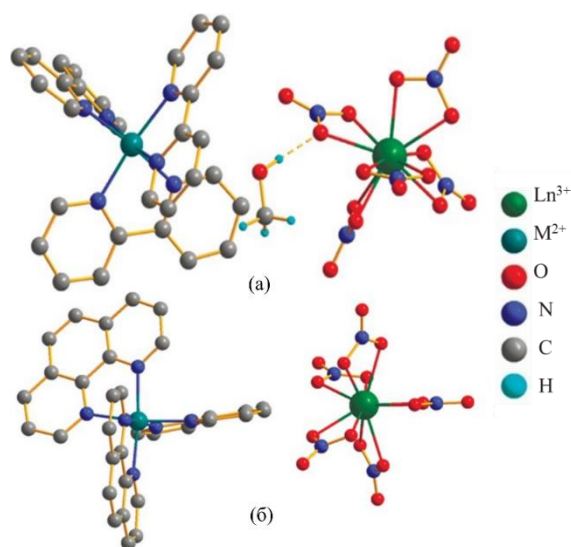


Рис. 16. Молекулярная структура комплексов **10**, **12**, **14**, **16(a)** и **11**, **13**, **15**, **17(b)**.

Магнитное поведение **10-17**

Магнитное поведение однофазных комплексов **10-17** исследовали в постоянном магнитном поле $H_{DC} = 5$ кЭ в интервале температур 2-300 К; результаты представлены на рисунке 17. Вид полученных температурных зависимостей χT определяется вкладом как Ln^{3+} , так и M^{2+} . Значения χT при комнатной температуре (300 К) близки к сумме теоретических для невзаимодействующих ионов Ln^{3+} и M^{2+} [14] (табл. 6). При понижении температуры значения χT монотонно уменьшаются до 20 К, затем происходит более резкое уменьшение до минимальных величин при $T = 2$ К. Такое поведение обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и термическим падением заселенности штарковских подуровней Ln^{3+} , расщеплением уровней m_J в нулевом поле в результате влияния эффекта поля лигандов и/или эффектом Зеемана (насыщения). Вклад межмолекулярных взаимодействий $Ln^{3+}-Ln^{3+}$, влияние которых отмечается для известных гетерометаллических комплексов $Ln^{3+}-M^{2+}$, можно считать пренебрежимо малым в силу особенностей строения **10-17** – их островной структурой с большими расстояниями между металлоцентрами (табл. 7).

С целью установления наличия у комплексов свойств SMM, а именно уменьшения скорости релаксации намагниченности, было изучено магнитное поведение комплексов **10-17** в *ac*-режиме (в переменных магнитных полях). Для всех комплексов на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости, полученных в нулевом магнитном поле, не наблюдается значимых сигналов, что свидетельствует об отсутствии медленной магнитной релаксации.

Приложение постоянных магнитных полей различной напряженности позволило наблюдать ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости для **10-12**. Однако отсутствие на зависимостях $\chi''(\nu)$ выраженных максимумов в пределах рабочего диапазона используемого оборудования (10–10000 Гц) не позволяет определить количественные характеристики релаксации намагниченности для комплексов **10-12**. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении достаточно большой скорости магнитной релаксации, даже при уменьшении вклада механизма КТН в релаксацию намагниченности **10-12** во всем диапазоне приложенных постоянных полей. Магнитное поведение гетерометаллических систем Ni-Yb до сих пор остается сравнительно слабоизученным [15,16]. Кроме того, практически все известные исследования касаются систем с единым металлоостовом, т.е. с металлоцентрами, соединенными различными мостиковыми лигандами и находящимися на небольшом расстоянии (3–4 Å) друг от друга. Поэтому значительное влияние на магнитное поведение таких систем оказывают обменные и/или диполь-дипольные магнитные взаимодействия. В структурах **10-12** расстояния

$M^{2+} \dots Ln^{3+}$ составляют около 6.9 \AA (табл. 7). На основании полученных результатов можно заключить, что межйонные $M^{2+}-Ln^{3+}$ магнитные взаимодействия могут влиять на динамику релаксационных процессов даже на таком расстоянии.

В оптимальном внешнем поле для комплексов **13-17** наблюдались отличные от нуля значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ'') с отчетливыми максимумами (рис. 18). Аппроксимация зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ комплексов с использованием обобщенной модели Дебая, позволила определить время релаксации $\tau = 1/2\pi\nu_{\max}$. Зависимость $\ln\tau(1/T)$ комплекса **13** представляет собой два псевдолинейных участка: высокотемпературный (3 – 5 К) и температурнонезависимый (рис. 19). Из хода зависимости $\ln\tau(1/T)$ комплекса **13** видно, что при температурах ниже 3 К квантовое туннелирование намагниченности является ограничивающим фактором для времени релаксации. При температурах выше области квантового режима, термическое влияние на релаксационный процесс становится существенным и релаксационный процесс следует по пути термической активации. Большой вклад квантового туннелирования в динамику магнитной релаксации **13**, вероятно, обуславливается наличием диполь-дипольных внутримолекулярных взаимодействий (рис. 18а).

