

релаксации. При температурах выше температуры квантового режима, термическое влияние на релаксационный процесс становится существенным и релаксационный процесс следует по пути термической активации. С использованием уравнения Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/kT)$ были определены предэкспоненциальный множитель ($\tau_0 = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$) и величина энергетического барьера перемагничивания ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 65 \text{ K}$). Для аппроксимирования экспериментальных данных во всем температурном диапазоне, была использована сумма механизмов Орбаха и квантового туннелирования $\tau_{\text{КТН}}^{-1} = B_1/(1+B_2H^2)$. В результате анализа экспериментальных данных, были получены следующие параметры: $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 78 \text{ K}$, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $B_1 = 6231 \text{ с}$, $B_2 = 9 \cdot 10^8 \text{ Oe}^{-1}$, соответственно.

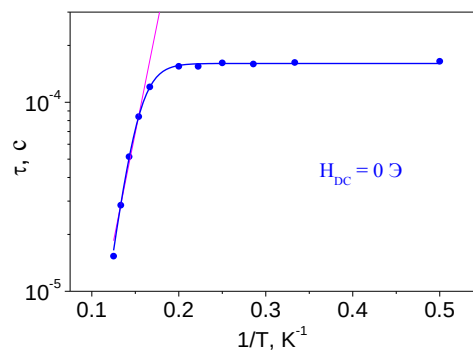


Рис. 52. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **4**. Розовая линия – наилучшая аппроксимация законом Аррениуса высокотемпературной части, синяя – аппроксимация суммой механизмов Орбаха и квантового туннелирования.

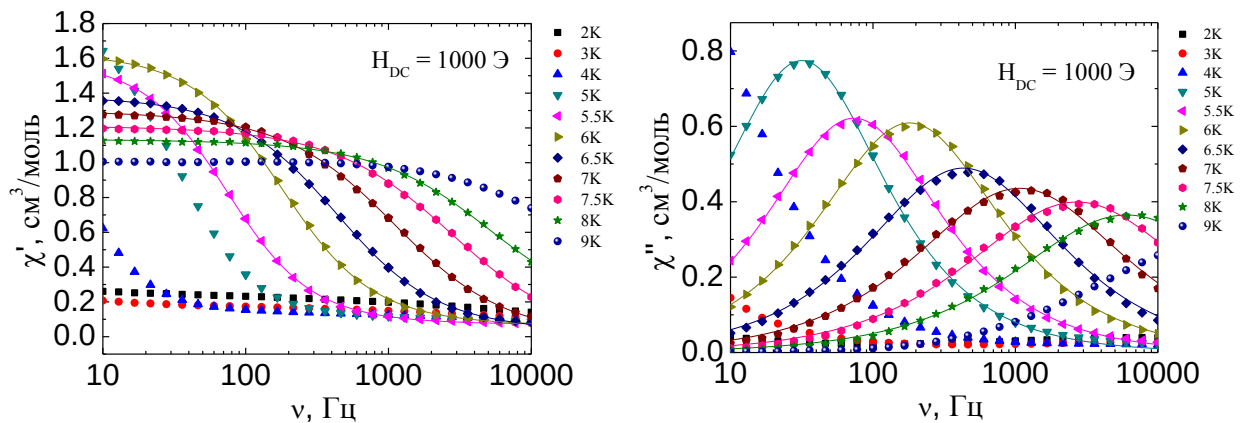


Рис. 53. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и действительной χ'' (справа) компонент АС восприимчивости комплекса **4** в оптимальном магнитном поле 1000 Э. Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

С целью минимизации влияния квантового туннелирования магнитная динамика комплекса **4** также была исследована в приложенном внешнем dc магнитном поле. Приложение внешних

магнитных полей различной напряженности позволило определить оптимальное поле ($H = 1000$ Э), при котором происходит максимальное уменьшение вероятности квантового туннелирования и, соответственно, максимальное увеличение времени релаксации (Рис. 53).

В оптимальном внешнем поле наблюдаются отчетливые максимумы на частотных зависимостях $\chi''(\nu)$ для **4**. Обработка изотерм частотных зависимостей χ' и χ'' с использованием обобщенной модели Дебая позволили оценить времена релаксации в оптимальном поле (табл. П15), получить зависимости $\ln\tau(1/T)$ и оценить предэкспоненциальный множитель ($\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-10}$ с) и величину энергетического барьера перемангничивания ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 97$ К) (Рис. 54). Обработка экспериментальных данных суммой процессов Орбаха, прямого и Рамановского механизмов во всем измеренном температурном диапазоне позволила получить следующие параметры: $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 99$ К, $\tau_0 = 1.43 \cdot 10^{-10}$ с, $C_{\text{raman}} = 0.0024 \text{ K}^{-7} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{raman}} = 7$, соответственно (Таблица 6).

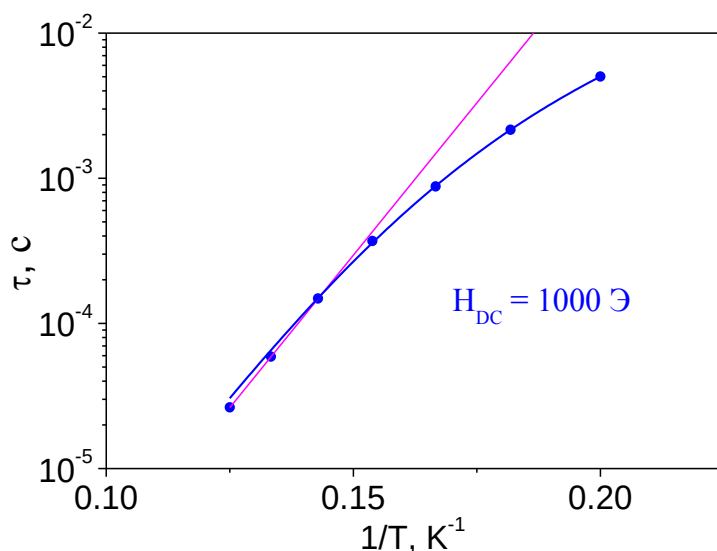


Рис. 54. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **4**. Розовая линия – наиболее подходящее соответствие закону Аррениуса, синяя линия аппроксимация суммой механизмов Орбаха и Рамана.

Магнитная динамика комплексов **1–3** и **5** также была исследована во внешних магнитных полях (Табл. П11, П12, П16, П17). Приложение внешнего магнитного поля позволило нивелировать влияние эффекта квантового туннелирования и определить оптимальное поле, равное 500 и 1000 Э, для **2, 5** и **1, 3**, соответственно. В оптимальном внешнем магнитном поле для всех исследованных образцов наблюдаются отчетливые максимумы на частотных зависимостях χ'' (Рис. 55, 56).

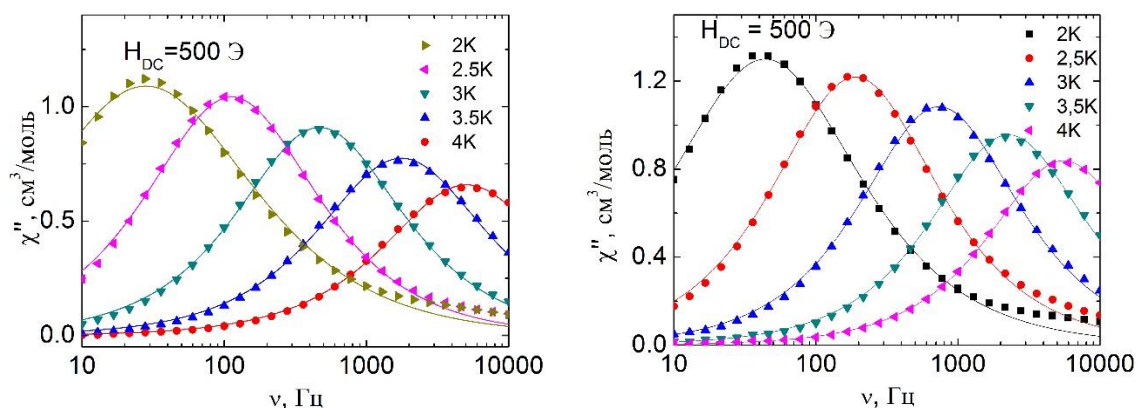


Рис. 55. Частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической магнитной восприимчивости комплексов **2** (слева) и **5** (справа) в оптимальном магнитном поле 500 Э.

Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

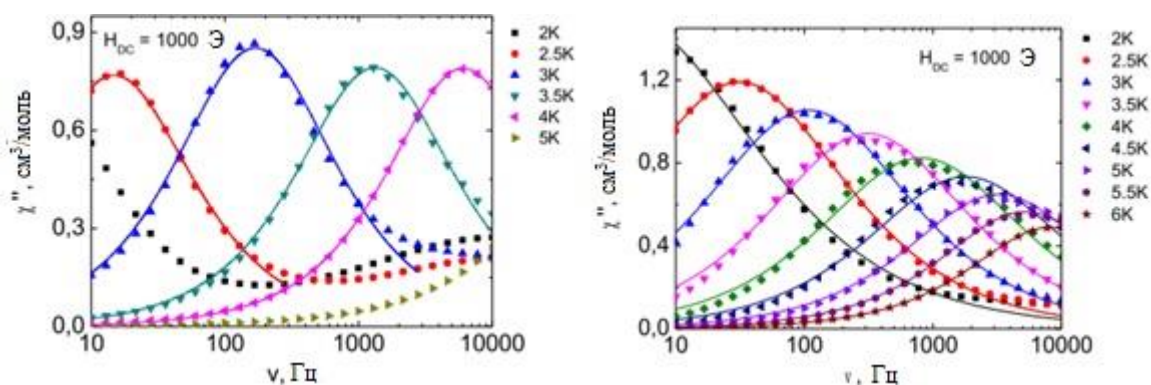


Рис. 56. Частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической магнитной восприимчивости комплексов **1** (слева) и **3** (справа) в оптимальном магнитном поле 500 Э.

Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Обработка изотерм частотных зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ для **1–3** и **5** с использованием обобщенной модели Дебая позволила оценить времена релаксации в оптимальном поле (Табл. П18-21). Аппроксимация высокотемпературной части зависимости $\tau(1/T)$ с использованием уравнения закона Аррениуса позволила определить высоту эффективных энергетических барьеров перемagnичивания и времена релаксации в оптимальных магнитных полях (Таблица 5).

Таблица 5. Величины барьера перемagnичивания и расстояния между атомом Dy и центром масс атомов N лигандов NCS комплексов **1 – 5**.

комплекс	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К ($H_{\text{dc}}=0$, Oe)	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К ($H_{\text{dc}}\neq 0$, Oe)	$r_{\text{Dy-N}^*}$, Å
[Dy(NCS) ₃ (H ₂ O) ₅]·H ₂ O 1	-	43 (1000)	1.412

Продолжение таблицы 5			
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2	-	28 (500)	1.141
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 3	-	27 (1000)	1.099
$[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4	65	97 (1000)	0.461
$[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ 5	-	24 (500)	1.177

Аппроксимация линейных и высокотемпературных участков экспериментальных данных суммой механизмов Орбаха и Рамана привела к хорошему совпадению рассчитанной и теоретической кривой и были определены значения параметров (Таблица 6). Результат описания для комплекса **3** этим набором процессов релаксации оказался неудовлетворяющим, так как характеристическое время релаксации для термически активированного процесса должно быть порядка 10^{-10} — 10^{-12} с [129] (Рис. 57). Исходя из данного суждения, зависимость $\tau(1/T)$ для **3** была аппроксимирована другим набором механизмов, а именно прямым и орбаховским. Параметры были оценены как $A_{\text{dir}} = 3.15 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1} \text{ Ое}^{-4} \text{ К}^{-1}$, $n_{\text{dir}} = 4$, $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 26.5 \text{ К}$, соответственно.

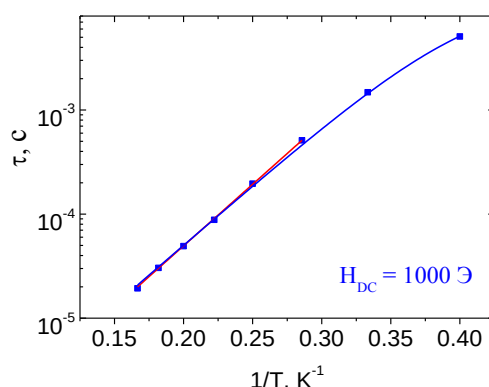


Рис. 57. Зависимость $\tau(1/T)$ для комплекса **3**. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части кривой механизмом Орбаха, синяя линия – наилучшее соответствие сумме прямого и орбаховского механизмов.

Таблица 6. Параметры релаксационных процессов комплексов **1-5**.

Комплекс	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К	τ_0 , с	$C_{\text{Raman}}, \text{К}^{-n_{\text{Raman}}} \text{с}^{-1}$	n_{Raman}
1	48	$1.8 \cdot 10^{-10}$	0.02	9
2	36	$4.3 \cdot 10^{-10}$	5.6	5
3	22.5	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.127	7
4	99	$1.4 \cdot 10^{-10}$	0.0024	7
5	27	$4.9 \cdot 10^{-8}$	5.8	5.3

Таким образом, рассмотренные мооядерные комплексы диспрозия **1-5** проявляют свойства SMM в приложенном магнитном поле, и только комплексы **3** и **4** демонстрируют эти свойства даже в нулевом поле. Для всех комплексов КЧ равно 8, следовательно, влияние величины КЧ на свойства SMM [130] можно исключить.

Зависимость $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ от координационного окружения центрального атома можно выявить уже на примерах нейтральных комплексов **1-3**. Из Таблица 6 видно, что включение хелатных лигандов bpy и phen в координационное окружение Dy^{3+} приводит к значительному снижению значений эффективного барьера. При этом важную роль, по-видимому, играет структурная жесткость bpy и phen, не позволяющая формировать наиболее оптимальную конфигурацию лигандного поля. Повышенная качественная неоднородность координационного окружения Dy^{3+} , состоящего из атомов $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{N}(\text{NCS}^-)$ в случае **1** и атомов $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{N}(\text{NCS}^-)$ и $\text{N}(\text{bpy}/\text{phen})$ в случаях **2** и **3**, также может иметь значение, так как влияет на симметрию поля лиганда. Одновременное влияние последнего фактора, а также жесткость структуры гетероциклических N-донорных лигандов подтверждается на примере комплекса **3**. Координационный полиэдр Dy^{3+} в **3** почти такой же, как в **1**, но величина эффективного барьера перемагничивания для **3** значительно ниже, чем для **1** (см. рисунки 43, 45 и таблицу 6).

Координация одного дополнительного аниона NCS^- [131,132] также может быть ответственна за SMM поведение, индуцированное полем. Как видно из Таблица 5, замена одной молекулы H_2O на один ион NCS^- приводит к значительному увеличению величины $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ в случае комплекса **2** и комплекса **4**. В то же время такие замены практически не имеют влияние на значения $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ в случае фенантролин-содержащих комплексов **3** и **5**. Это явление можно объяснить следующим образом. Координационный полиэдр Dy^{3+} в структурах **4** и **5** приближенно можно описать как квадратную антипризму, но в обоих случаях он существенно отклоняется от идеальной конфигурации. Однако взаимное расположение тиоцианатных лигандов и молекул диимина в этих комплексах существенно различается (Рис. 58). Точнее, в структуре $[\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]^-$ в **5** можно провести условную воображаемую плоскость через атом Dy так, что все лиганды phen будут пространственно разделены на одну и ту же сторону этой плоскости. В то же время для $[\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2]^-$ в структуре **4** такую плоскость провести нельзя. Можно предположить, что такие взаимные “транс”-конформации гетероциклических N-донорных лигандов, которые встречаются в комплексе **4**, предпочтительнее «цис» конформации фенантролина в структуре **5** из-за высокой магнитной анизотропии. Последний комплекс, в свою очередь, обеспечивает пространственное разделение атомов $\text{N}(\text{NCS}^-)$ и $\text{N}(\text{phen})$ и тем самым приводит к сохранению качественной неоднородности координационного окружения Dy^{3+} .

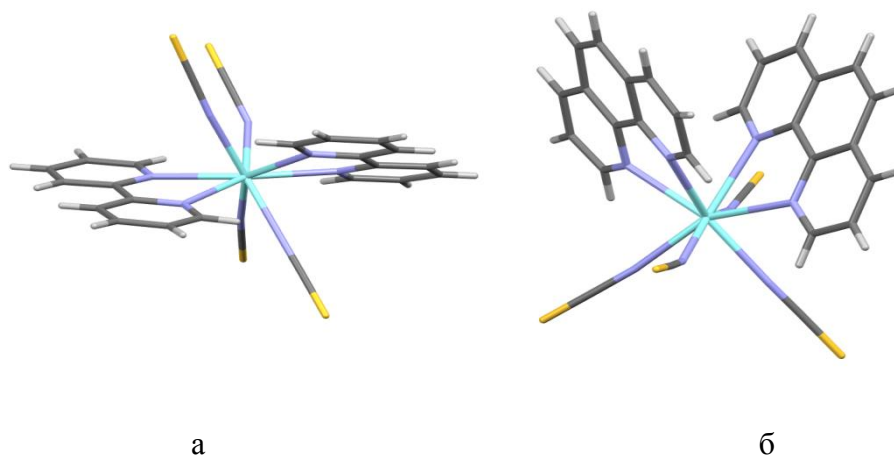


Рис. 58. Строение комплексных анионов в структурах **4** (а) и **5** (б).

Кроме того, на основании данных для bpy-содержащих комплексов **2** и **4** можно предположить, что координационное окружение DyN_8 предпочтительнее для свойств SMM, чем DyON_7 . Последнее связано с увеличением электростатической анизотропии за счет замещения нейтральной молекулы H_2O заряженным ионом NCS^- . Однако это утверждение справедливо только при сравнении комплексов с одним и тем же N-донорным лигандом, и, как обсуждалось выше, необходимо учитывать взаимное расположение лигандов.

Для выяснения электростатического влияния анионов NCS^- на анизотропию 4f-электронной плотности иона Dy^{3+} были проведены расчеты с использованием электростатической модели, предложенной Чилтоном и др. [31]. Расчеты выполнены с использованием программы MAGELLAN. В рамках электростатической модели использовалось следующее распределение заряда: для анионов NCS^- заряд составлял $(-1/3):(-1/3):(-1/3)$ (N/C/S), bpy и phen считались нейтральными фрагментами, а парциальные заряды координированных молекул воды составляли $0:0, +1/8:(-1/4), +1/4:(-1/2), +1/2:(-1)$ (H/O). Как было показано ранее [80], парциальные заряды на электронейтральных в целом молекулах воды могли приводить к существенному различию барьеров перемагничивания. Результаты расчетов приведены в Таблица 7, П.22.

В рамках используемой модели взаимное расположение заряженных лигандов относительно центрального атома и друг друга необходимо учитывать в каждом случае при расчете оси анизотропии, при этом основным критерием, определяющим ориентацию оси анизотропии, является минимально возможная величина электростатического взаимодействия между заряженными лигандами и центральным атомом. Оси магнитной анизотропии, рассчитанные по этой модели в случае электронейтральных молекул воды, представлены на рис. 59. Из рисунков 59а-в видно, что в случае молекулярных комплексов **1–3** ось анизотропии лежит

в воображаемой плоскости, построенной таким образом, что все NCS^- лиганды расположены с одной стороны. Поскольку аналогичная ориентация осей анизотропии сохраняется и для ионного комплекса **5** (Рис. 59д), можно предположить следующую общую тенденцию для моноядерных комплексов тиоцианата диспрозия. Если в качестве заряженных лигандов рассматривать только ионы NCS^- и можно построить воображаемую плоскость, пространственно отделяющую их от других лигандов, то ось анизотропии лежит в этой плоскости.

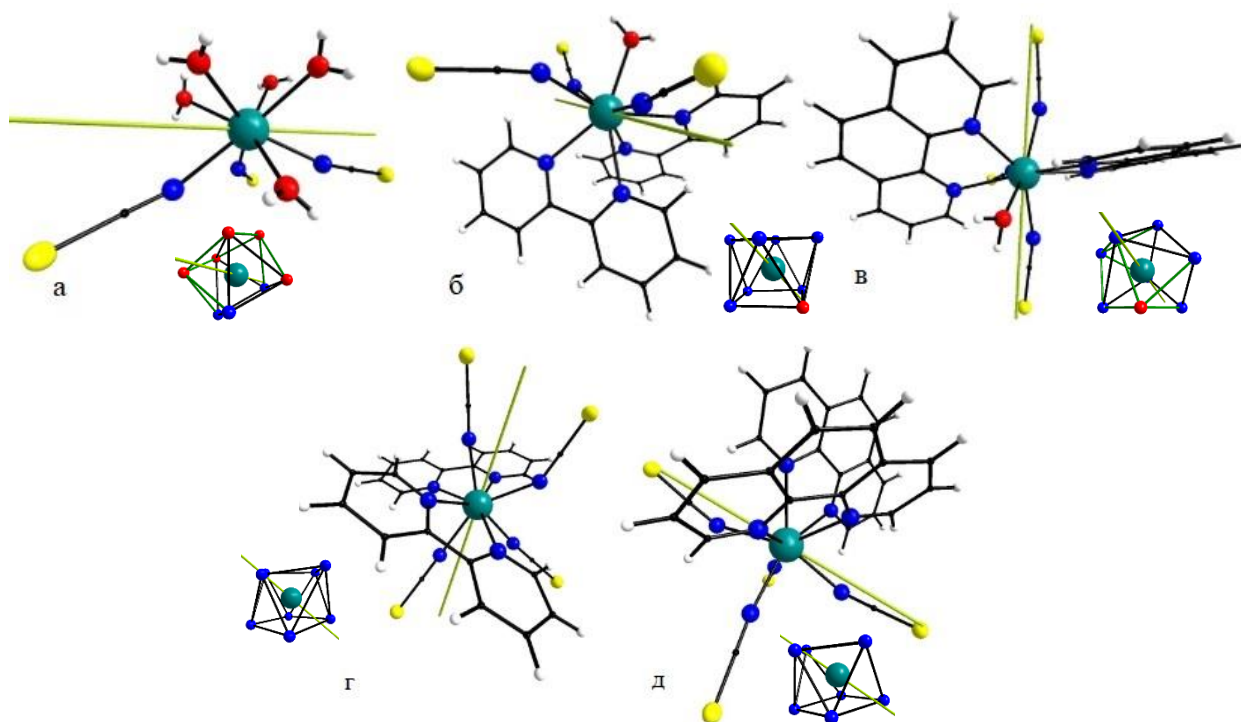


Рис. 59. Определенные с помощью программы MAGELLAN оси анизотропии для комплексов **1-5** (а-д), с учетом распределения зарядов на $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ($-1/3$ $-1/3$ $-1/3$) и H_2O (0 0).

Такая плоскость не может быть построена в случае ионного комплекса **4**. Фрагмент $\{\text{DyN}_4(\text{NCS}^-)\}$ в структуре **4** является приблизительно плоским и центросимметричным относительно иона Dy^{3+} , а ось анизотропии перпендикулярна плоскости, которая разделяет пары почти эквидистантных контактов $\text{Dy}-\text{N}(\text{NCS}^-)$. К сожалению, оказалось невозможно предположить какую-либо тенденцию для таких примерно центросимметричных систем $\{\text{Dy}-\text{N}_x(\text{NCS}^-)\}$, поскольку **4** является единственным примером исследованных тиоцианатных комплексов Dy, имеющих такую координационную конфигурацию. Как видно из таблицы 7, относительные значения оптимизированных энергий коррелируют с экспериментальными данными даже для случаев, когда кислородах молекул воды нет зарядов. Однако эта корреляция наиболее выражена для зарядов водород:кислород - $+1/4:(-1/2)$. Параметры «Min. reversal energy» правильно отражают относительное изменение эффективного барьера переманчивания,

полученного из экспериментальных данных магнитных измерений, за исключением комплекса **3**, который существенно отличается от остальных соединений и имеет значительно большее значение этого параметра. Это отклонение может быть связано со следующими фактами: не учитывалось распределение заряда на молекулах bpy и phen, может существовать основное состояние, отличное от $\pm 15/2$, или модель не учитывала влияние приложенного магнитного поля.

Таблица 7. Min. reversal energies (cm^{-1}) полученные для соединений **1-5** с помощью программы MAGELLAN в сравнении с экспериментальными данными.

	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К (H, Oe)	ΔE_{eff} , cm^{-1}	Magellan (0 0)	Magellan (1/8 -1/4)	Magellan (1/4 -1/2)	Magellan (1/2 -1)
1	43 (1000)	30	373	291	210	57
2	28 (500)	20	79	80	81	99
3	27 (1000)	19	483	476	483	576
4	53 (0) 97 (1000)	37 68	475			
5	24 (500)	17	438			

Для учета вклада взаимного расположения заряженных лигандов относительно центрального атома было рассчитано положение центра масс атомов N координированных лигандов NCS^- для каждого координационного полиэдра **1-5**. Расстояния между атомом Dy и центром масс атомов N лигандов NCS^- , $r_{\text{Dy-N}^*}$, представлены в таблице 5. Эти значения также коррелируют со значениями $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$. В частности, можно предположить, что более плоская, centrosymmetric конфигурация систем $\{\text{Dy-N}_x(\text{NCS}^-)\}$, на которую указывает существенно уменьшенное значение $r_{\text{Dy-N}^*}$ в случае **4**, предпочтительнее для проявления повышенной магнитной анизотропии и, следовательно, более высоких значений $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$.

4.2 Моноядерные пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты Dy³⁺ и Yb³⁺

В данном разделе приведены результаты развития и применении ранее описанного подхода к синтезу новых гетеролептических лантанидных карбоксилат-ацетилацетонатных комплексов различных размерностей [80]. А именно, были получены и охарактеризованы новые моноядерные комплексы $[Ln(acac)_2(PyrcOO)(H_2O)_2]$ ($Ln = Eu-Yb$, Y; $PyrcOO^-$ - анион пиразин-2-карбоновой кислоты)

4.2.1 Синтез и характеристика комплексов

Изоструктурные комплексы $[Ln(PyrcOO)(acac)_2(H_2O)]$ ($Ln = Dy$ (6), Yb (7)) были синтезированы с помощью реакций в растворе между соответствующими гидратированными ацетилацетонатами лантанидов, $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$ и пиразин-2-карбоновой кислоты, $PyrcCOOH$. Образование комплексов 6 и 7 может быть дополнительно подтверждено сравнительным анализом ИК-спектров комплексов, а также исходных соединений [133] (Рис. 60). Очевидно, что образование 6, 7 возможно из-за значительной разницы в кислотности между пиразин-2-карбоновой кислотой и ацетилацетоном. Действительно, константа кислотности ацетилацетона, $K_a (H_{acac})$, составляет $\approx 1.5 \cdot 10^{-9}$ [134], тогда как $K_a (PyrcCOOH) \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ [135]. Также можно предположить, что хелатирующий эффект - дополнительная стабилизация структур 6, 7, обусловленных образованием устойчивых 5-членных колец, $-LnOCCN-$ - также играет существенную роль в образовании комплекса. Кроме того, возможность замещения только одного хелатного ацетилацетонатного аниона (κ^2-acac) одним $PyrcCOO^-$, приводящего к образованию одной молекулы 6 или 7, также определяется стабильностью циклов $-LnOCCCCO-$ в структурах исходных соединений, $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$. Таким образом, именно такой «коллективный» хелатирующий эффект обеспечивает кристаллизацию однофазных образцов $[Ln(PyrcOO)(acac)_2(H_2O)_2]$ (6, 7), но не смеси $[Ln(PyrcOO)_x(acac)_{3-x}(Solv)_y]$ с различной степенью замены $acac^-$ на $PyrcCOO^-$ или, возможно, остатками $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$. Важность «коллективного» хелатирующего эффекта дополнительно подтверждается тем фактом, что для всех исследуемых лантанидов происходит исключительно кристаллизация моноядерных комплексов с монодентатно координированными карбоксильными группами. Таким образом, даже проявление бидентатной функции карбоксильных групп (не говоря уже о более сложных координационных модах) полностью подавляется образованием стабильных циклических фрагментов $-LnOCCN-$. Приведенное выше обсуждение позволяет предположить, что описанный синтетический подход может быть применен для синтеза гетеролептических Ln ацетилацетонат-карбоксилатных комплексов с анионами практически любой одноосновной

карбоновой кислоты, RCOOH. Очевидным преимуществом такого подхода, как показано выше, является возможность строгого контроля соотношения $\text{Ln}^{3+}:\text{RCOO}^-$ в полученных гетеролептических комплексах путем простого указания аналогичного стехиометрического соотношения исходных реагентов. Кроме того, фрагменты $\{\text{Ln}(\kappa^2\text{-асас})_{3-x}\}^{x+}$, сформированные из $\{\text{Ln}(\kappa^2\text{-асас})_3\}$ в результате последовательного замещения на RCOO^- , являются, очевидно, удобными строительными блоками. Последнее, принимая во внимание богатые координационные способности групп RCOO^- [136], позволяет утверждать, что предложенный синтетический подход может быть успешно применен для направленного проектирования структур, имеющих различную ядерность, и, следовательно, проявляющих различные полезные свойства.

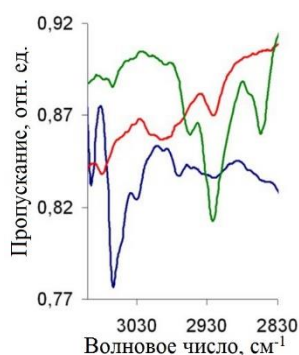


Рис. 60. ИК-спектр соединения **6** (зеленая линия) в сравнении с ИК-спектром PyruCOOH (синяя линия) и $\text{Dy}(\text{асас})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (красная линия) в диапазоне $3100\text{--}2830\text{ см}^{-1}$

Структуры изоморфных молекулярных комплексов **6**, **7** $[\text{Ln}(\text{асас})_2(\text{PyruCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ будут рассмотрены на примере комплекса $\text{Dy } \mathbf{6}$ (Рис. 61). Атом Dy координирует четыре атома O двух ацетилацетонат-анионов, два атома O молекул воды, а также атом O, также как и атом N (расположенный в α -положении от карбоксильной группы) группы PyruCOO^- . Таким образом, координационным узлом Dy является DyO_7N , а координационное число (КЧ) равно 8. Координационный многогранник наиболее близок к двухшапочной тригональной призме (Рис. П23). Длина связи атома Dy с атомом кислорода в PyruCOO^- , Dy-O(5), составляет $2.376(4)\text{ \AA}$, что значительно больше, чем аналогичные значения для связей Dy-O с атомами O ацетилацетонатов ($2.275\text{--}2.317(4)\text{ \AA}$). Все атомы водорода координированных молекул воды участвуют в образовании водородных связей (ВС). Акцепторами трех из этих ВС являются атомы кислорода PyruCOO^- , а четвертым акцептором является атом N(2). В молекулярной структуре $[\text{Dy}(\text{асас})_2(\text{PyruCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ можно провести условную мнимую плоскость через атом Dy таким образом, чтобы все лиганды, участвующие в образовании ВС (две молекулы H_2O и PyruCOO^-) и два асас лиганда будут пространственно разделены по разным сторонам этой плоскости. Такая

конфигурация также отражается в кристаллической упаковке молекул $[\text{Dy}(\text{асас})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

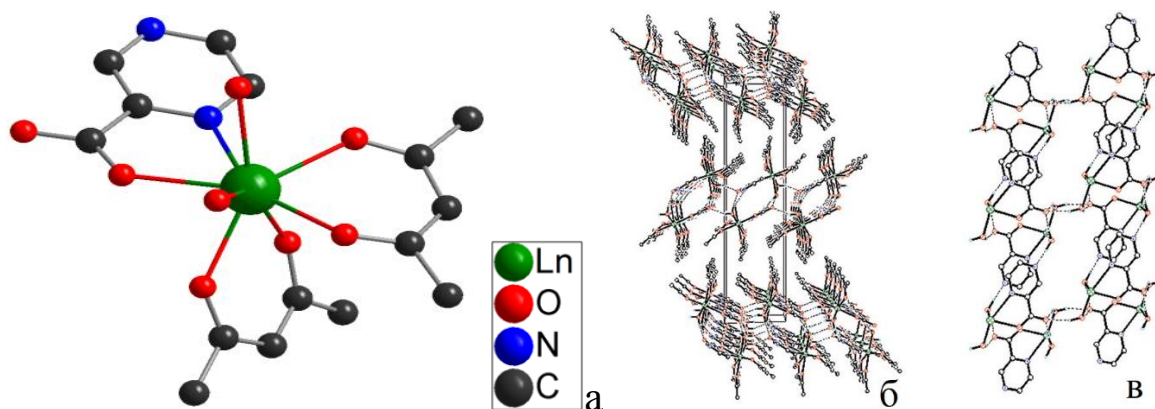


Рис. 61. Молекулярная структура (а), проекция кристаллической структуры вдоль оси с (б), и водородные связи (в) для соединения **6**.

Можно выделить гидрофильные (на высотах 0 и $1/2b$) и гидрофобные (на высотах $1/4$ и $3/4b$) области, включающие $\text{H}_2\text{O} + \text{PyrCOO}^-$ и асас^- , соответственно (Рис. 61б). Молекулы координированных атомов H_2O и O в PyrCOO^- (координаты $y \sim 0.02-0.06$) объединяют молекулы $[\text{Dy}(\text{асас})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ в 2D-слои, параллельные плоскости xz (Рис. 61в). Слои дополнительно стабилизируются стекинг-взаимодействиями между лигандами PyrCOO^- (самое короткое расстояние $\text{C}(12) \cdots \text{C}(13\text{A})$ составляет $3.397 \text{ \AA}$), связанными центром инверсии (Рис. 61в). Следует отметить, что, поскольку молекула PyrCOOH содержит четыре донорных центра (Рис. 62), гипотетически может быть предложено более 10 структурных функций кислоты и ее аниона. Действительно, CCDC (вер. 5.38, ноябрь 2016 г.) [137] содержит структуры из 307 комплексов с различными координационными модами PyrCOOH и PyrCOO^- . Например, существуют структуры, в которых координирован только один атом азота, $\text{N}2$, [138] структуры, в которых один PyrCOO^- координируется пятью металлическими центрами, [139] и т. д. Тем не менее, в подавляющем большинстве известных соединений (291) координация PyrCOOH приводит к образованию пятичленного хелатного цикла $-\text{MOCCN}-$. Следует отметить, что по меньшей мере один кристаллографически независимый PyrCOO^- выполняет чисто хелатную функцию в 128 соединениях. Кроме того, взаимное расположение донорных центров, очевидно, вызывает образование структур разных размеров [140,141]. Таким образом, можно сделать вывод, что хелатную координацию, приводящую к образованию пятичленных колец $-\text{MOCCN}-$, очевидно, можно рассматривать как «координационная доминанта» PyrCOOH и подобных лигандов.

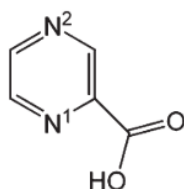


Рис. 62. Структурная формула пиразин-2-карбоновой кислоты, PyrCOOH. Донорные атомы азота обозначены.

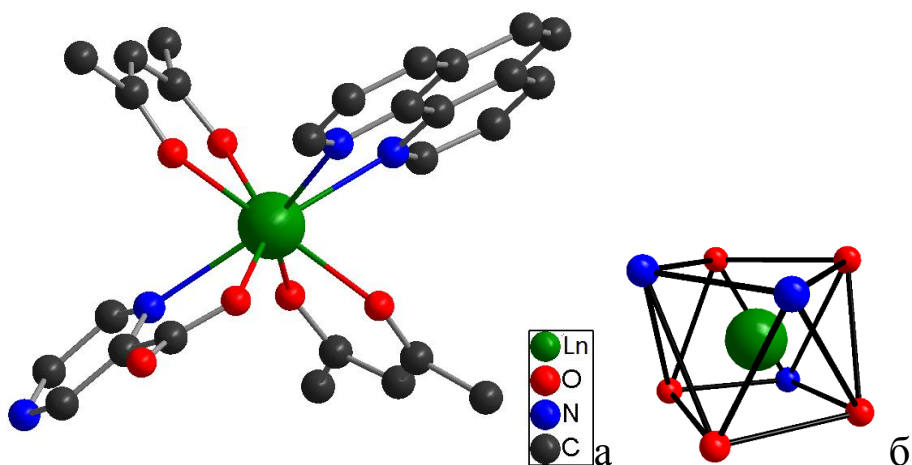


Рис. 63. Строение комплекса $[Ln(asac)_2(PyrCOO)(phen)]$ в соединениях **8**, **9**.