Таблица 6. Значения χT и $\mu_{\text{эфф}}$ для гетерометаллических комплексов 10-17 в постоянном поле 5000 Э.

| комплекс | χT (300 К) | χT (теор.) | χT (2 К) | $\mu_{\text{эфф}}$ (теор) | $\mu_{\text{эфф}}$ (300 К) |
|-----------|--------------------------------------|------------------|----------------|---------------------------|----------------------------|
| | см ³ моль ⁻¹ К | | | μв | |
| 10 | 3.5 | 3.58 | 2.2 | 5.3 | 5.3 |
| 11 | 3.54 | 3.58 | 2.4 | 5.3 | 5.3 |
| 12 | 14.9 | 14.97 | 6.9 | 10.9 | 10.9 |
| 13 | 15.0 | 14.97 | 5.9 | 10.9 | 10.9 |
| 14 | 2.6 | 2.56 | 1.3 | 4.5 | 4.6 |
| 15 | 2.26 | 2.57 | 1.2 | 4.5 | 4.2 |
| 16 | 14.2 | 13.96 | 6.1 | 10.5 | 10.6 |
| 17 | 14.3 | 13.96 | 6.9 | 10.5 | 10.6 |

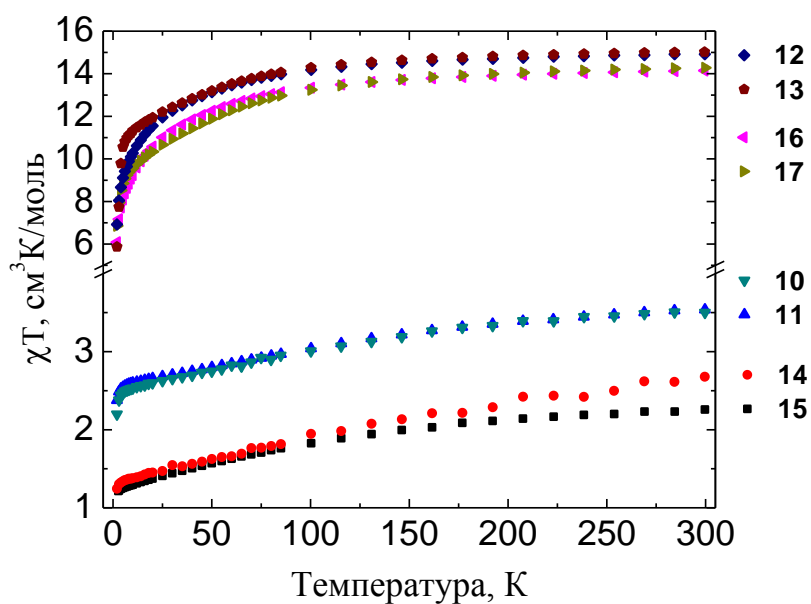
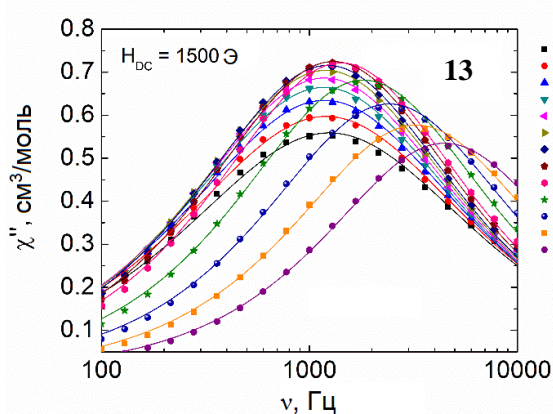


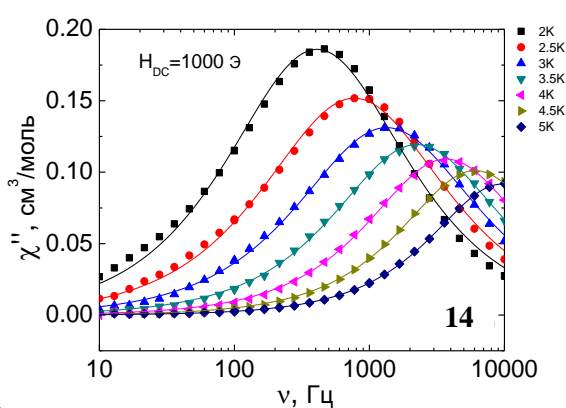
Рис. 17. Температурные зависимости χT для комплексов **10-17** в магнитном поле 5000 Э.

Таблица 7. Кратчайшие расстояния между металлоцентрами в структурах 10-17.

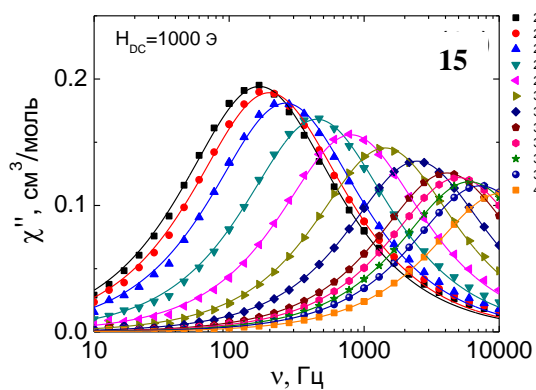
| Комплекс | $\text{Ln}^{3+} \dots \text{Ln}^{3+}$, Å | $\text{M}^{2+} \dots \text{M}^{2+}$, Å | $\text{Ln}^{3+} \dots \text{M}^{2+}$, Å |
|----------|---|---|--|
| 10 | 8.94 | 8.74 | 7.02 |
| 11 | 9.48 | 9.57 | 6.89 |
| 12 | 8.95 | 8.76 | 7.04 |
| 13 | 9.57 | 9.26 | 7.02 |
| 14 | 8.98 | 8.86 | 7.0 |
| 15 | 9.45 | 9.58 | 6.90 |
| 16 | 8.95 | 9.07 | 6.87 |
| 17 | 9.49 | 9.60 | 6.93 |



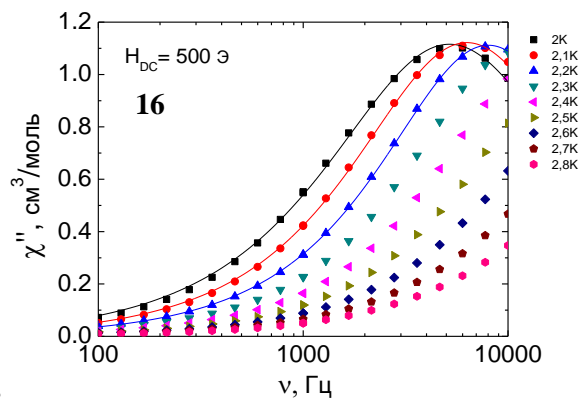
а



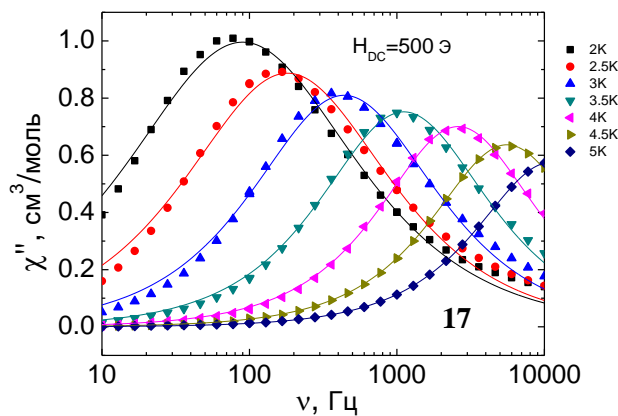
б



в



г



д

Рис. 18. Частотные зависимости мнимой χ'' компонент ас-восприимчивости комплексов 13 (а), 14 (б), 15 (в), 16 (г) и 17 (д) во внешнем магнитном поле. Сплошные линии – аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая.

С использованием уравнения Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/k_B T)$ были определены предэкспоненциальный множитель и величина энергетического барьера перематничивания аппроксимацией высокотемпературного линейного в полулогарифмических координатах участка зависимости $\tau(1/T)$: $\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 12$ К для **13**, $\tau_0 = 2.6 \cdot 10^{-8}$ (рис. 19) и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 25.5$ К для **15**, $\tau_0 = 4.1 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 18.5$ К для **14**; $\tau_0 = 2.9 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 9.4$ К для **16** и $\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 24.5$ К для **17** (рис. 20).