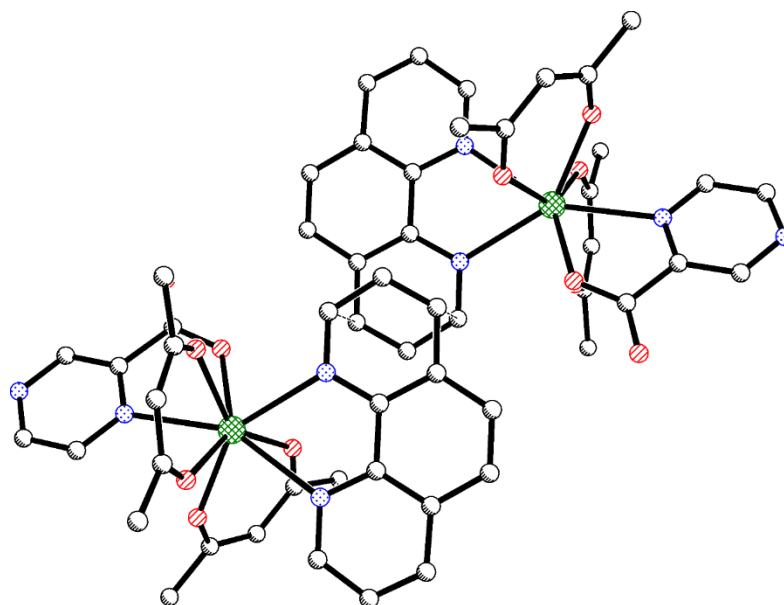


Рис. 64. Стекинг-взаимодействие в структуре **8**, **9**.

Проведен PCA изоструктурных между собой шести комплексов $[Ln(asac)_2(PyrCOO)(phen)]$ ($Ln = Dy$, **8**; Yb , **9**), основные структурные данные приведены в табл.1. Строение рассмотрено на примере $[Ho(asac)_2(PyrCOO)(phen)]$. Структура образована молекулярными комплексами (Рис. 63), координационное число атома Ln **8** (табл.ПЗ), полиэдр – тетрагональная антипризма. В

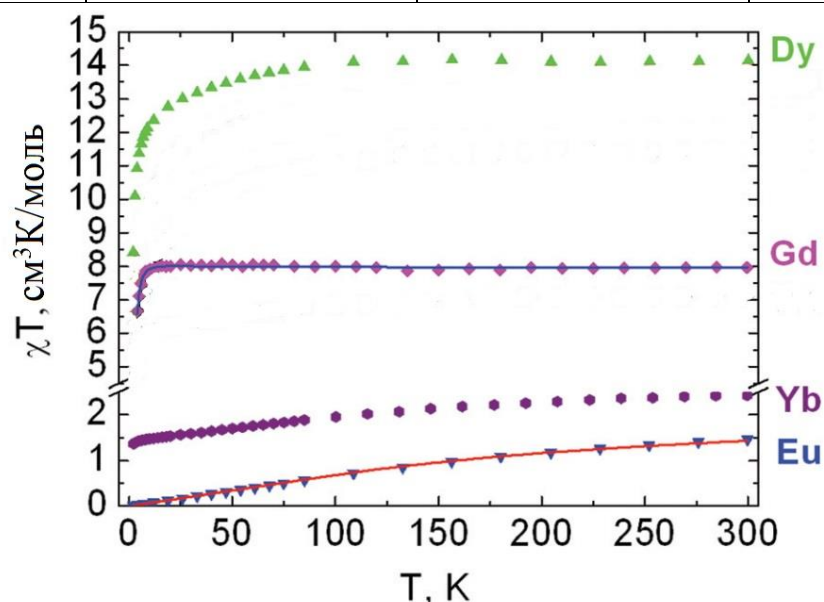
кристаллической структуре между координированными молекулами phen связанными центром инверсии существует значимое стекинг взаимодействие (Рис. 64) – кратчайшее расстояние C...C 3.157 Å, расстояние между среднеквадратичными плоскостями лигандов 3.179 Å. Кратчайшие расстояния Ln...Ln 8.05, 8.39, 8.92 Å.

4.2.2. Магнитные свойства

Магнитное поведение $[\text{Ln}(\text{асас})_2(\text{PyгCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (6), Yb (7)) исследовали в интервале температур 2–300 К при приложенном постоянном поле 5 кЭ. Соответствующие зависимости $\chi_{\text{м}}T$ от T представлены на Рис. 65. Формы полученных зависимостей типичны для комплексов, соответствующих Ln^{3+} , а значения $\chi_{\text{м}}T$ (300 К) близки к теоретическим для соответствующих невзаимодействующих ионов Ln^{3+} (Таблица 8). Таким образом, магнитное поведение комплексов 6, 7 в статическом режиме определяется почти исключительно природой Ln^{3+} . Магнитное поведение комплекса европия $[\text{Eu}(\text{асас})_2(\text{PyгCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ типично для комплексов Eu^{3+} . [61, 72]. В отличие от других Ln^{3+} , энергетический спектр Eu^{3+} ($4f^6$) характеризуется небольшим расщеплением между немагнитным основным состоянием 7F_0 и первым возбужденным мультиплетом 7F_1 . Принимая во внимание спин-орбитальный гамильтониан, $H_{\text{SO}} = \lambda L \cdot S$, первое возбужденное состояние 7F_1 только на $\lambda \text{ см}^{-1}$ выше уровня 7F_0 . Вблизи 300 К энергии тепловых флуктуаций достаточно для заметной заселенности только первых трех энергетических уровней при 0, λ и 3λ , что сопровождается появлением значительного магнитного момента при комнатной температуре (Рис. 65). Когда энергия $k_B T$ имеет тот же порядок с λ , значение $\chi_{\text{м}}T$ (300 К) для $[\text{Eu}(\text{асас})_2(\text{PyгCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ составляет $1.43 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$, то есть оно не достигает теоретического высокотемпературного предела $12N_{\text{А}}\mu_{\text{В}}^2/k_{\text{В}} = 4.5 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ [143]. В этом случае $\chi_{\text{м}}T$ монотонно уменьшается с понижением температуры и достигает $\chi_{\text{м}}T = 0.01 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при $T = 2 \text{ К}$. Как и большинство других комплексов Eu^{3+} [61, 72], это уменьшение $\chi_{\text{м}}T$ связано с депопуляцией возбужденных уровней m_J . Исходя из энергетического спектра, полученного на основе H_{SO} , теоретическая зависимость магнитной восприимчивости от температуры может быть рассчитана в приближении слабого магнитного поля с использованием уравнения Ван-Флека [144]. Таким образом, только одного параметра спин-орбитального взаимодействия λ достаточно для корректного моделирования экспериментальных данных. В случае комплекса $[\text{Eu}(\text{асас})_2(\text{PyгCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ наилучшее согласие между теоретической кривой и экспериментальными данными было достигнуто при $\lambda = 305 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (или $439 \pm 3 \text{ К}$).

Таблица 8. Магнитное поведение комплексов в постоянном поле

Ln	$\chi_m T$ (300 K), см ³ моль ⁻¹ К	$\chi_m T$ (теор), см ³ моль ⁻¹ К [144]	$\chi_m T$ (2 K), см ³ моль ⁻¹ К
Eu	1.46	--	0.01
Gd	7.98	7.88	6.66
Tb	12.03	11.82	6.57
Dy (6)	14.14	14.17	8.42
Ho	13.99	14.07	6.27
Er	11.45	11.48	5.25
Tm	7.10	7.15	4.65
Yb (7)	2.43	2.57	1.36

Рис. 65. Зависимости $\chi_m T$ от T для комплексов $[Ln(acac)_2(PyruCOO)(H_2O)_2]$ при $H_{DC} = 5$ кЭ.

Линии – аппроксимация к теоретическим моделям (см. текст) для соединений Eu и Gd.

Основное состояние Gd^{3+} ($4f^7$) - $^8S_{7/2}$. В этом случае орбитальное квантовое число L равно нулю, а спин-орбитальное взаимодействие отсутствует. Кроме того, первое возбужденное состояние примерно на 30000 см^{-1} выше основного состояния. Поэтому магнитное поведение комплексов Gd^{3+} является изотропным и подчиняется закону Кюри [144]. Значения $\chi_m T$ для комплекса $[Gd(acac)_2(PyruCOO)(H_2O)_2]$ остаются практически постоянными вплоть до температур около 15 К, затем происходит резкое уменьшение до значения $6.6\text{ см}^3\text{ К моль}^{-1}$ при 4 К. Такое поведение можно объяснить эффектом Зеемана и/или наличием слабых межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитного типа. Чтобы оценить значение и знак магнитных взаимодействий в $[Gd(acac)_2(PyruCOO)(H_2O)_2]$, была аппроксимирована температурная

зависимость $\chi_m T$, с использованием программы РНІ, разработанной Чилтоном и др. [145]. Наилучшее соответствие наблюдается при следующих параметрах: $g = 2.011$, параметр расщепления в нулевом поле $D = -0.787 \text{ см}^{-1}$ и параметр межмолекулярного взаимодействия $zJ = 0.007 \text{ см}^{-1}$. Такое малое значение zJ указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия в структуре $[\text{Ln}(\text{асас})_2(\text{ПугСОО})(\text{H}_2\text{O})_2]$ пренебрежимо малы.

Значения $\chi_m T$ для комплексов Dy (6) и Yb (7) остаются практически постоянными при охлаждении до $\sim 100 \text{ К}$, а затем монотонно уменьшаются вплоть до $\sim 20 \text{ К}$ с последующим резкое падением до минимального значения при $T = 2 \text{ К}$ (см. Таблица 8). Низкотемпературное резкое уменьшение $\chi_m T$ может быть связано с депопуляцией уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем, с возможным наличием слабых антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий между ионами Ln^{3+} и/или с влиянием эффекта Зеемана под действием приложенного внешнего магнитного поля.

Чтобы выяснить, обладают ли комплексы с «анизотропным» Ln^{3+} свойствами SMM, были проведены измерения динамической магнитной восприимчивости для комплексов 6, 7 (Dy^{3+} , Yb^{3+}). Ненулевые значения мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости, χ'' , для комплекса 7 наблюдались только в случае приложенного поля H_{DC} . Измерения динамической магнитной восприимчивости для 6 (Dy) при $H_{\text{DC}} = 0 \text{ Э}$ выявили значительное отклонение мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости, χ'' от нулевых значений при увеличении частоты модулирующего поля. Однако отсутствие четко выраженных максимумов не позволило определить высоту эффективного энергетического барьера перемангничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и время релаксации для 6 в нулевом постоянном поле.

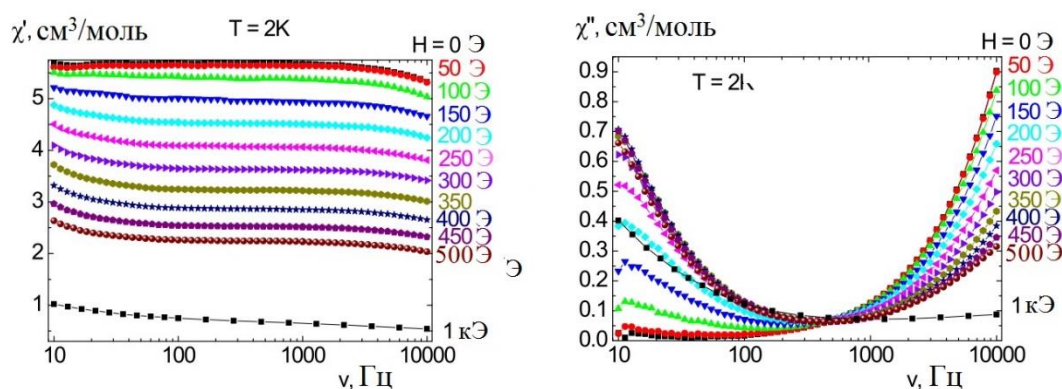


Рис. 66. Частотные зависимости χ' (слева) и χ'' (справа) для поликристаллического образца 6 (Dy) при 2 К в магнитных полях 0-500 Э (шаг 50 Э).

Приложение постоянного магнитного поля H_{DC} при температуре 2 К позволило наблюдать процесс релаксации с более длинным временем релаксации, обусловленного подавлением эффекта квантового туннелирования. Это нашло отражение в росте синфазного сигнала на

зависимостях χ'' и ν в области низких частот. В то же время происходит уменьшение абсолютных значений высокочастотного сигнала $\chi''(\nu)$ с увеличением напряженности поля H_{DC} (Рис. 66). Подобный ход зависимостей $\chi''(\nu)$ можно объяснить наличием двух путей релаксации в комплексе **6**, что, в свою очередь, может быть связано с особенностями кристаллической структуры или наличием координированных молекул воды [80].

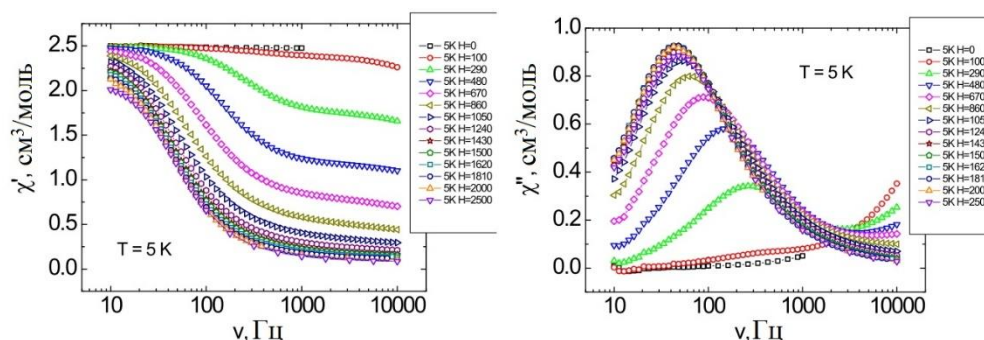


Рис. 67. Частотные зависимости χ' (слева) и χ'' (справа) для комплекса **6** (Dy) при 5 К в постоянном магнитном поле 0-2500 Э.

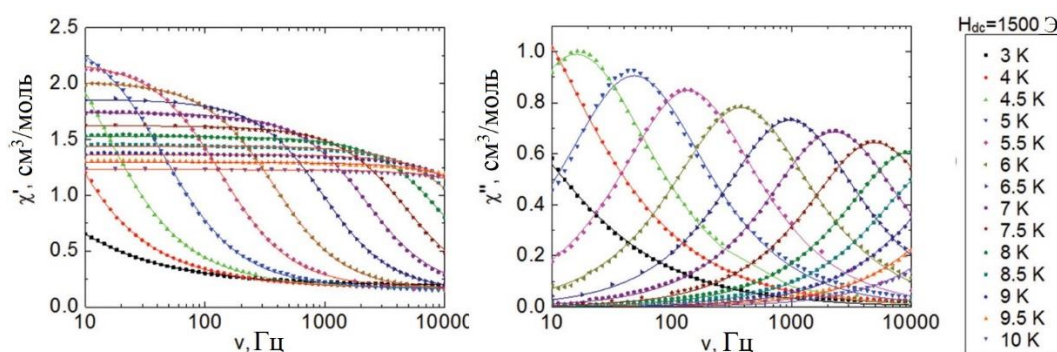


Рис. 68. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компонент АС-восприимчивости комплекса **6** (Dy) во внешнем магнитном поле 1500 Э. Линии были аппроксимированы с использованием обобщенной модели Дебая.

Напряженность магнитного поля для комплекса **6** была оптимизирована при температуре 5 К. Установлено, что увеличение напряженности внешнего поля H_{DC} до 1500 Э приводит к значительному увеличению абсолютных значений максимумов на $\chi''(\nu)$, а также в сдвиге положения максимумов в сторону более низких частот (Рис. 67). Дальнейшее увеличение напряженности поля H_{DC} до 2000 Э не приводит к заметному изменению формы и положения максимумов, и даже при $H_{DC} = 2500$ Э наблюдается тенденция к увеличению частоты максимального положения на зависимости χ'' от ν . Детальные исследования комплекса **6** проводились в оптимальном магнитном поле 1500 Э в интервале температур 2–10 К. Следует отметить, что в диапазоне рабочих частот используемого оборудования максимумы на зависимостях $\chi''(\nu)$ не видны при $T < 4.5$ К и $T > 8$ К (Рис. 68). Для того чтобы определить время

релаксации τ и параметр α , который характеризует распределение релаксационных процессов, данные по динамической восприимчивости были аппроксимированы обобщенной моделью Дебая (Рис. 68).

Из Рис. 68 видно, что в оптимальном поле H_{DC} для удовлетворительной аппроксимации зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ достаточно только одного процесса релаксации. Зависимость τ от $1/T$, построенная на основе полученных данных, показана на Рис. 69.

Аппроксимация линейной области зависимости τ от $1/T$ уравнением Аррениуса $\tau_{Orbach} = \tau_0 \exp(\Delta E_{eff}/k_B T)$ в интервале температур 6.5–9 К (Рис. 69, синяя пунктирная линия) позволила определить значение эффективного энергетического барьера $\Delta E_{eff}/k_B = 79 \text{ К}$ ($\pm 1 \text{ К}$), а также предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 8.5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ ($\pm 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ с}$) для комплекса **6**.

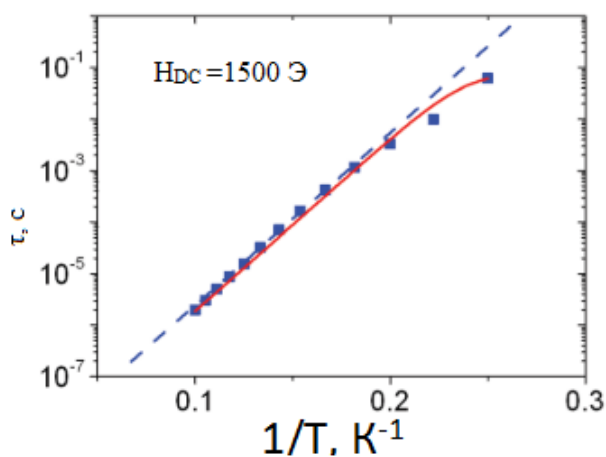


Рис. 69. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **6** (Dy). Точки получены из зависимостей $\chi''(v)$ в оптимальном магнитном поле $H_{DC} = 1500 \text{ Э}$. Синяя пунктирная линия – наилучшее соответствие закону Аррениуса ($T = 6.5\text{--}9 \text{ К}$). Сплошная красная линия – наилучшее соответствие сумме прямого и орбаховского механизмов.