Так как зависимости $\ln\tau(1/T)$ соединений **13-17** отклоняются от линейного хода, то в рамках анализа температурных и полевых зависимостей времени релаксации проведены аппроксимации математическими моделями, соответствующих различным механизмам релаксации. В результате аппроксимации указанных зависимостей суммой орбаховского и рамановского механизмов были получены значения параметров релаксационных процессов, приведенные в таблице 8. Время релаксации τ для всех комплексов заметно отличается от значений $10^{-10} - 10^{-12}$ с, которые следовало бы ожидать в случае фононной релаксации (механизм Орбаха). Следовательно, чтобы учесть другие механизмы релаксации и определить их параметры, зависимости $\tau = f(1/T)$ были аппроксимированы с учетом рамановского механизма и КТН. Полученные в результате наилучшей аппроксимации параметры приведены в табл. 9.

Аппроксимировать зависимости $\tau(1/T)$ для комплексов **14** и **15** только механизмом Рамана не удалось.

Таблица 8. Результаты расчета параметров релаксации намагниченности комплексов **13-17** с помощью механизмов Орбаха и Рамана.

| Комплекс | Механизм | | | | R ² |
|-----------|---------------------------------|---|---|--------------------|----------------|
| | Орбаха | | Рамана | | |
| | $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К | τ_0 , с | $\frac{C_{\text{раман}}}{n_{\text{Раман}}}$, К ⁻¹ | $n_{\text{Раман}}$ | |
| 13 | 17.8±0.7 | $1.3 \cdot 10^{-6} \pm 1.3 \cdot 10^{-6}$ | см. Рис. 19 | | 0.99657 |
| 14 | 31±1 | $7.7 \cdot 10^{-8} \pm 1.5 \cdot 10^{-8}$ | 369.5±3.5 | 5 ± 0.1 | 0.99999 |
| 15 | 25.6 ± 0.2 | $3 \cdot 10^{-8} \pm 2.0 \cdot 10^{-9}$ | 197.5 ± 7 | 2.3 ± 0.1 | 0.99999 |
| 16 | 9.4±0.9 | $2.9 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-8}$ | - | - | 0.9844 |
| 17 | 27.9±0.4 | $6.8 \cdot 10^{-8} \pm 8.1 \cdot 10^{-9}$ | 108.7±3.4 | 2.3±0.1 | 1 |

Структуры цинксодержащих соединений **14-17** образованы дискретными мооядерными комплексами, расстояния между ближайшими магнитными ионами значительны, в структуре присутствует катионная частица, образованная ионом диамагнитного металла (цинка). Это позволяет сделать допущение об определяющем влиянии на динамику магнитного поведения **14-17** конфигурации КО изолированных Dy³⁺ и Yb³⁺. Подобно **1-9**, значительная удаленность соседних металлоцентров в структурах **10-17** (таблица 7) позволяет сделать допущение об определяющем влиянии на свойства SMM этих КС особенностей конфигурации КО Ln³⁺, полностью пренебрегая влиянием взаимодействий Ln-Ln.

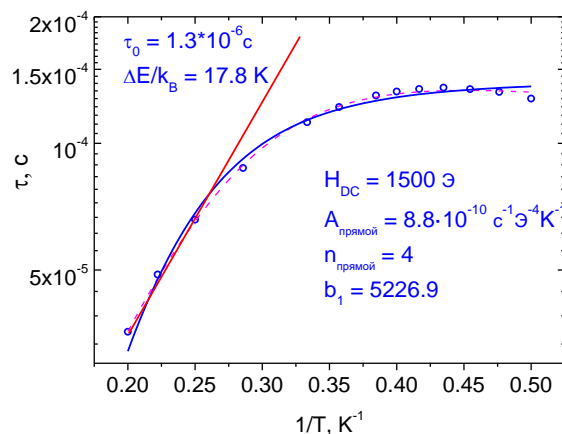
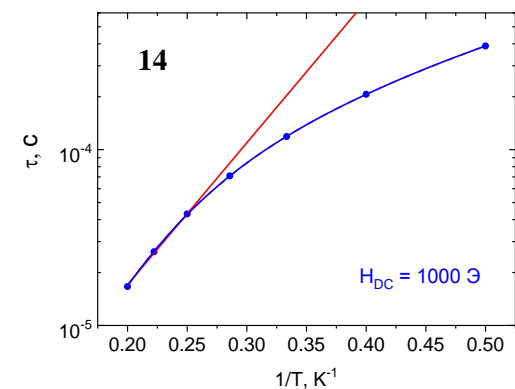
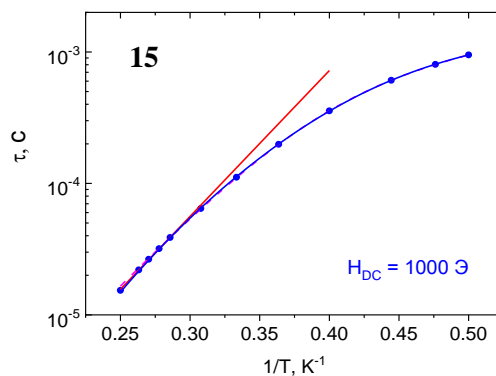