Аппроксимация зависимости τ от $1/T$ во всем исследованном интервале температур (4–10 К) суммой орбаховского (см. выше), рамановского ($\tau_{Raman}^{-1} = C_{Raman} T^{n_{Raman}}$), квантового туннелирования ($\tau_{QTM}^{-1} = B_1/(1+B_2 H^2)$), а также прямого механизмов ($\tau_{direct}^{-1} = A_{direct} H^{n_{direct}} T$) приводят к чрезмерной параметризации. Последовательное исключение механизмов релаксации приводит к значительным и физически адекватным вкладам двух из них, а именно Орбаха и прямого механизмов. Наилучшее соответствие экспериментальных данных в рамках этой модели (Рис. 69, красная сплошная линия) позволило определить следующие параметры: $\Delta E_{eff}/k_B = 77 \text{ К}$ ($\pm 2 \text{ К}$), $\tau_0 = 8.3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ ($\pm 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ с}$) и $A_{direct} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-4} \text{ К}^{-1}$ ($\pm 5 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-4} \text{ К}^{-1}$), $n_{direct} = 4$ (фиксировано для крамеровских ионов), соответственно.

Для более детального изучения явления возникновения двух релаксационных процессов и взаимного перераспределения их «интенсивности» при приложении внешнего магнитного поля было проведено исследование комплекса **6** в поле H_{DC} 400 Э, отличающееся от оптимального (Рис. 70). На соответствующей зависимости χ'' от ν , полученной при $T = 2$ К, отчетливо виден рост сигнала вблизи 10 и 10000 Гц с минимумом в диапазоне 100–1000 Гц. Такая тенденция указывает на то, что применение поля H_{DC} 400 Э недостаточно для полного подавления пути релаксации, соответствующего высокочастотной части сигнала, тогда как применение оптимального поля приводит к полному подавлению этого пути релаксации.

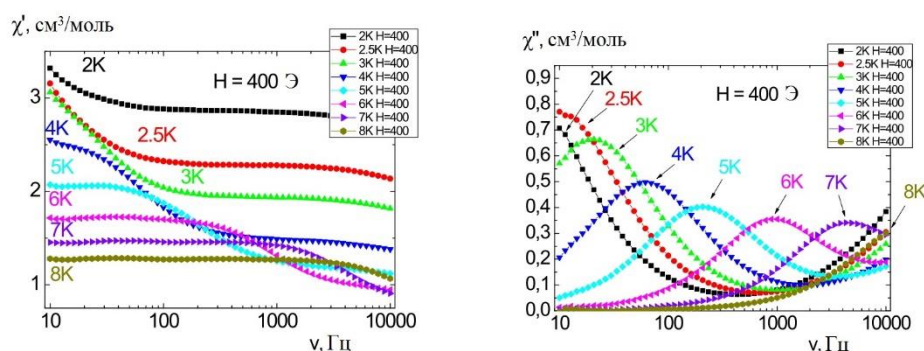


Рис. 70. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса **6** (Dy) во внешнем магнитном поле 400 Э.

Аппроксимировать зависимость χ'' от ν в магнитном поле 400 Э, используя обобщенную модель Дебая с учетом только одного процесса релаксации не удалось. Поэтому данные для комплекса **6** были аппроксимированы с использованием модели, включающей два релаксационных процесса. Этот подход позволил получить зависимость τ от $1/T$ в постоянном поле 400 Э для низкочастотного процесса с более длительным временем релаксации (Рис. 71). Для процесса с более коротким временем релаксации максимум находится за пределами верхнего предела рабочего диапазона используемого оборудования. Таким образом, невозможно надежно определить параметры релаксационного процесса с короткими временами релаксации. Наилучшая аппроксимация линейной области зависимости τ от $1/T$ по уравнению закона Аррениуса для процесса релаксации с более длительными временами релаксации в интервале температур 5–7 К (Рис. 71, синяя сплошная линия) позволило оценить эффективную высоту энергетического барьера перемagnetизования $\Delta E_{eff}/k_B = 46$ К (± 3 К), а также предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 8.1 \cdot 10^{-8}$ с ($\pm 5.6 \cdot 10^{-8}$ с).

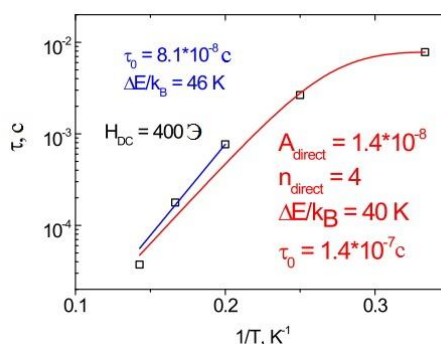


Рис. 71. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **6** (Dy).

Сплошные линии – аппроксимация законом Аррениуса (синяя) и суммой прямого и орбаховского механизмов (красная).

Поскольку имеет место уменьшение приращения τ с уменьшением T (Рис. 71), можно предположить существенный вклад других механизмов в этот процесс релаксации. Как и в оптимальном поле, в неоптимальном поле релаксации способствуют только орбаховский и прямой механизмы. Наилучшее соответствие экспериментальных данных в рамках этой модели (Рис. 71, красная сплошная линия) позволило определить следующие параметры: $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 40 \text{ K}$ ($\pm 1 \text{ K}$), $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ c}$ ($\pm 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ c}$) и $A_{\text{direct}} = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1} \text{ } \Omega^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($\pm 3 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1} \text{ Oe}^{-4} \text{ K}^{-1}$), $n_{\text{direct}} = 4$ (фиксировано для крамерсовых ионов), соответственно. Из-за разницы между вкладами путей релаксации эффективное значение $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ уменьшается с 79 до 46 K для соединения **6**.

Чтобы найти некоторые качественные корреляции между координационным окружением Dy^{3+} и свойствами SMM структурно подобных мооядерных гетеролептических комплексов Dy, была рассмотрена серия из трех родственных комплексов. Этими комплексами являются: гидратированный ацетилацетонат, $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, [146], а также его производные, т.е. соединение **6** из настоящего исследования и $[\text{Dy}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. (Рис. 72) [80]. Все эти комплексы содержат один и тот же фрагмент $\{\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$ и отличаются только третьим хелатным анионным лигандом. На Рис. 72 видно, что замена одного acac^- одним BcrCOO^- приводит к увеличению качественной неоднородности координационной среды Dy^{3+} , что влечет за собой значительный рост $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$. Также стоит отметить, что как $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, так и $[\text{Dy}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ демонстрируют такой барьер перемагничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ в нулевом постоянном поле. В то же время, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ может быть определено только в ненулевом постоянном поле (см. выше) в случае **6**, и его отличие от $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ не так существенна. Наряду со структурным сходством обсуждаемых комплексов этот факт позволяет предложить следующую схему для мооядерных комплексов Dy. Хотя, как было показано ранее, гетеролептические системы более предпочтительны для демонстрации свойств молекулярного

магнетика по сравнению с гомолептическими [146], и очень высокая качественная гетерогенность координационного окружения Dy^{3+} вместе со структурной жесткостью лигандов не способствует значительному улучшению свойств SMM в случае структурно подобных соединений. Стоит отметить, что аналогичная картина была продемонстрирована для мооядерных гетеролептических тиоцианатных комплексов Dy **1-5**.

Для проверки электростатической модели определения магнитной анизотропии в диспрозиевых комплексах, разработанной Чилтоном и др. [31], были проведены электростатические расчеты для мооядерного комплекса **6** (Dy). Расчеты проводились с использованием программы MAGELLAN на основе распределения заряда, как показано на Рис. 73 (вода рассматривается как нейтральный фрагмент).



Рис. 72. Значения $\Delta E_{eff}/k_B$ для трех структурно и синтетически связанных комплексов, имеющих одинаковый фрагмент $\{Dy(acac)_2(H_2O)_2\}^-$ и содержащих разные анионные хелатные лиганды.

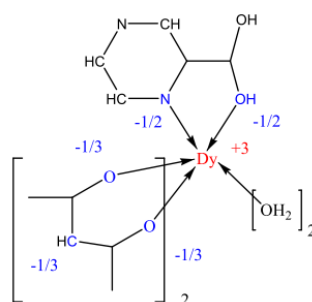


Рис. 73. Парциальные заряды, приписанные комплексу **6** при расчетах в программе MAGELLAN.

Рассчитанная ось магнитной анизотропии **6** представлена на Рис. 74. Стоит отметить, что корреляция между $\Delta E_{eff}/k_B$ и значениями «Min. reversal energy» для **6** аналогичны значениям для ранее описанного мооядерного комплекса Dy, $[Dy(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)_2]$ ($BcrCOO^-$ = (η⁶-бензоат-трикарбонилхром, бенхротренкарбоксилат-анион) [80] (Таблица 9), структурно

родственного комплексу **6**. Была выявлена корреляция ориентации оси анизотропии (ось легкого намагничивания) и структуры **6**. Как было показано ранее [146], ось анизотропии обычно проходит перпендикулярно области с низким электростатическим потенциалом, которая обеспечивается нейтральными лигандами, т.е. молекулами воды в случае **6**. Действительно, видно (Рис. 74а), что ось анизотропии **6** почти перпендикулярна плоскости, в которой находятся обе молекулы воды и ион металла. В то же время ось анизотропии имеет тенденцию располагаться в плоскостях высокого электростатического потенциала, образованных наиболее отрицательно заряженными атомами с максимально возможными короткими расстояниями Ln^{3+} –L (Рис. 62, табл. П24). Действительно в случае комплекса **6**, ось анизотропии расположена почти в плоскости, образованной атомами O1, O2 и N1 (Рис. 74б) с парциальными зарядами $-1/3$, $-1/3$ и $-1/2$ соответственно. С другой стороны, ось также может быть описана как расположенная в плоскости, образованной атомами O1, O2 и O5 (Рис. 74в), несущими одинаковые заряды.

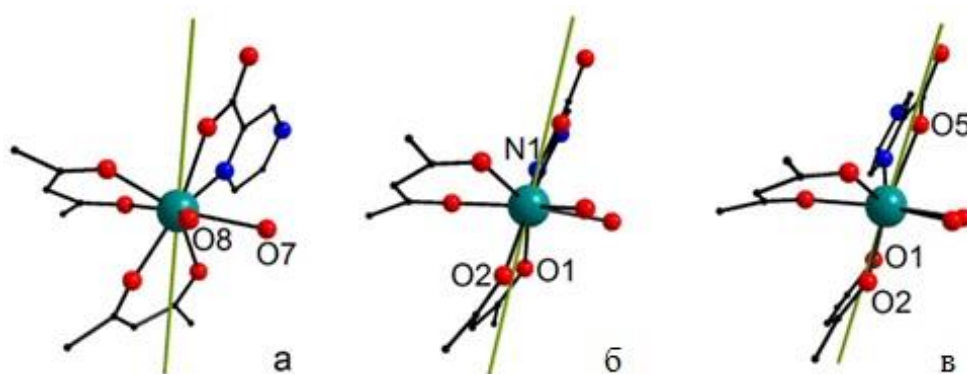


Рис. 74. Рассчитанная ось магнитной анизотропии для **6** с учетом зарядов в соответствии с Рис. 73.

Таблица 9. Корреляции между $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ (в оптимальном постоянном поле) и значениями “Min. reversal energy”, которые были вычислены с использованием программы MAGELLAN, считая молекулы воды электронейтральными.

Соединение	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ в оптимальном поле	«Min. reversal energy» MAGELLAN	Литература
$[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6)	79 K (55 cm^{-1})	204 K (142 cm^{-1})	эта работа
$[\text{Dy}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	128/143 K ($89/99 \text{ cm}^{-1}$)	312 K (217 cm^{-1})	[80]

Таким образом, отклонение от четко перпендикулярного положения оси анизотропии в направлении области низкого электростатического потенциала [146] может быть обусловлено как наличием двух типов заряженных лигандов (PyrCOO^- и acac^-), обеспечивающих область

высокого электростатического потенциала, так и их структурными особенностями, т.е. геометрической жесткостью, и их взаимным расположением в структуре **6**.

Для комплекса **7** (Yb) исследование динамической магнитной восприимчивости в нулевом поле H_{DC} показало отсутствие отличных от нулевых значений χ'' . Изменение внешнего магнитного поля позволило определить оптимальное значение H_{DC} (2000 Э), приложение которых привело к эффективному нивелированию квантового туннелирования в комплексе **7**. Измерения динамической магнитной восприимчивости в оптимальном поле H_{DC} проводились в интервале температур 3–8 К для комплекса **7** (Рис. 75). Полученные данные были обработаны с использованием обобщенной модели Дебая, а затем были получены зависимости τ (1/T) (Рис. 76). Аппроксимация линейной и высокотемпературной частей зависимостей τ (1/T) позволила определить эффективные энергетические барьеры, а также предэкспоненциальные множители для комплекса **7**: $\Delta E_{eff}/k_B = 55$ К (± 1 К), $2.1 \cdot 10^{-8}$ с ($\pm 3.1 \cdot 10^{-9}$ с).

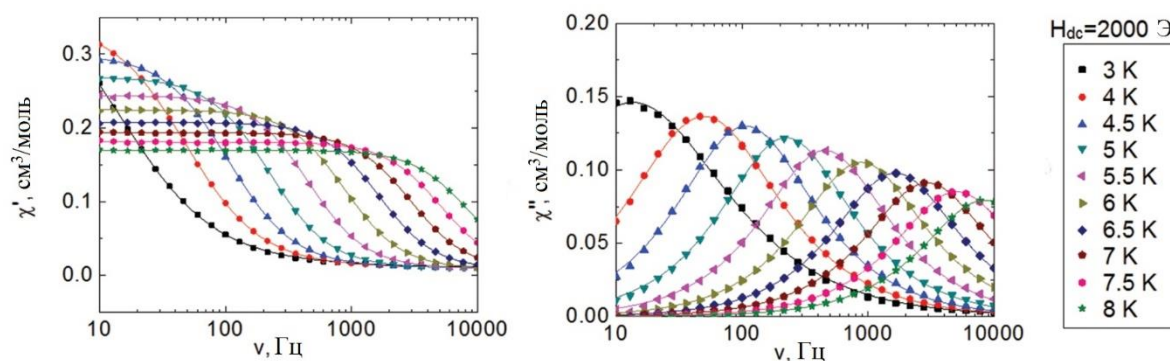


Рис. 75. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компонент динамической восприимчивости комплекса **7** (Yb) во внешнем магнитном поле 2000 Э. Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

В отличие от **6**, аппроксимация зависимостей τ от 1/T суммой Орбаховского и прямого механизмов не приводит к удовлетворительному согласию между экспериментальными данными и теоретической кривой для соединения иттербия **7**. Однако дополнительный учет механизма релаксации Рамана приводит к хорошему соответствию (сплошная красная линия, Рис. 76) при следующих значениях параметров: $\Delta E_{eff}/k_B = 54$ К (± 2 К), $\tau_0 = 7.4 \cdot 10^{-8}$ с ($\pm 3.0 \cdot 10^{-8}$ с), $A_{direct} = 1.1 \cdot 10^{-12}$ с $^{-1}$ Ое $^{-4}$ К $^{-1}$ ($\pm 1 \cdot 10^{-14}$ с $^{-1}$ Ое $^{-4}$ К $^{-1}$), $n_{direct} = 4$ (фиксировано для крамеровских систем) и $C_{Raman} = 0.013$ К $^{-7}$ с $^{-1}$ ($3 \cdot 10^{-4}$ К $^{-7}$ с $^{-1}$), $n_{Raman} = 7$ (фиксированный). Если n_{Raman} (фиксированное) равно 9, то аппроксимация становится неудовлетворительной, хотя такое значение более характерно для систем, содержащих ионы Крамерса.

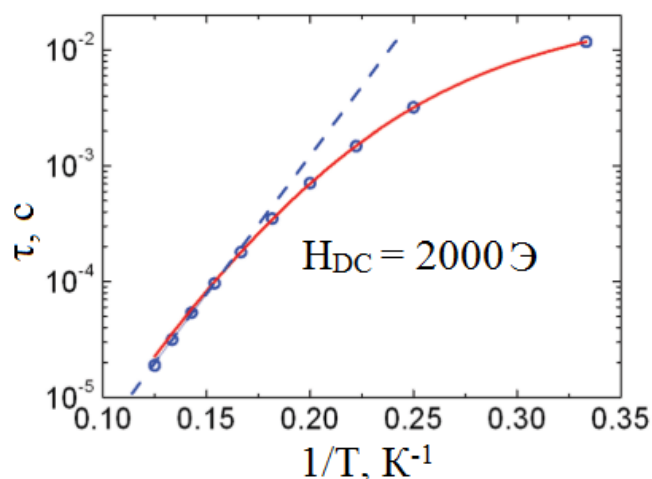


Рис. 76. Зависимости времен релаксации от обратной температуры для комплекса **7** (Yb). Точки на графике получены из зависимостей $\chi''(\nu)$ во внешнем магнитном поле $H_{DC} = 2000$ Э. Синяя пунктирная линия наиболее соответствует закону Аррениуса ($T = 6.5\text{--}8$ К). Красная линия – аппроксимация суммой прямого, рамановского и орбаховского механизмов релаксации.