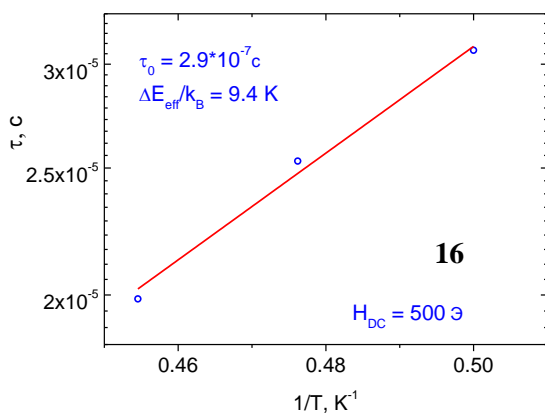
Рис. 19. Зависимость времени релаксации от обратной температуры комплекса **13** в оптимальном магнитном поле. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части уравнением 3. Аррениуса, фиолетовый пунктир – сумма КТН, прямого и орбаховского процесса, синяя линия – сумма процесса Рамана и КТН.



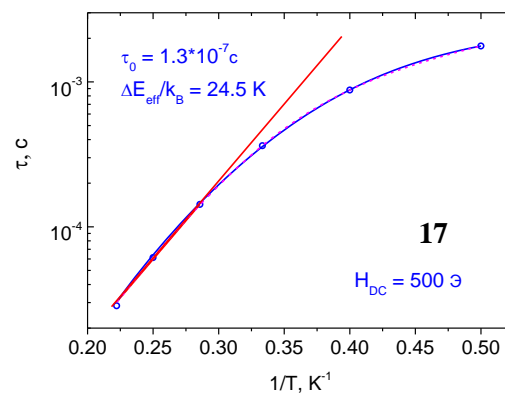
а



б



в



г

Рис. 20. Зависимость времени релаксации от обратной температуры комплекса **14** (а), **15** (б), **16** (в), **17** (г) в оптимальном магнитном поле. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части уравнением 3. Аррениуса, фиолетовый пунктир – сумма рамановского и орбаховского процесса, синяя линия – сумма процесса КТН и рамановского процесса (а). Значения оптимальных полей приведены на графиках.

Таблица 9. Результаты расчета параметров релаксации намагниченности комплексов **13-17** с помощью механизмов Рамана и КТН.

| Комплекс | Механизм | | | R ² |
|-----------|---|--------------------|-----------------|----------------|
| | Рамана | | КТН, direct | |
| | $S_{\text{Раман}}, K^{-n_{\text{Раман}}} \text{с}^{-1}$ | $n_{\text{Раман}}$ | с^{-1} | |
| 13 | 5.52±4.15 | 5.2±0,5 | 7117.8±182.4 | 0.98557 |
| 14 | 96.5±2.3 | 4 | 1070.8±46.5 | 0.99948 |
| 15 | 2.9±0.1 | 7.25±0.03 | 617±5 | 1 |
| 17 | 2.1±0.2 | 6.4±0.1 | 385.7±5.7 | 0.99996 |

В [6] на основании теоретического анализа определены геометрии КО, наиболее оптимальные для максимизации магнитной анизотропии, а, следовательно, и свойств SMM/SIM, для ионов Ln³⁺. Согласно этой модели, наиболее оптимальным для максимизации магнитной анизотропии Yb³⁺, обладающего вытянутой конфигурацией электронной плотности, является координационное окружение с экваториальной симметрией электронной плотности, т.е. с донорными центрами лигандов, образующими условно-экваториальную плоскость (рис. 11б). Это заключение подтверждается известными данными по гомометаллическим иттербиевым SMM. Так, наибольшим известным энергетическим барьером перемагничивания 187 К (вычислен по результатам теоретических расчетов *ab initio*) характеризуется девяти-координационный комплекс [N(C₂H₅)₄]₃[Yb(Dipic)₃]·nH₂O (Dipic = дианион пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты) с трехшапочно-тригональнопризматическим КО Yb³⁺ [17], в котором “шапочные” донорные центры формируют слабоискаженную условно-экваториальную плоскость.