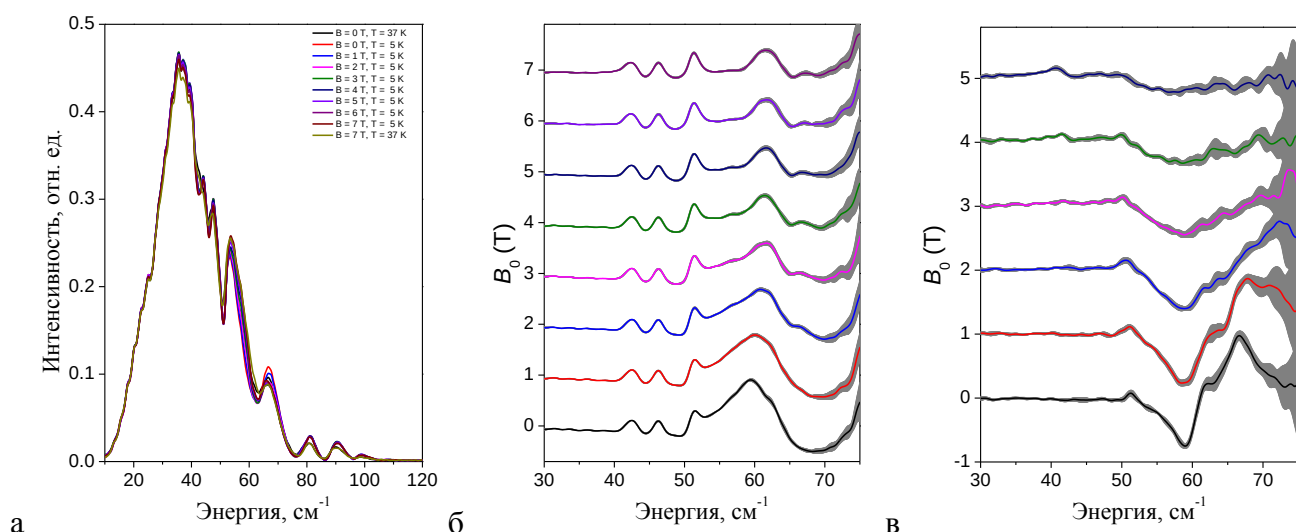


Рис. 77. Спектры THz-EPR комплекса **6** (а). Спектры относительного поглощения, полученные с использованием спектров, измеренных при 7 Тл и 34 К в качестве эталона (б). Спектры MDS для магнитного поля B_0 , полученные делением спектра, измеренного при B_0 , на спектр, измеренный при $B_0 + 2$ Тл (в). Спектры масштабированы для лучшей видимости и смещены в соответствии с полем, в котором они были измерены. Серая заштрихованная область – экспериментальные погрешности.

Для соединения **6** (Dy) проводили измерения методом ЭПР-спектроскопии в терагерцовом диапазоне (FD-FT THz-EPR) (Рис. 77). Магнитный сигнал относительно трудно увидеть в спектре поглощения, поскольку он перекрывается с сигналами, которые не реагируют на магнитное поле.

Однако в спектрах, разделенных на магнитное поле (MDS, magnetic division spectra) это четко прослеживается. В нулевом поле наблюдался ярко выраженный минимум на 59 см^{-1} . Можно идентифицировать соответствующие максимумы при более низких и более высоких энергиях. С увеличением магнитного поля наблюдаемая особенность значительно расширяется.

Непосредственно наблюдаемое расщепление в нулевом поле 59 см^{-1} отлично согласуется с энергетическим барьером 55 см^{-1} для орбаховского механизма, согласно данным АС-измерений. [147].

Таким образом, комплексы **6** и **7** проявляют свойства SMM, индуцированных полем. Значения основных параметров процессов релаксации намагниченности для **6** и **7** сведены в Таблица 10. Для сравнения полученных значений со значениями для известных карбоксилатных комплексов Ln, проявляющих свойства SMM, были проанализированы литературные данные (Рис. 78). Полученная информация подтверждает общую тенденцию для комплексов дипрозия и иттербия [126]: количество комплексов, образованных крамерсовыми ионами Ln^{3+} , является наибольшим среди соединений, проявляющих свойства SMM, и подавляющее большинство таких комплексов являются диспрозиевыми.

Таблица 10. Параметры релаксации намагниченности для соединений **6** и **7**, полученные путем аппроксимации несколькими механизмами релаксации.

Соединение	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К (H_{DC} , Э)	τ_0 , с
$[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6)	77 ± 2 (1500)	$8.5 \cdot 10^{-10} \pm 1.4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Yb}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7)	54 ± 2 (2000)	$7.4 \cdot 10^{-8} \pm 3.0 \cdot 10^{-8}$

Следует особо отметить, что значение эффективного энергетического барьера перемангничивания комплекса иттербия **7**, полученное в данной работе, является наибольшим известным значением для молекулярных карбоксилатных комплексов Yb^{3+} . Более того, среди опубликованных данных не удалось найти информацию о молекулярных комплексах Yb^{3+} с некарбоксилатными остовообразующими лигандами, которые проявляют свойства SMM и демонстрируют более высокие значения $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$. Таким образом, можно заключить, что новый комплекс $[\text{Yb}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**) обладает рекордным значением энергетического барьера $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, известных на момент публикации для молекулярных комплексов этого лантанида. Этот факт, скорее всего, обусловлен оптимальным одновременным влиянием природы лигандов, поля этих лигандов и их взаимного расположения в структуре комплекса **7**.

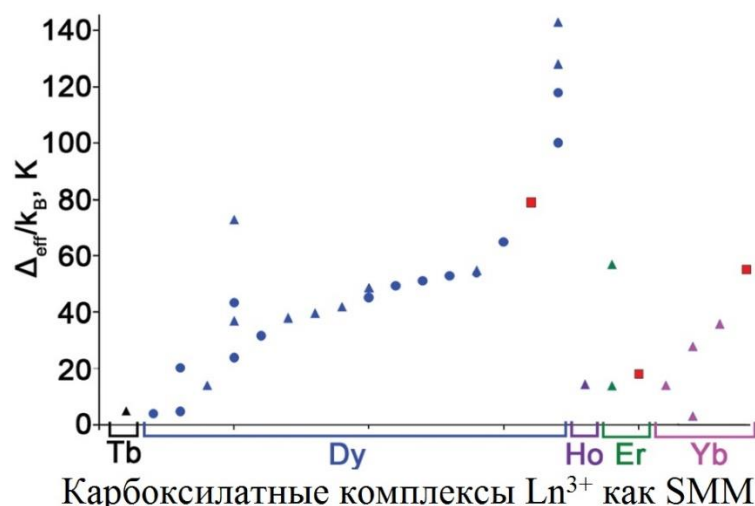


Рис. 78. Значения $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ для известных Ln^{3+} карбоксилатных комплексов, проявляющих свойства SMM. Данные для каждого отдельного соединения приведены в столбце. Квадратами представлены данные настоящей работы. Круги представляют данные, полученные в нулевом внешнем поле ($H_{\text{dc}} = 0$). Треугольники представляют данные, полученные в результате измерений в ненулевом внешнем поле ($H_{\text{dc}} \neq 0$)

Температурные зависимости $\chi_m T$ комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PygCOO})(\text{phen})]$, где Ln – Dy (8), Yb (9) были исследованы в температурном диапазоне 2 - 300 K в приложенном постоянном магнитном поле 5000 Э (Рис. 79). Формы полученных DC зависимостей являются типичными для комплексов соответствующих Ln^{3+} и значения $\chi_m T$ при 300 K удовлетворительно соотносились с теоретическими данными для единственного иона Ln^{3+} (Таблица 11). При понижении температуры от комнатной, значения $\chi_m T$ для комплексов плавно уменьшаются до 100 K, а затем более быстро снижаются до минимальных значений при температуре 2 K.

Таблица 11. Значения $\chi_m T$ комплексов 8 и 9 при 2 и 300 K и их сравнение с теоретическим значением для невзаимодействующих ионов соответствующих лантанидов.

Комплекс	$\chi_m T$ (2 K), $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$	$\chi_m T$ (300 K), $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$	$\chi_m T$ (теор.), $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$ [148]
$[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PygCOO})(\text{phen})]$ (8)	8.56	15.10	14.17
$[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{PygCOO})(\text{phen})]$ (9)	1.23	2.02	2.57

Такое резкое уменьшение величины $\chi_m T$ может быть связано с депопуляцией m_J уровней, расщепленных кристаллическим полем, возможным присутствием слабых антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий между ионами Ln^{3+} и/или влиянием эффекта Зеемана (насыщение) под действием приложенного магнитного поля.

Для выяснения наличия у комплексов свойств SMM и их характеристик были проведены измерения магнитной восприимчивости в динамическом режиме. В отсутствие приложенного магнитного поля только комплекс **8** демонстрировал ненулевые значения мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости χ'' . Комплексы **8**, **9** демонстрировали ненулевые значения χ'' в различных приложенных полях (Таблица 12).

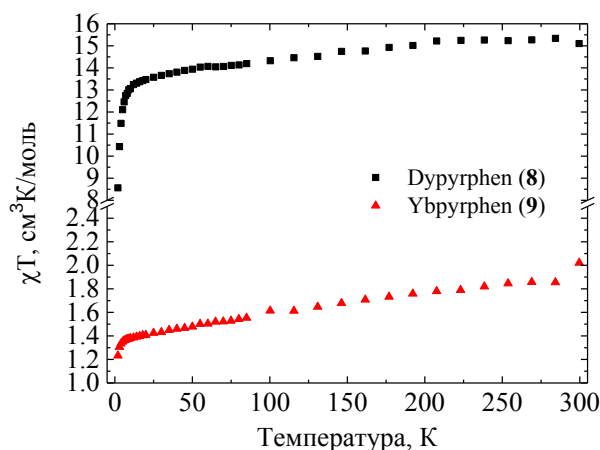


Рис. 79. Температурные зависимости $\chi_m T$ (Т) комплексов **8** (Dy) и **9** (Yb) в постоянном магнитном поле напряженностью 5000 Э.

Дальнейший анализ результатов измерений магнитных свойств комплекса **8** показал наличие медленной магнитной релаксации намагниченности. Следует отметить, что в рабочем диапазоне частот используемого оборудования (10-10000 Гц) максимумы на частотных зависимостях χ'' при $H_{DC} \neq 0$, $T = 2$ К наблюдались заметно ниже минимальной частоты. Исследования динамической магнитной восприимчивости **8** проводились при двух значениях постоянного поля: 0 Э и 1000 Э. (Рис. 81). После успешной аппроксимации зависимости $\chi''(\nu)$ с помощью обобщенной модели Дебая и построения графика зависимости $\tau = 1/2\pi\nu$ от температуры в аррениусовских координатах $\tau_{Orbach} = \tau_0 \exp(\Delta E_{eff}/k_B T)$ удалось определить величину эффективного энергетического барьера $\Delta E_{eff}/k_B$ и τ_0 , равные 184 К и $3.2 \cdot 10^{-9}$ с, соответственно.

Таким образом, при детальном исследовании кривой $\tau(1/T)$ в диапазоне температур выше 15 К оказалось, что эффективный энергетический барьер не меняется, а параметры прямого процесса релаксации оказались равны $n_{dir} = 4$, $A_{dir} = 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1} \cdot \text{Э}^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$. Использование других наборов механизмов релаксации приводит к неудовлетворительному совпадению теоретической кривой и экспериментальных данных, а использование более двух указанных механизмов приводит к избыточной параметризации.

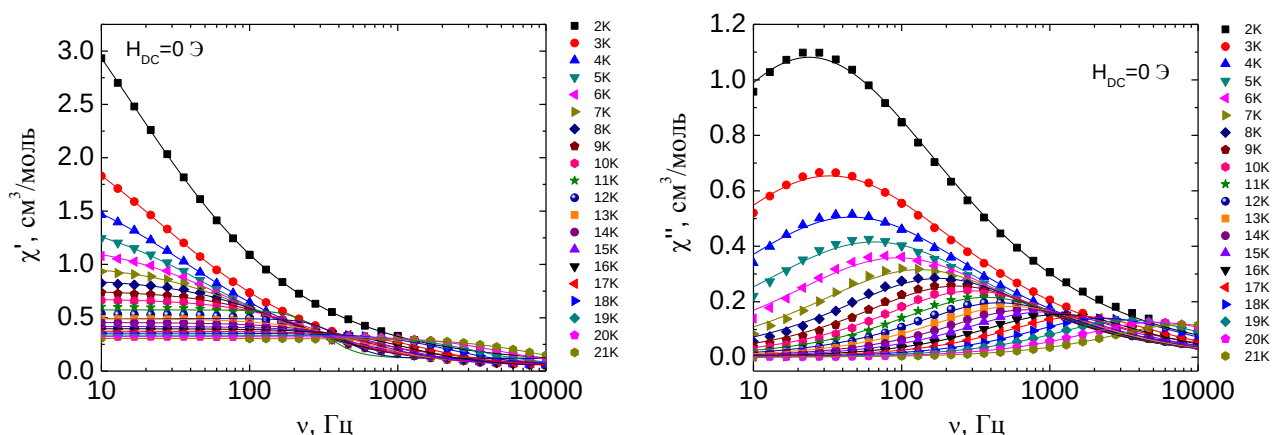


Рис. 80. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (слева) и мнимой $\chi''(\nu)$ (справа) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса **8** в отсутствие внешнего поля.

Сплошные линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

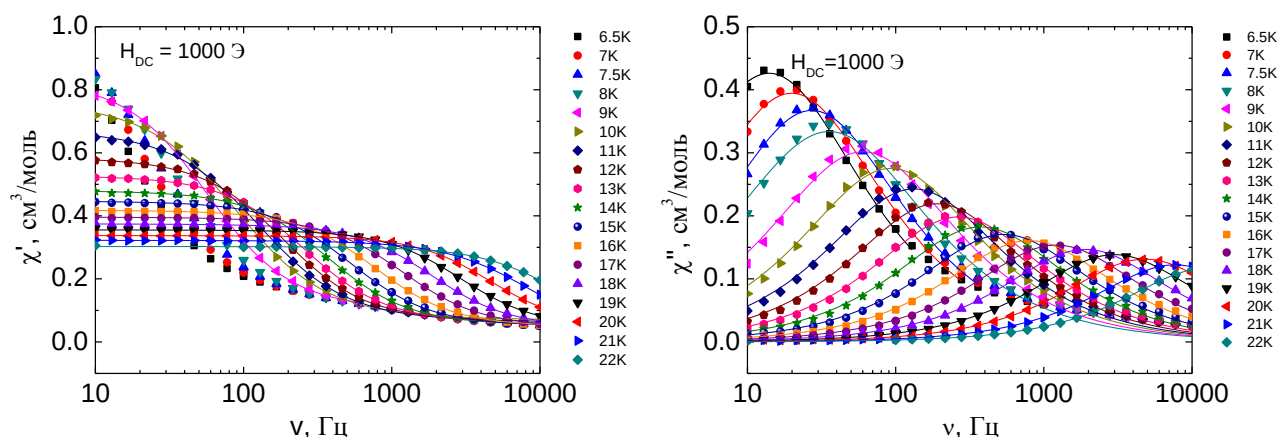


Рис. 81. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (слева) и мнимой $\chi''(\nu)$ (справа) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса **8** в магнитном поле 1 кЭ. Сплошные линии - аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Удовлетворительные результаты были получены при аппроксимации данных $\chi'(\nu)$ обобщенной моделью Дебая для χ' (Рис. 81, слева). Аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ (Рис. 82) во всем диапазоне температур суммой рамановского ($\tau_{\text{Raman}}^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$), квантово-туннельного ($\tau_{\text{QTM}}^{-1} = B_1/(1 + B_2 H^2)$), прямого ($\tau_{\text{direct}}^{-1} = A_{\text{direct}} H^{n_{\text{direct}}} T$) и орбаховского (см. выше) механизмов релаксации приводят к чрезмерной параметризации. Исключение КТН и прямого механизмов позволило оптимизировать обсчет и определить следующие параметры: $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 193 \text{ K}$, $\tau_0 = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ c}$, $C_{\text{Raman}} = 0.18 \text{ K}^{-3.5} \text{ c}^{-1}$ и $n_{\text{Raman}} = 3.5$ (фиксировано).

Аппроксимация экспериментальных данных для **8** в отсутствии магнитного поля приведена на Рис. 83. Таким образом, можно заметить, что замещение двух молекул воды в комплексе на

одну молекулу фенантролина привело к увеличению энергетического барьера больше чем в два раза по сравнению с аналогичным комплексом в работе. [147].

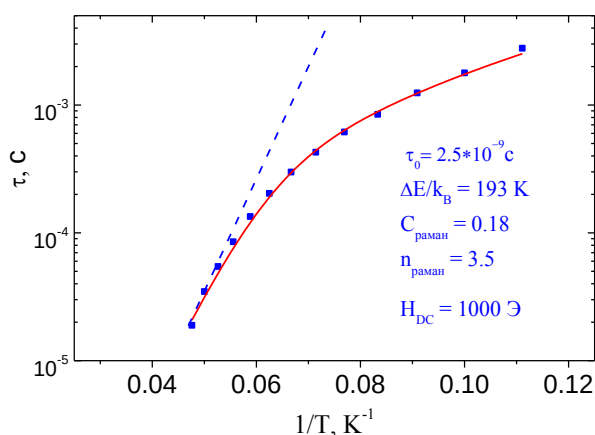


Рис. 82. Результаты аппроксимации зависимости времени релаксации τ от $1/T$ для комплекса **8** (Dy), полученной из зависимостей $\chi'(v)$, законом Аррениуса ($T = 19-21$ К, пунктирная линия) и суммой механизмов Рамана и Орбаха (красная линия).

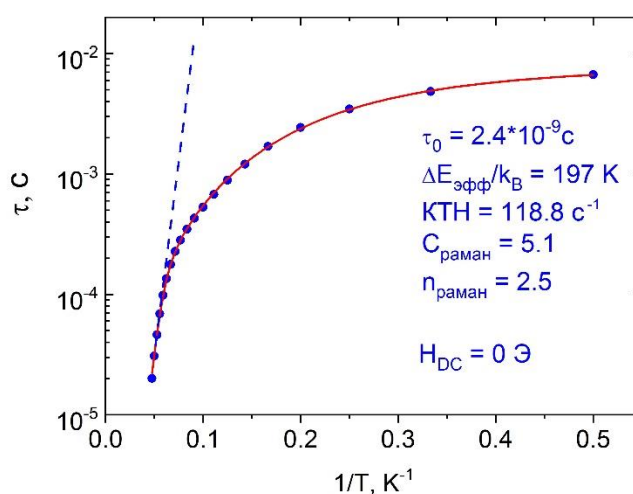


Рис. 83. Результаты аппроксимации зависимости времени релаксации τ от $1/T$ для комплекса **8** (Dy), полученной из зависимостей $\chi'(v)$ в отсутствии магнитного поля, законом Аррениуса ($T = 19-21$ К, пунктирная линия) и суммой механизмов Рамана и Орбаха, КТН (красная линия).

Для комплекса **9** (Yb) исследование динамики намагниченности в нулевом поле H_{DC} выявило отсутствие ненулевых значений χ'' . Изменение внешнего магнитного поля позволило определить оптимальное значение ($H_{DC} = 1000$ Э для соединения **9**), применение которого привело к эффективному подавлению квантового туннелирования в комплексах **9**. Детальные исследования динамической магнитной восприимчивости комплекса **9** были проведены при

оптимальном поле H_{DC} в интервале температур 2-9 К. Для определения параметров медленной релаксации намагниченности данные динамической магнитной восприимчивости были аппроксимированы обобщенной моделью Дебая (Рис. 84). Зависимость τ от $1/T$, построенная на основе данных, полученных с помощью модели Дебая, представлена на Рис. 85.

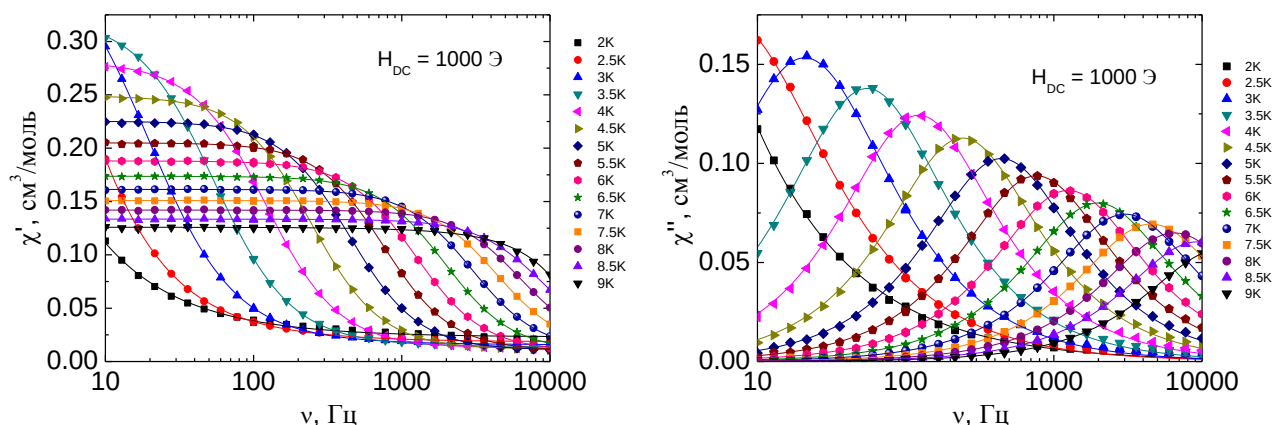


Рис. 84. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (слева) и мнимой $\chi''(\nu)$ (справа) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса **9** (Yb). Сплошные линии - аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Аппроксимация линейного участка зависимости τ от $1/T$ уравнением закона Аррениуса в области температур 7.5–8.5 К (Рис. 85, пунктирная линия) позволила определить высоту барьера перемагничивания, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 45$ К и характеристическое время релаксации $\tau_0 = 8.5 \cdot 10^{-8}$ с. Аппроксимация суммой орбаховского, рамановского механизмов позволила оценить их параметры: $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 20.7$ К (± 0.1 К), $\tau_0 = 2.23 \cdot 10^{-5}$ ($3.34 \cdot 10^{-7}$), $C_{\text{Raman}} = 0.093$ К $^{-6.2}$ с $^{-1}$ (0.002 К $^{-6.2}$ с $^{-1}$), $n_{\text{Raman}} = 6.2$. Из-за наличия вкладов путей релаксации эффективное значение $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ уменьшается с 45 до 21 К для соединения **9**.

Для проведения качественных корреляций между координационным окружением металла-комплексообразователя и высотой эффективного барьера перемагничивания, а также характеристик SMM структурно близких пиразиновых комплексов рассмотрен ряд комплексов, $[\text{Dy}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и изученный в настоящей работе $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$, описанных ранее в работах [80,146,147]. Эти комплексы близки по составу, однако вместо фенантролинового лиганда в них находятся два фрагмента H_2O .

Видно, что замена двух молекул воды на стабильный N-гетероциклический лиганд приводит к значительному улучшению свойств SMM комплекса Dy^{3+} , в то время как свойства комплексов на основе Er^{3+} и Yb^{3+} ухудшаются по сравнению с изученным в данной работе $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Его можно описать с помощью электростатической модели,

предложенной Райнхартом и его коллегами [33]. Согласно этой модели, наиболее предпочтительным для ионов лантанидов с вытянутой формой электронной плотности (Pr, Sm, Er, Tm, Yb) является лигандное поле с экваториальной геометрией электронной плотности. С другой стороны, для ионов со сплюснутой электронной плотностью (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho) предпочтительнее «сэндвичевая» геометрия лигандного поля. Действительно, в комплексах $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ **6**, **7** ($\text{Ln}=\text{Dy}^{3+}$, Er^{3+} , Yb^{3+}) лиганды образуют условно-экваториальную плоскость, а в комплексах **8**, **9** – квази-сэндвичевые плоскости.

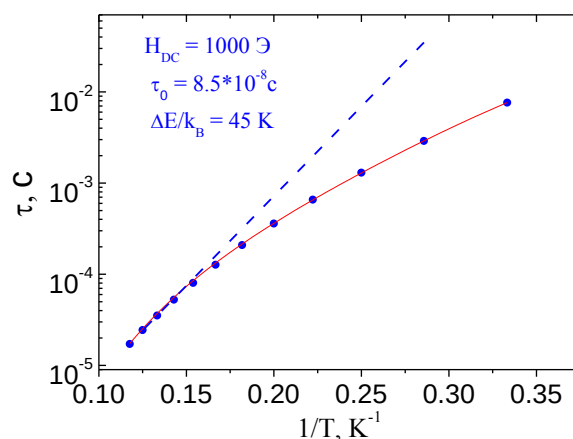


Рис. 85. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **9** (Yb). Точки получены из данных зависимостей χ'' от ν в оптимальном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 1000$ Э. Черная пунктирная линия – аппроксимация уравнением закона Аррениуса ($T = 7.5\text{--}8.5$ К). Сплошная красная линия – аппроксимация суммой механизмов релаксации Рамана и Орбаха.

Таблица 12. Релаксационные характеристики соединений **8** и **9**, полученные путем аппроксимации с использованием закона Аррениуса.

Комплекс	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К ($H_{\text{DC}} = 1000$ Oe)	τ_0 , с	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К (0 Oe)	τ_0 , с
8 (Dy)	184 ± 5	$3.2 \cdot 10^{-9} \pm 8.4 \cdot 10^{-9}$	149 ± 6	$1.78 \cdot 10^{-8} \pm 5.78 \cdot 10^{-9}$
9 (Yb)	45 ± 1	$8.5 \cdot 10^{-8} \pm 1.2 \cdot 10^{-9}$	-	-

Таким образом, комплекс $[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ (**9**) проявляет свойства индуцированного полем SMM, а комплекс $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ (**8**) проявляет их даже в отсутствие внешнего магнитного поля. В табл. 12 приведены значения наиболее важных параметров процессов релаксации намагниченности этих комплексов. По сравнению с комплексом $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**), изученном ранее в настоящей работе, эффективная высота энергетического барьера **8** увеличилась более чем в два раза.

4.4. Гетерометаллические комплексы Dy^{3+} и Yb^{3+} с никелем и цинком

4.4.1. Синтез и характеристика комплексов

Новые комплексы с общей формулой $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5] \cdot ySolv$ ($M = Ni, Zn$; $Q = Bpy$ и $Phen$; $Solv =$ растворители) **10-17** были получены в результате взаимодействия нитратов Ni и Yb с классическими бидентатными N-донорными лигандами Bpy и $Phen$ в метанольных растворах (Таблица 13). Интересно, что если из растворов, содержащих Bpy , кристаллизуется практически однофазные комплексы **10, 12, 14, 16**, то первичный продукт, выделенный из $Phen$ -содержащих систем, почти всегда является смесью бессольватного и сольватного комплексов. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для ионных нитратных комплексов $Sm-Co$ [149].

Несмотря на простоту составов и всегда аналогичный структурный мотив соединений $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L')_x] \cdot ySolv$, образующихся в системах состава $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O - Q - Solv$ ($M = Ni, Zn$; $Q = Bpy$ и $Phen$; $Solv =$ растворители), получение однофазных образцов в таких системах достаточно затруднительно. Это связано с возможностью изменения качественного и количественного состава лигандов L' и сольватных молекул ($Solv$). Лигандами L' чаще всего служат молекулы координирующих растворителей, таких как вода [149–151] и низшие спирты [149,152,153]. Таким образом, даже при использовании для синтеза абсолютированных растворителей возможность образования не индивидуального $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L')_x] \cdot ySolv$, но смеси продуктов подобного состава, достаточно велика.

Таблица 13. Список полученных в работе нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+} с Ni^{2+} и Zn^{2+} .

№ соединения	Химическая формула	Сокращение
10	$[Ni(bpy)_3][Yb(NO_3)_5] \cdot 0.58MeOH$	$NiYbBpy$
11	$[Ni(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$	$NiYbPhen$
12	$[Ni(bpy)_3][Dy(NO_3)_5] \cdot MeOH$	$NiDyBpy$
13	$[Ni(phen)_3][Dy(NO_3)_5] \cdot 0.5MeOH$	$NiDyPhen$
14	$[Zn(bpy)_3][Yb(NO_3)_5] \cdot 0.43MeOH$	$ZnYbBpy$
15	$[Zn(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$	$ZnYbPhen$
16	$[Zn(bpy)_3][Dy(NO_3)_5]$	$ZnDyBpy$
17	$[Zn(phen)_3][Dy(NO_3)_5]$	$ZnDyPhen$

Однако координация дополнительными лигандами L' более предпочтительна в системах, содержащих катионы легких лантанидов – например La^{3+} [150–153] и Sm^{3+} [149] – благодаря достаточно большим ионным радиусам таких катионов. Благодаря значительно меньшему, за

счет лантанидного сжатия, ионному радиусу Yb^{3+} [154], в Yb-содержащих системах подобные процессы практически не протекают. Действительно, КС, содержащие фрагменты состава $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5(\text{L}')_x]$, практически неизвестны в настоящее время (CSD, версия 5.42, май 2021). Это позволяет заключить, что структурное разнообразие КС общего состава $[\text{M}(\text{Q})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{L}')_x] \cdot y\text{Solv}$ в случае Yb определяется в основном качественным и количественным составом молекул Solv.

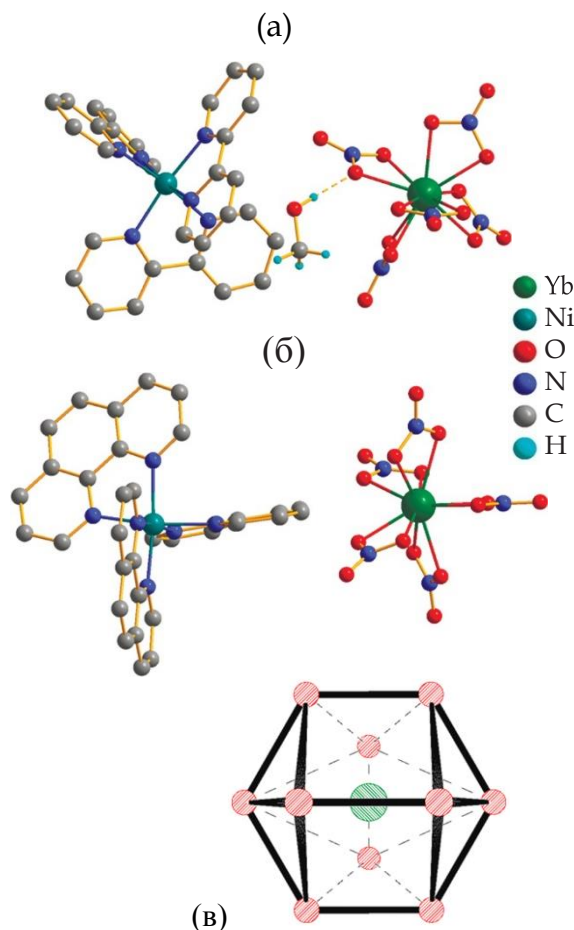


Рис. 86. Молекулярная структура комплексов **10** (а), **11** (б) и строение идеального тетрадекаэдра (в). Атомы водорода молекул Bpy и Phen не показаны.

Так как комплексы **10**, **12**, **13**, **14** являются изоструктурными, обсуждение структурных особенностях проведены на примере комплекса **10**. Соединение **10** изоструктурно ранее изученному комплексу $[\text{Co}(\text{Bpy})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.61\text{MeOH}$ [149]. Структура **10** образована моноядерными комплексными катионами $[\text{Ni}(\text{Bpy})_3]^{2+}$ и анионами $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (Рис. 86а), а также сольватными молекулами MeOH. Заселенность позиции MeOH составляет $\sim 1/2$. Воспроизводимость такого результата была подтверждена РСА монокристаллов **10**, полученных в повторном синтезе. Их отбор провели под слоем маточного раствора, после чего

непосредственно в маточном растворе кристаллы были смонтированы на держатель под защитой перфторированного масла и помещены под ток холодного N_2 ($T = 100\text{ K}$). В структуре $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ атом Yb координирован десятью атомами O пяти хелатных NO_3^- , причем четыре из пяти NO_3^- разупорядочены.

Так как комплексы **11**, **15**, **16**, **17** являются изоструктурными, обсуждение структурных особенностях проведены на примере комплекса **11**. Комплексы **11** и **11**·MeOH образованы комплексными катионами $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и анионами $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ (Рис. 86б, П25), в случае **11**·MeOH – также сольватными молекулами MeOH. Три (**11**) и два (**11**·MeOH) из пяти лигандов NO_3^- в анионном комплексе разупорядочены. Атомы Ni в катионных комплексах **10**, **11** и **11**·MeOH имеют обычное октаэдрическое окружение. Строение анионных комплексов $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ в соединениях **10** и **11**, **11**·MeOH различно. В структуре **10** разворот двух позиций разупорядоченных лигандов NO_3^- друг относительно друга значителен (расстояния O...O двух позиций достигают 1.40 Å). В структурах **11** и **11**·MeOH разворот двух позиций разупорядоченных лигандов NO_3^- друг относительно друга существенно меньше – расстояния O...O двух позиций составляют 0.74 Å (**11**) и 0.76 Å (**11**·MeOH). Несмотря на это различие, строение КП Yb в трех комплексах близко друг к другу, и, согласно расчетам в программном пакете SHAPE [155], ближе всего к тетрадекаэдру (Рис. 86в, табл. П26). Если рассматривать лиганды NO_3^- как “normalized bites” [156], то пять лигандов образуют вокруг атома Yb тригонально-бипирамидальное окружение. На Рис. 86в хорошо видно, что два аксиальных лиганда находятся под и над плоскостью, а три экваториальных лежат в плоскости рисунка. Стоит отметить, что результаты анализа известных структур Yb-содержащих координационных соединений (CSD, версия 5.42, май 2021) свидетельствуют о практически полном отсутствии комплексов (как гомо-, так и гетерометаллических), содержащих десятикоординационный Yb^{3+} в абсолютно гомолептическом координационном окружении. Это позволяет заключить, что соединения, изученные в данной работе, являются первыми представителями таких комплексов.

4.4.2 Магнитные свойства

Магнитное поведение однофазных образцов **10** NiYbVpy и **11** NiYbPhen изучено методом статической (direct current, *dc*) и динамической (alternating current, *ac*) магнитной восприимчивости. Исследование в статическом режиме проводили в диапазоне 2–300 K в постоянном магнитном поле 5000 Э. Вид полученных температурных зависимостей $\chi_m T$ (Рис. 87) определяется вкладом как Yb^{3+} , так и Ni^{2+} . Так, значение $\chi_m T$ при 300 K составляют 3.56 и 3.54 $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}$ для **10** NiYbVpy и **11** NiYbPhen соответственно. Указанные величины близки к сумме теоретических значений для невзаимодействующих ионов Yb^{3+} ($S = 1/2$, $L = 3$, $g = 8/7$, $^2F_{7/2}$,

$\chi_m T = 2.57 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$) и Ni^{2+} ($S = 1$, 3F_4 , $g_{\text{Ni}} = 2.20$, $\chi_m T = 1.01 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$) [144]. Значения $\chi_m T$ при 300 К для **остальных комплексов** удовлетворительно соответствуют теоретическим значениям [148] (табл. 9) и остаются практически постоянными до 100 К. При дальнейшем понижении температуры значения $\chi_m T$ монотонно уменьшаются до 20 К, затем происходит более резкое уменьшение до минимальных величин при $T = 2 \text{ К}$. Такое поведение обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и термическим уменьшением заселенности штатковских подуровней Ln(III) , расщеплением уровней m_J в нулевом поле в результате влияния эффекта поля лигандов и/или эффектом Зеемана (насыщения) в магнитном поле [157].

С целью установления наличия у комплексов свойств SMM, а именно уменьшения скорости релаксации намагниченности, было изучено магнитное поведение комплексов **10-17** в АС-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. Такое поведение является типичным для комплексов Yb^{3+} [43,98,110,158–161] и, по всей видимости, обусловлено влиянием процесса квантового туннелирования намагниченности (КТН) [162], приводящего к увеличению скорости релаксации намагниченности.

Таблица 14. Значения $\chi_m T$ и $\mu_{\text{эфф}}$ для гетерометаллических комплексов **10-17** в постоянном поле 5000 Э.