С точки зрения модели, предложенной в [6], отсутствие выраженных свойств SMM у **10** и **11** связано с:

1) наличием в КО Yb³⁺, аксиальных лигандов (Рис. 16а, 16в), что препятствует усилению собственной электронной анизотропии Yb³⁺, обладающего вытянутой конфигурацией электронной плотности (Рис. 21а,б).

2) сильной искаженностью условно-экваториальной плоскости – предпочтительного элемента симметрии для увеличения анизотропии Yb³⁺, обладающего вытянутой конфигурацией электронной плотности – по сравнению с идеальным тетрадекаэдрическим КО (Рис. 21в).

Третьим возможным фактором, влияющим на характер релаксации остаточной намагниченности в **10** и **11**, является гомолептический характер КО Yb³⁺. Так, ранее на основании анализа литературных данных по гомометаллическим иттербиевым SMM [18] было сделано предположение о негативном влиянии на свойства SMM таких систем гомолептического КО вне зависимости от его геометрии. Это предположение дополнительно подтверждается результатами исследования релаксации намагниченности для комплексов **7** и **9** (см. выше). Однако, поскольку число исследований динамики магнитного поведения гомолептических комплексов Yb³⁺ до сих пор остается чрезвычайно малым, это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

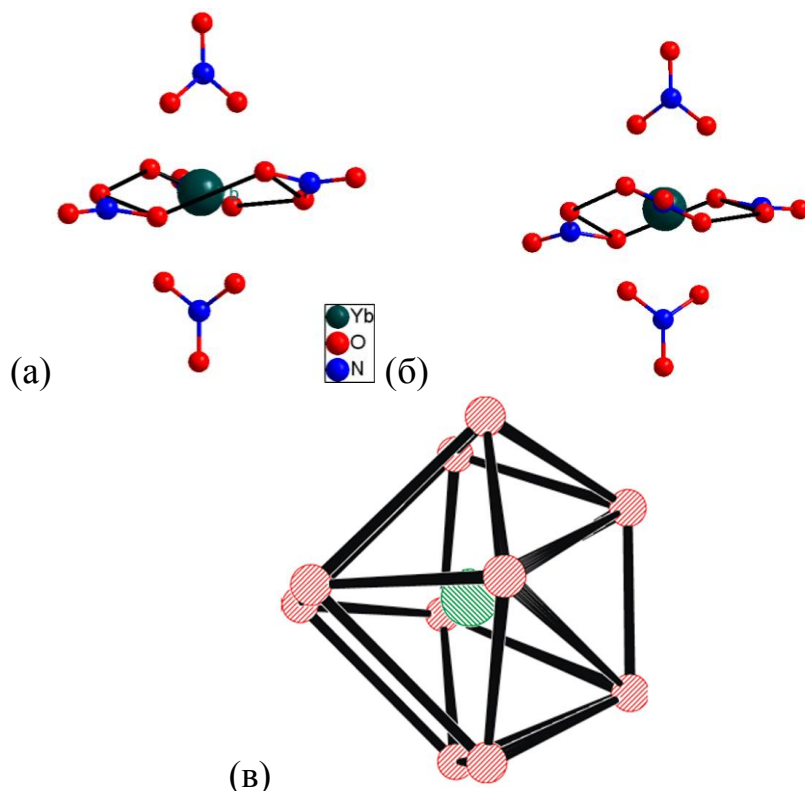


Рис. 21. Искажение условно-экваториальной плоскости координационного окружения Yb в структурах **10, 12, 14, 16** (а) и **11, 13, 15, 17** (б) по сравнению с идеальным тетрадекаэдром (в). Для наглядности экваториальные донорные центры соединены линией. Для разупорядоченных NO_3^- показано по одной позиции.

Таким образом, измерения *ac*-восприимчивости показали, что комплексы **13-17** с никелем и цинком обладают свойствами SMM в приложенном внешнем магнитном поле. Все исследованные комплексы изоструктурны, имеют координационное число 10 для иттербия, 6 для иона металла, поэтому различие в релаксационных процессах может объясняться только различием магнитного взаимодействия ионов цинка и никеля с ионом лантанида, а также негативным влиянием магнитных взаимодействий на магнитную релаксацию.

5. Основные результаты и выводы

1. Показано влияние совокупности факторов (геометрия полиэдра, природа донорных атомов, электростатические эффекты) в серии синтезированных новых моноядерных тиоцианатных комплексов Dy с координационным числом 8 (нейтральные $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ионные $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, и $[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$) на анизотропию 4f-электронной плотности иона Dy^{3+} , их магнитное поведение в динамическом режиме и величины энергетического барьера перемагничивания.