комплекс	$\chi_m T$ (300 К)	$\chi_m T$ (теор.)	$\chi_m T$ (2 К)	$\mu_{\text{эфф}}$ (теор)	$\mu_{\text{эфф}}$ (300 К)
	$\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$			μ_B	
10 NiYbBpy	3.5	3.58	2.2	5.3	5.3
11 NiYbPhen	3.54	3.58	2.4	5.3	5.3
12 NiDyBpy	14.9	14.97	6.9	10.9	10.9
13 NiDyPhen	15.0	14.97	5.9	10.9	10.9
14 ZnYbBpy	2.6	2.56	1.3	4.5	4.6
15 ZnYbPhen	2.26	2.57	1.2	4.5	4.2
16 ZnDyBpy	14.2	13.96	6.1	10.5	10.6
17 ZnDyPhen	14.3	13.96	6.9	10.5	10.6

Таблица 15. 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 NiYbBpy	8.94	8.74	7.02
11 NiYbPhen	9.48	9.57	6.89
12 NiDyBpy	8.95	8.76	7.04
13 NiDyPhen	9.57	9.26	7.02
14 ZnYbBpy	8.98	8.86	7.0
15 ZnYbPhen	9.45	9.58	6.90
16 ZnDyBpy	8.95	9.07	6.87
17 ZnDyPhen	9.49	9.60	6.93

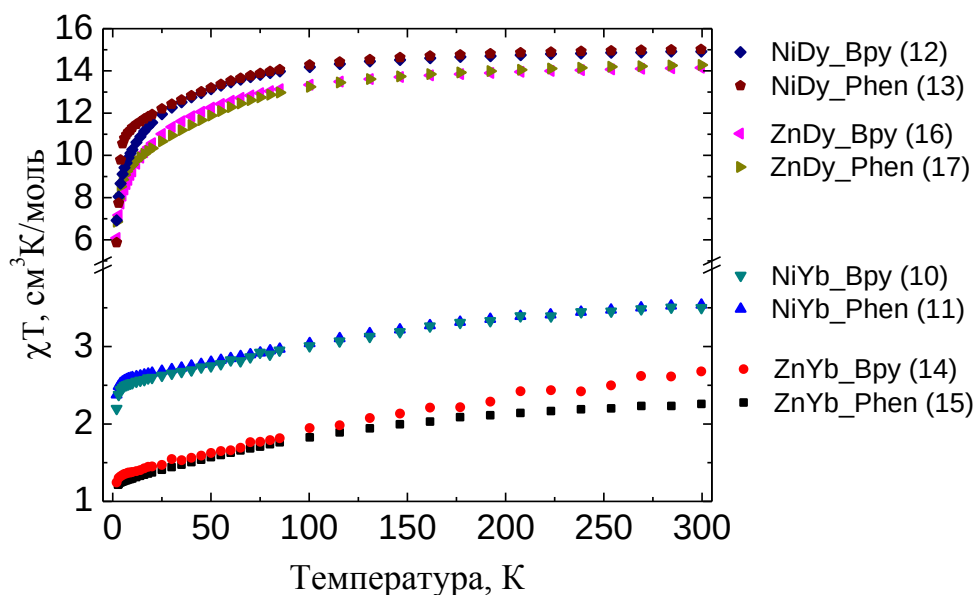


Рис. 87. Температурные зависимости $\chi_{\text{m}}T$ для комплексов **10-17** в магнитном поле 5000 Э.

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

[157,163–165]. 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 Å и более (

Таблица 15). На основании полученных результатов можно заключить, что на динамику релаксационных процессов могут влиять межионные $M^{2+}-Ln^{3+}$ магнитные взаимодействия 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. 88). Аппроксимация зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ комплексов с использованием обобщенной модели Дебая [55, 56], позволила определить время релаксации $\tau_0 = 1/2\pi\nu_{max}$ и параметр α , который отражает распределение времен релаксации в магнитной системе, и значение которого может изменяться от 0 до 1. Зависимость $\ln\tau(1/T)$ представляет собой два псевдолинейных участка: высокотемпературный (3 – 5 К) и температурнонезависимый (квантовое туннелирование) (Рис. 89). Из хода зависимости $\ln\tau(1/T)$ комплекса **13** NiDyPhen видно, что при температурах ниже 3 К квантовое туннелирование намагниченности является ограничивающим фактором для времени релаксации (Рис. 90). При температурах выше области квантового режима, термическое влияние на релаксационный процесс становится существенным и релаксационный процесс следует по пути термической активации. Для комплекса **13** NiDyPhen можно отметить, что квантовое туннелирование все еще вносит большой вклад в процесс релаксации, возможно из-за наличия диполь-дипольных внутримолекулярных взаимодействий (Рис. 88a).

С использованием уравнения Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{eff}/k_B T)$ были определены предэкспоненциальный множитель и величина энергетического барьера перемагничивания аппроксимацией высокотемпературного линейного в полулогарифмических координатах участка зависимости $\tau(1/T)$: $\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta E_{eff}/k_B = 12$ К для **13** NiDyPhen, $\tau_0 = 2.6 \cdot 10^{-8}$ (Рис. 90) и $\Delta E_{eff}/k_B = 25.5$ К для **15** ZnYbPhen, $\tau_0 = 4.1 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{eff}/k_B = 18.5$ К для **14** ZnYbBpy; $\tau_0 = 2.9 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{eff}/k_B = 9.4$ К для **16** ZnDyBpy и $\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ и $\Delta E_{eff}/k_B = 24.5$ К для **17** ZnDyPhen. (Рис. 89).

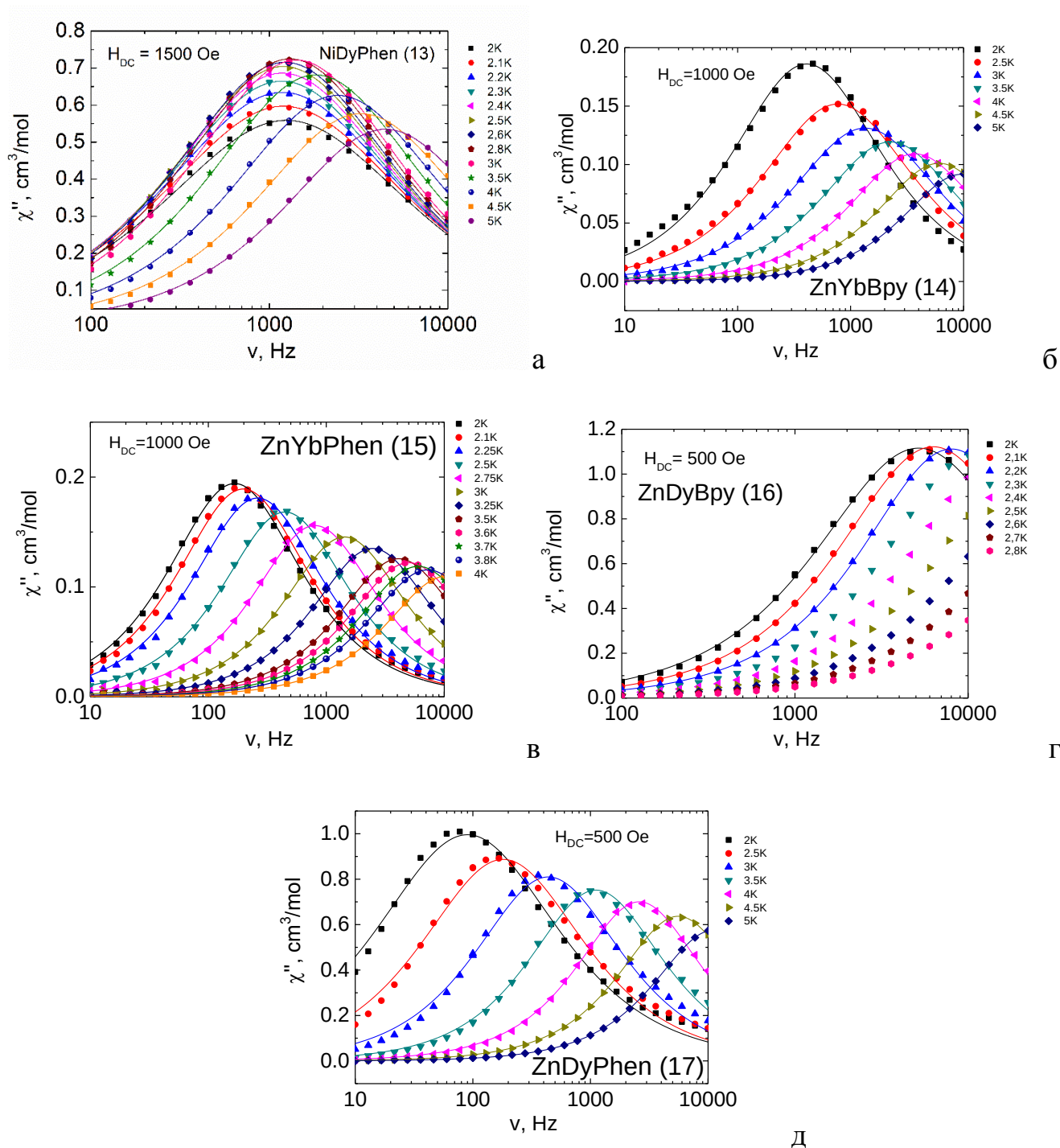


Рис. 88. Частотные зависимости мнимой χ'' компонент ас-восприимчивости комплексов **13** NiDyPhen (а), **14** ZnYbBpy (б), **15** ZnYbPhen (в), **16** ZnDyBpy (г) и **17** ZnDyPhen (д) во внешнем магнитном поле. Сплошные линии – аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая.

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 Таблица 16. 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 квантового туннелирования (QTM, КТН). Полученные в результате наилучшей аппроксимации параметры приведены в Таблица 17.

Обработка зависимости $\tau(1/T)$ для комплексов **14** ZnYbBpy, **15** ZnYbPhen только механизмом Рамана не удалось (Рис. 91).

Таблица 16. 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	$C_{\text{раман}}$, К ⁻¹ $n_{\text{Раман}}$	$n_{\text{Раман}}$	
[Ni(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅] 13	17.8±0.7	$1.3 \cdot 10^{-6} \pm 1.3 \cdot 10^{-6}$	см. Рис. 90	-	0.99657
[Zn(Bpy) ₃][Yb(NO ₃) ₅] 14	31±1	$7.7 \cdot 10^{-8} \pm 1.5 \cdot 10^{-8}$	369.5±3.5	5 ± 0.1	0.99999
[Zn(phen) ₃][Yb(NO ₃) ₅] 15	25.6 ± 0.2	$3 \cdot 10^{-8} \pm 2.0 \cdot 10^{-9}$	197.5 ± 7	2.3 ± 0.1	0.99999
[Zn(Bpy) ₃][Dy(NO ₃) ₅] 16	9.4±0.9	$2.9 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-8}$	-	-	0.9844
[Zn(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅] 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

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

Комплекс	Механизм			R^2
	Рамана		КТН, direct	
	$C_{\text{Раман}}$, К ⁻¹ $n_{\text{Раман}}$	$n_{\text{Раман}}$	c^{-1}	
[Ni(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅] 13	5.52±4.15	5.2±0,5	7117.8±182.4	0.98557
[Zn(Bpy) ₃][Yb(NO ₃) ₅] 14	96.5±2.3	4	1070.8±46.5	0.99948
[Zn(phen) ₃][Yb(NO ₃) ₅] 15	2.9±0.1	7.25±0.03	617±5	1
[Zn(phen) ₃][Dy(NO ₃) ₅] 17	2.1±0.2	6.4±0.1	385.7±5.7	0.99996

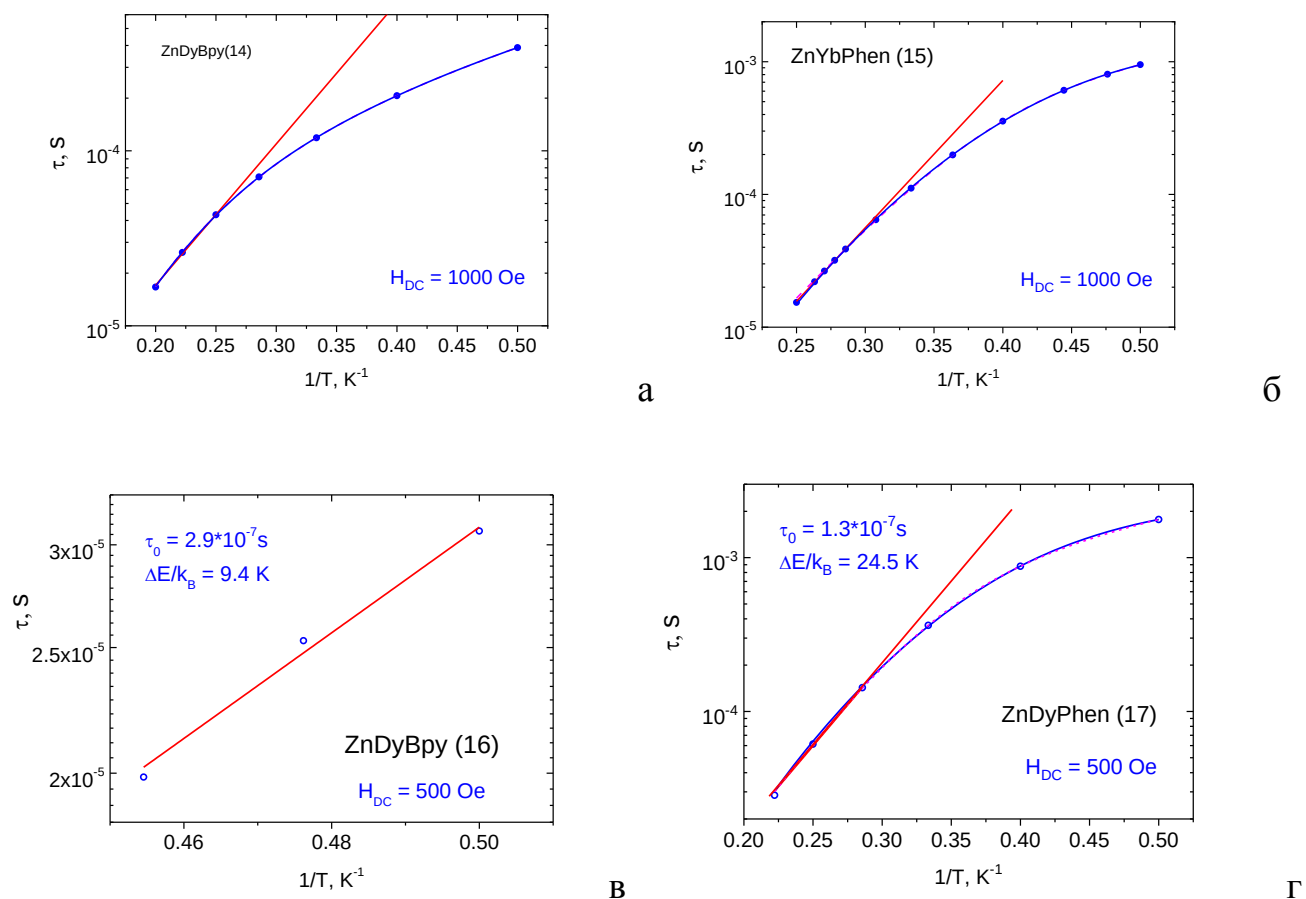


Рис. 89 Зависимость времени релаксации от обратной температуры комплекса **14** [ZnYbBpy (а), **15** ZnYbPhen (б), **16** ZnDyBpy (в), **17** ZnDyPhen (г) в оптимальном магнитном поле. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части уравнением з. Аррениуса, фиолетовый пунктир – сумма Рамановского и Орбаховского процесса, синяя линия – сумма процесса КТН и Рамановского процесса (а). Значения оптимальных полей приведены на графиках.

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 изолированного Dy^{3+} и Yb^{3+} .

В [33] на основании теоретического анализа определены геометрии КО, наиболее оптимальные для максимизации магнитной анизотропии, а, следовательно, и свойств SMM/SIM, для ионов Ln^{3+} . Согласно этой модели, наиболее оптимальным для иона Yb^{3+} , обладающего вытянутой конфигурацией электронной плотности, является координационное окружение с экваториальной симметрией электронной плотности, т.е. с донорными центрами лигандов, образующими условно-экваториальную плоскость. Это заключение подтверждается известными

данными по гомометаллическим иттербиевым SMM. Так, наибольшим известным энергетическим барьером перемангничивания 187 К (вычислен по результатам теоретических расчетов ab initio) характеризуется девяти-координационный комплекс $[N(C_2H_5)_4]_3[Yb(Dipic)_3] \cdot nH_2O$ (Dipic = дианион пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты) с трехшапочно-тригональнопризматическим КО Yb^{3+} [41], в котором “шапочные” донорные центры формируют слабоискаженную условно-экваториальную плоскость.

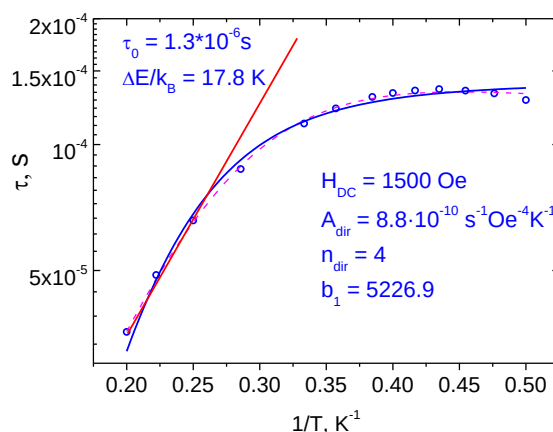
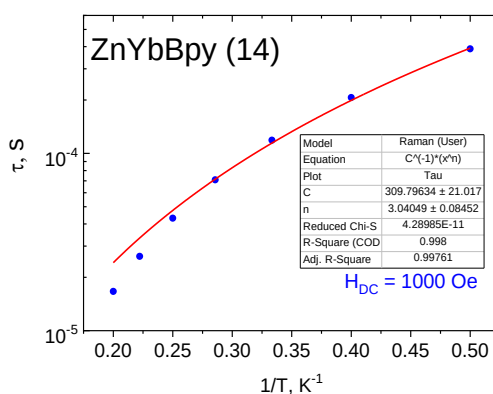


Рис. 90 Зависимость времени релаксации от обратной температуры комплекса **13** NiDyPhen в оптимальном магнитном поле. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части уравнением 3. Аррениуса, фиолетовый пунктир – сумма КТН, прямого и Орбаховского процесса, синяя линия – сумма процесса Рамана и КТН.



б

Рис. 91 Зависимость времени релаксации от обратной температуры комплекса **14** ZnYbBpy. Красная линия – аппроксимация механизмом Рамана. На вставке – таблица с параметрами аппроксимации.

С точки зрения модели, предложенной в работе [33], слабовыраженные свойства SMM соединений **10**, **11** обусловлены сочетанием двух факторов:

1) наличием в КО Yb^{3+} , апикальных лигандов (Рис. 92а,в), что препятствует усилению собственной анизотропии Yb^{3+} .

2) сильной искаженностью условно-экваториальной плоскости по сравнению с идеальным тетрадекаэдрическим координационным окружением (Рис. 92б,в).