2. Получены две серии новых гетеролептических моноядерных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**6**), Yb (**7**) и $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**8**), Yb (**9**)). Установлено, что замена двух координирующих молекул воды (**6,7**) на бидентатную молекулу phen (**8, 9**) сопровождается изменением геометрии координационного окружения Ln^{3+} с двухшапочно-тригонально-призматической на квадратно-антипризматическую. Показано, что для соединений **6-9** наблюдается медленная магнитная релаксация, индуцированная магнитным полем. Обнаружено, что переход от **6** к **8** приводит к возникновению медленной магнитной релаксации в нулевом поле (для **8** $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 149$ К) и увеличению энергетического барьера перемагничивания с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 77$ К (**6**, $H_{\text{DC}} = 1500$ Э) до $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 184$ К (**8**, $H_{\text{DC}} = 1000$ Э). Показано, что значение $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ для комплекса **7** являлось самым высоким на момент публикации. Применение электростатической модели в случае комплекса **6** и сравнение полученных результатов с результатами для известных близких по составу и строению комплексов Dy^{3+} подтвердили ее эффективность при оценке относительных значений $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$. На основании результатов исследования можно заключить, что свойства SMM изученных комплексов определяются совокупностью химических, геометрических и электростатических факторов – природой лигандов, их взаимной ориентацией, геометрией координационного окружения Ln^{3+} , конфигурацией электронной плотности поля лигандов.

3. Получены новые гетерометаллические комплексы $[\text{M}(\text{Q})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot y\text{Solv}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Ni ; $\text{Ln} = \text{Dy}$, Yb ; $\text{Q} = \text{Bpy}$ и Phen ; $\text{Solv} =$ растворитель), образованные моноядерными комплексными ионами. Анионный комплекс $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ является новым представителем крайне малочисленных гомолептических десятикоординационных комплексов Yb^{3+} . Для полученных соединений релаксация намагниченности протекает сравнительно быстро, что может быть обусловлено присутствием в координационном окружении Yb^{3+} апикальных лигандов в сочетании с искаженностью условно-экваториальной плоскости лигандного поля.

Показано, что замещение магнитных ионов Ni^{2+} на диамагнитные ионы Zn^{2+} в этих соединениях приводит к существенному увеличению времени релаксации, что позволяет сделать вывод о влиянии магнитных диполь-дипольных взаимодействий на магнитную релаксацию даже на расстояниях порядка 7 \AA .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. S. P. Petrosyants. Mononuclear Dysprosium Thiocyanate Complexes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Crystal Structures, SIM Behavior, and Solid-Phase Transformations / S. P. Petrosyants, Zh. V. Dobrokhotova, A. B. Plyukhin, N. N. Efimov, A. V. Gavrikov, **P. N. Vasilyev**, V. M. Novotortsev // *Eur. J. Inorg. Chem.*– 2017. Vol. 2017. N. 29. P. 3561–3569.
2. A. V. Gavrikov. Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetonate co-ligands: remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative / A. V. Gavrikov, N. N. Efimov, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Plyukhin, **P. N. Vasilyev**, V. M. Novotortsev, // *Dalt. Trans.*–2017. Vol. 46.N. 35.N. 11806–11816,.
3. **Васильев П.Н.** Синтез, строение и магнитные свойства новых ионных нитратных комплексов Ni-Yb с 2,2'-бипиридиллом и 1,10-фенантролином / Васильев П.Н., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. // Координационная химия – 2022. Т. 48. № 4. с. 248-256.
4. **Васильев П.Н.** Исследование магнитного поведения новых тиоцианатных комплексов диспрозия с 2,2'-бипиридиллом и 1,10-фенантролином / Васильев П.Н., Петросянц С.П.,

- Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Новоторцев В.М.: // VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11–14 апреля, Москва, 2017.
5. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) с переходными металлами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии / Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Доброхотова Ж.В. // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 24–30 сентября, Туапсе, 2017.
6. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) с переходными металлами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии. / Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В. // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». Школа-конференция для молодых ученых «Соединения лантаноидов для органической фотоники и функциональных материалов», 15-16 февраля, г. Москва, 2018.
7. **Васильев П.Н.** Синтез и исследование новых моноядерных ацетилацетонатопиразинкарбоксилатов лантанидов / Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М. // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 10-13 апреля, г. Москва, 2018.
8. **Васильев П.Н.** Синтез и исследование новых молекулярных магнетиков – гетеролептических тиоцианатных комплексов диспрозия / Васильев П.Н., Петросянц С.П., Доброхотова Ж.В., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. Новоторцев В.М. // XV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 30 сентября - 6 октября, г. Туапсе, 2018.
9. **P.N. Vasilyev.** Remarkable SMM properties of pyrazine-2-carboxylic complexes with some rare earth elements / P.N. Vasilyev, A.V Gavrikov, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrohotova, A.V. Pyukhin, V.M. Novotortsev // 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, November 10-13, 2019, Awaji.
10. **Васильев П.Н.** Влияние структурных особенностей на свойства SMM гетерометаллических 3d-4f ионных нитратных комплексов/ Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Уголкова Е.А. // XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 16 сентября - 21 октября, г. Туапсе, 2019
11. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) и Dy(III) с переходными элементами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии / Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Уголкова Е.А. // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 9-12 апреля, г. Москва, 2019.
12. **Васильев П.Н.** Влияние конфигурации координационного окружения на свойства SMM ацетилацетонатных-пиразинкарбоксилатных комплексов лантанидов / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 18 сентября - 23 сентября, г. Туапсе, 2022.

Список цитируемой литературы

1. Dobrokhotova Z. V. et al. New neutral and anionic thiocyanate complexes of Y(III) and Eu(III) with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Synthesis, structures, thermal behavior and photophysical properties // *Inorganica Chim. Acta*. 2017. Vol. 456. P. 76–85.
2. Petrosyants S.P., Pyukhin A.V. Yttrium complexes with N-donor ligands // *Russ. J. Coord. Chem*. 2014. Vol. 40, № 11. P. 825–830.
3. Ghose M. et al. Synthesis, structure and artificial protease activities of two cerium (III) complexes // *J. Lumin. Elsevier*, 2016. Vol. 180. P. 224–233.
4. Jiang S. Da et al. A mononuclear dysprosium complex featuring single-molecule-magnet behavior // *Angew. Chemie - Int. Ed*. 2010. Vol. 49, № 41. P. 7448–7451.
5. Benelli C., Gatteschi D. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals // *Chem. Rev*. 2002. Vol. 102, № 6. P. 2369–2387.
6. Rinehart J., Long J. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-

- molecule magnets // Chem. Sci. 2011. Vol. 2. P. 2078–2085.
7. Goodwin C.A.P. et al. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium // Nature. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 548, № 7668. P. 439–442.
 8. J. W. Bunting, J. P. Kanter R.N. and Z.W. The acidity and tautomerism of (3-dilcetonones in aqueous solution // Can. J. Chem. 1995. № 73. P. 1305–1311.
 9. H. E. Toma, Borges R.H.U. Kinetics and equilibrium studies of iron (II) complexes with pyrazinecarboxylate and 1,10 bipyridyl ligands // J. Coord. Chem. 1981. Vol. 11, № 3. P. 143–152.
 10. Kahn O. Molecular Magnetism. New York: Wiley-VCH, 1993. № 1. 380 p.
 11. Shao D., Wang X.Y. Development of Single-Molecule Magnets† // Chinese J. Chem. 2020. Vol. 38, № 9. P. 1005–1018.
 12. Babeshkin K.A. et al. Unexpected Supremacy of Non-Dysprosium Single-Ion Magnets within a Series of Isomorphous Lanthanide Cyanocobaltate(III) Complexes // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 46. P. 4380–4390.
 13. Petrosyants S.P. et al. Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: The effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes // Dalt. Trans. 2019. Vol. 48, № 33. P. 12644–12655.
 14. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная Магнетохимия. СПб: Наука, 1994. P. 276.
 15. Feltham H.L.C. et al. A family of fourteen soluble stable macrocyclic [NiIII3LnIII] complexes // Inorg. Chem. Front. 2015. Vol. 2. P. 982–990.
 16. Pasatoiu T.D. et al. Preparation, crystal structures, and magnetic features for a series of dinuclear [NiII3LnIII] schiff-base complexes: Evidence for slow relaxation of the magnetization for the DyIII derivative // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, № 13. P. 5890–5898.
 17. Sugita M. et al. Static magnetic-field-induced phase lag in the magnetization response of tris(dipicolinato)lanthanides // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, № 3. P. 1299–1304.
 18. Kyatskaya S. et al. Anchoring of rare-earth-based single-molecule magnets on single-walled carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 42. P. 15143–15151.

Благодарности

Автор искренне благодарит академика В.М. Новоторцева, к.х.н. Н.Н. Ефимова, д.х.н. Ж.В. Доброхотову, к.х.н. А.В. Гаврикова, д.х.н. С.П. Петросянц, д.х.н. А.Б. Илюхина, д.х.н. В.В. Минина и к.ф.-м.н. Е.А. Уголкову, к.х.н. М.А. Зыкина за неоценимый вклад и помощь в ряде экспериментов и обсуждении результатов.