Третьим возможным фактором, влияющим на характер релаксации остаточной намагниченности в **10** и **11**, является качественный состав КО Yb^{3+} . Так, ранее на основании анализа литературных данных по гомометаллическим иттербиевым SMM [47] было сделано предположение о негативном влиянии на свойства SMM таких систем гомолептического КО вне зависимости от его геометрии. Однако, поскольку число исследований динамики магнитного поведения гомолептических комплексов Yb^{3+} до сих пор остается чрезвычайно малым, это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

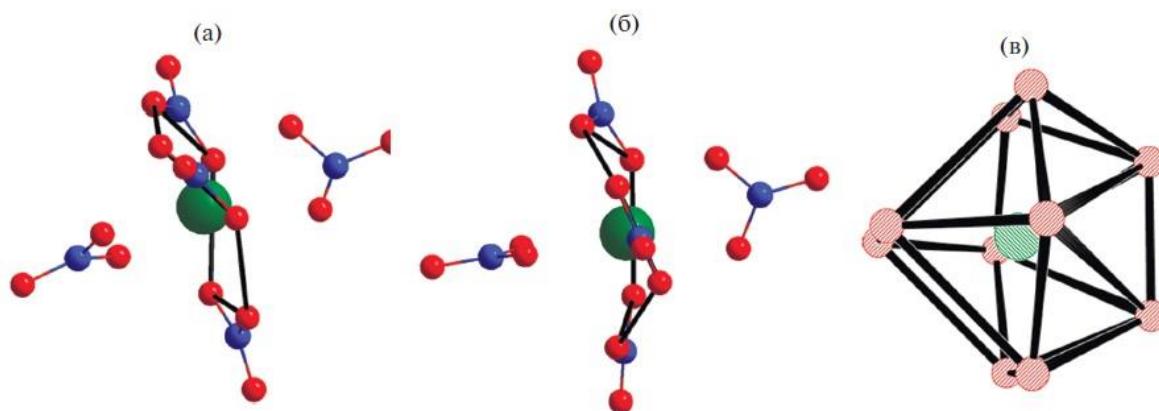


Рис. 92. Искажение условно-экваториальной плоскости координационного окружения Yb в структурах **10** (а) и **11** (б) по сравнению с идеальным тетрадекаэдром (в). Для наглядности экваториальные донорные центры соединены линией. Для разупорядоченных NO_3^- показано по одной позиции.

Таким образом, измерения ас-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 мооядерных 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 мооядерных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PygCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (6), Yb (7) и $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{PygCOO})(\text{phen})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (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 $[\text{M}(\text{Q})_3][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot y\text{Solv}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$; $\text{Q} = \text{Bpy}$ и Phen ; $\text{Solv} = \text{растворитель}$), образованные мооядерными 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 лигандового 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 Å.

6. Список литературы

1. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Van Dau F.N., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, № 21. P. 2472–2475.
2. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // *Nature*. 1993. Vol. 365, № 6442. P. 141–143.
3. Vincent R., Klyatskaya S., Ruben M., Wernsdorfer W., Balestro F. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor // *Nature*. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 488, № 7411. P. 357–360.
4. Watson T.F., Philips S.G.J., Kawakami E., Ward D.R., Scarlino P., Veldhorst M., Savage D.E., Lagally M.G., Friesen M., Coppersmith S.N., et al. A programmable two-qubit quantum processor in silicon // *Nat. Lett.* 2018. № 555. P. 633–637.
5. Глебов А.Н., Буданов А.Р. Магнетохимия: магнитные свойства и строение веществ // *Соросовский образовательный журнал*. 1997. Т. 7. С. 44–51.
6. Mannini M., Pineider F., Saintavrit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.A., Cornia A., Gatteschi D., et al. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2009. Vol. 8, № 3. P. 194–197.
7. Barra A.L., Bianchi F., Caneschi A., Cornia A., Gatteschi D., Gorini L., Gregoli L., Maffini M., Parenti F., Sessoli R., et al. New single-molecule magnets by site-specific substitution: Incorporation of ‘alligator clips’ into Fe₄ complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 2, № 26. P. 4145–4152.
8. Ding Y.-S., Chilton N.F., Winpenny R.E.P., Zheng Y.-Z. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. P. 1–5.
9. Jenkins M.D., Zueco D., Roubeau O., Aromí G., Majer J., Luis F. A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 45, № 42. P. 16682–16693.
10. Leuenberger M.N., Loss D. Quantum computing in molecular magnets // *Nature*. 2001. Vol. 410, № 6830. P. 789–793.
11. Godfrin C., Ferhat A., Ballou R., Klyatskaya S., Ruben M., Wernsdorfer W., Balestro F. Operating Quantum States in Single Magnetic Molecules: Implementation of Grover’s Quantum Algorithm // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 119, № 18. P. 1–5.
12. Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D., Chilton N.F., Mills D.P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium // *Nature*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 548, № 7668. P. 439–442.

13. Guo F., Day B.M., Chen Y., Tong M., Mansikkamäki A., Layfield R.A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science*. 2018. Vol. 362, № 6421. P. 1400–1403.
14. Gonidec M., Biagi R., Corradini V., Moro F., Renzi V. De. Surface supramolecular organization of a terbium (III) double-decker complex on graphite and its single molecule magnet behavior // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 17. P. 6603–6612.
15. Peng G., Zhang Y.Y., Li B., Sun X.F., Cai H.L., Li D.J., Gu Z.G., Kostakis G.E. Single molecule magnetic behaviour in lanthanide naphthalenesulfonate complexes // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 48. P. 17349–17356.
16. Aravena D., Ruiz E. Spin dynamics in single-molecule magnets and molecular qubits // *Dalt. Trans.* 2020. № 29. P. 9916–9928.
17. Новиков В. В. Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта: дисс. канд. хим.наук / Новиков Валентин Владимирович; Москва. 2018.
18. Feng X., Liu J.L., Pedersen K.S., Nehr Korn J., Schnegg A., Holldack K., Bendix J., Sigrist M., Mutka H., Samohvalov D., et al. Multifaceted magnetization dynamics in the mononuclear complex $[\text{ReIVCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, № 87. P. 12905–12908.
19. Liddle S.T., Van Slageren J. Improving f-element single molecule magnets // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 19. P. 6655–6669.
20. Zadrozny J.M., Atanasov M., Bryan A.M., Lin C.-Y., Recken B.D., Power P.P., Neese F., Long J.R. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(ii) complexes // *Chem. Sci.* 2013. № 4. P. 125–138.
21. Shrivastava K.N. Theory of Spin–Lattice Relaxation // *Phys. Status Solidi*. 1983. Vol. 117, № 2. P. 437–458.
22. Ako A.M., Hewitt I.J., Mereacre V., Clérac R., Wernsdorfer W., Anson C.E., Powell A.K. A ferromagnetically coupled Mn₁₉ aggregate with a record $S = 83/2$ ground spin state // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2006. Vol. 45, № 30. P. 4926–4929.
23. Kang S., Zheng H., Liu T., Hamachi K., Kanegawa S., Sugimoto K., Shiota Y., Hayami S., Mito M., Nakamura T., et al. A ferromagnetically coupled Fe₄₂ cyanide-bridged nanocage // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 6. P. 1–6.
24. Neese F., Pantazis D. a. What is not required to make a single molecule magnet. // *Faraday Discuss.* 2011. Vol. 148, № 0. P. 229–238; discussion 299-314.
25. Gatteschi D., Sessoli R., Jacques V. Molecular nanomagnets // *Advanced Magnetic Nanostructures*. 1st ed. / ed. Craighead H.G., Jena P., Marcus C.M., MacDonald A.H., Mukamel S., Reed M.A., Spence J.C. New York: Oxford University Press, 2006. 395 p.

26. Guo F.S., Day B.M., Chen Y.C., Tong M.L., Mansikkamäki A., Layfield R.A. A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017. P. 1–6.
27. Barra A.L., Gatteschi D., Sessoli R. High frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet provide a key to understand Quantum Tunneling of the Magnetization // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, № 13. P. 8192 – 8198.
28. Nehr Korn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A. Recent progress in synchrotron-based frequency-domain Fourier-transform THz-EPR // *J. Magn. Reson. Elsevier Inc.*, 2017. Vol. 280. P. 10–19.
29. Великанов Д.А. Сквид-магнитометр для исследования магнитных свойств материалов в интервалах температур 4,2–370 К // *Вестник СибГАУ.* 2013. Т. 2, № 48. С. 2–7.
30. <https://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/mag7-16.pdf>. [Электронный ресурс] Quantum Design torque magnetometer.
31. Chilton N.F., Collison D., McInnes E.J.L., Winpenny R.E.P., Soncini A. An electrostatic model for the determination of magnetic anisotropy in dysprosium complexes // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2013. Vol. 4. P. 2551.
32. Babeshkin K.A., Gavrikov A. V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Belova E. V., Efimov N.N. Unexpected Supremacy of Non-Dysprosium Single-Ion Magnets within a Series of Isomorphic Lanthanide Cyanocobaltate(III) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 46. P. 4380–4390.
33. 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.
34. Goodwin C.A.P., Reta D., Ortu F., Chilton N.F., Mills D.P. Synthesis and Electronic Structures of Heavy Lanthanide Metallocenium Cations // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 51. P. 18714–18724.
35. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S.Y., Kaizu Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 29. P. 8694–8695.
36. Wang H., Wang K., Tao J., Jiang J. Twist angle perturbation on mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) dysprosium(III) double-decker SMMs // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 24. P. 2973–2975.
37. Thielemann D.T., Klinger M., Wolf T.J.A., Lan Y., Wernsdorfer W., Busse M., Roesky P.W., Unterreiner A.N., Powell A.K., Junk P.C., et al. Novel lanthanide-based polymeric chains and corresponding ultrafast dynamics in solution // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 23. P. 11990–12000.
38. Zhu W.-H., Xiong X., Gao C., Li S., Zhang Y., Wang J., Zhang C., Powell A.K., Gao S. A family of one-dimensional lanthanide complexes bridged by two distinct carboxylate ligands with the Dy analogue displaying magnetic relaxation behaviour // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46. P. 14114–14121.

39. Petrosyants S., Dobrokhotova Z., Ilyukhin A., Novotortsev V. Effect of the solvent on the reaction of a crown ether with yttrium thiocyanate // *Inorganica Chim. Acta.*, 2013. Vol. 408. P. 39–45.
40. Williams U.J., Mahoney B.D., DeGregorio P.T., Carroll P.J., Nakamaru-Ogiso E., Kikkawa J.M., Schelter E.J. A comparison of the effects of symmetry and magnetoanisotropy on paramagnetic relaxation in related dysprosium single ion magnets // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 45. P. 5593–5595.
41. Sugita M., Ishikawa N., Ishikawa T., Koshihara S.Y., Kaizu Y. Static magnetic-field-induced phase lag in the magnetization response of tris(dipicolinato)lanthanides // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, № 3. P. 1299–1304.
42. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z. V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, and magnetic properties of lanthanide ferrocenoylacetates with nitrate and 2,2'-bipyridine ligands // *J. Coord. Chem.* 2016. Vol. 69, № 18. P. 2723–2735.
43. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A. V., Ilyukhin A.B., Belova E. V., Efimov N.N. 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.
44. Horii Y., Katoh K., Breedlove B.K., Yamashita M. Elongation of magnetic relaxation times in a single-molecule magnet through intermetallic interactions: a clamshell-type dinuclear terbium(III)-phthalocyaninato quadruple-decker complex // *Chem. Commun.*, 2017. Vol. 53, № 61. P. 8561–8564.
45. Candini A., Klyatskaya S., Ruben M., Wernsdorfer W., Affronte M. Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 7. P. 2634–2639.
46. Gonidec M., Biagi R., Corradini V., Moro F., Renzi V. De. 2-D supramolecular organization of a terbium double-decker complex on graphite and its single molecule magnet behavior // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, Vol. 133, № 17. P. 6603–6612.
47. Kyatskaya S., Mascarós J.R.G., Bogani L., Hennrich F., Kappes M., Wernsdorfer W., Ruben M. Anchoring of rare-earth-based single-molecule magnets on single-walled carbon nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 42. P. 15143–15151.
48. Stepanow S., Honolka J., Gambardella P., Vitali L., Abdurakhmanova N., Tseng T.C., Rauschenbach S., Tait S.L., Sessi V., Klyatskaya S., et al. Spin and orbital magnetic moment anisotropies of monodispersed bis(Phthalocyaninato)terbium on a copper surface // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 34. P. 11900–11901.
49. Katoh K., Komeda T., Yamashita M. Surface morphologies, electronic structures, and Kondo effect of lanthanide(iii)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using STM, STS and FET properties for next generation devices // *Dalt. Trans.* 2010. Vol. 39. P. 4708–4723.

50. Cornia A., Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R. Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 6. P. 3076–3091.
51. Katoh K., Isshiki H., Komeda T., Yamashita M. Multiple-decker phthalocyaninato Tb(III) single-molecule magnets and Y(III) complexes for next generation devices // *Coord. Chem. Rev.*, 2011. Vol. 255, № 17–18. P. 2124–2148.
52. Urdampilleta M., Klyatskaya S., Cleuziou J.P., Ruben M., Wernsdorfer W. Supramolecular spin valves // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10, № 7. P. 502–506.
53. Ishikawa N., Sugita M., Okubo T., Tanaka N., Iino T., Kaizu Y. Determination of ligand-field parameters and f-electronic structures of double-decker bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 7. P. 2440–2446.
54. Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 19. P. 2931–2935.
55. Waters M., Moro F., Krivokapic I., McMaster J., Slagereen J. Van. Synthesis, characterisation and magnetic study of a cyano-substituted dysprosium double decker single-molecule magnet // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 4. P. 1128–1130.
56. Ishikawa N., Mizuno Y., Takamatsu S., Ishikawa T., Koshihara S.Y. Effects of chemically induced contraction of a coordination polyhedron on the dynamical magnetism of bis(phthalocyaninato)dysprosium, a single-4f-ionic single-molecule magnet with a kramers ground state // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 22. P. 10217–10219.
57. Car P.E., Perfetti M., Mannini M., Favre A., Caneschi A., Sessoli R. Giant field dependence of the low temperature relaxation of the magnetization in a dysprosium(III)–DOTA complex // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 13. P. 3751–3753.
58. Cucinotta G., Perfetti M., Luzon J., Etienne M., Car P.E., Caneschi A., Calvez G., Bernot K., Sessoli R. Magnetic anisotropy in a dysprosium/DOTA single-molecule magnet: Beyond simple magneto-structural correlations // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 7. P. 1606–1610.
59. Boulon M.E., Cucinotta G., Luzon J., Degl’Innocenti C., Perfetti M., Bernot K., Calvez G., Caneschi A., Sessoli R. Magnetic anisotropy and spin-parity effect along the series of lanthanide complexes with DOTA // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 1. P. 350–354.
60. Watanabe A., Yamashita A., Nakano M., Yamamura T., Kajiwarra T. Multi-path magnetic relaxation of mono-dysprosium(III) single-molecule magnet with extremely high barrier // *Chem. - A Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 27. P. 7428–7432.
61. Jiang S. Da, Liu S.S., Zhou L.N., Wang B.W., Wang Z.M., Gao S. Series of lanthanide organometallic single-ion magnets // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 5. P. 3079–3087.

62. Jeletic M., Lin P., Roy J.J. Le, Korobkov I., Gorelsky S.I., Murugesu M. An Organometallic Sandwich Lanthanide Single-Ion Magnet with an Unusual Multiple Relaxation Mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 19286–19289.
63. Meihaus K.R., Rinehart J.D., Long J.R. Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium(III) and uranium(III) complexes // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 17. P. 8484–8489.
64. Bhunia A., Gamer M.T., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Lan Y., Roesky P.W., Menges F., Riehn C., Niedner-Schatteburg G. From a Dy(III) single molecule magnet (SMM) to a ferromagnetic [Mn(II)Dy(III)Mn(II)] trinuclear complex // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 18. P. 9589–9597.
65. Lin P.H., Korobkov I., Burchell T.J., Murugesu M. Connecting single-ion magnets through ligand dimerisation // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 44. P. 13649–13655.
66. Jiang S. Da, Wang B.W., Su G., Wang Z.M., Gao S. A mononuclear dysprosium complex featuring single-molecule-magnet behavior // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 41. P. 7448–7451.
67. Chen G.J., Gao C.Y., Tian J.L., Tang J., Gu W., Liu X., Yan S.P., Liao D.Z., Cheng P. Coordination-perturbed single-molecule magnet behaviour of mononuclear dysprosium complexes // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40, № 20. P. 5579–5583.
68. Bi Y., Guo Y.N., Zhao L., Guo Y., Lin S.Y., Jiang S. Da, Tang J., Wang B.W., Gao S. Capping ligand perturbed slow magnetic relaxation in dysprosium single-ion magnets // *Chem. - A Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 44. P. 12476–12481.
69. Ying Wang X.L.L., Wang T.W., Song Y., You X.Z. Slow relaxation processes and single-ion magnetic behaviors in dysprosium-Containing complexes // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 3. P. 969–976.
70. Li D.P., Wang T.W., Li C.H., Liu D.S., Li Y.Z., You X.Z. Single-ion magnets based on mononuclear lanthanide complexes with chiral Schiff base ligands [Ln(FTA)3L] (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 17. P. 2929–2931.
71. Li X.L., Chen C.L., Gao Y.L., Liu C.M., Feng X.L., Gui Y.H., Fang S.M. Modulation of homochiral DyIII complexes: Single-molecule magnets with ferroelectric properties // *Chem. - A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 46. P. 14632–14637.
72. Li D.P., Zhang X.P., Wang T.W., Ma B. Bin, Li C.H., Li Y.Z., You X.Z. Distinct magnetic dynamic behavior for two polymorphs of the same Dy(iii) complex // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 24. P. 6867–6869.
73. Pointillart F., Klementieva S., Kuropatov V., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Cherkasov V., Ouahab L. A single molecule magnet behaviour in a D3h symmetry Dy(iii) complex involving a quinone–tetrathiafulvalene–quinone bridge // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 5. P. 714–716.

74. Menelaou M., Ouharrou F., Rodríguez L., Roubeau O., Teat S.J., Aliaga-Alcalde N. DyIII- and YbIII-curcuminoid compounds: Original fluorescent single-ion magnet and magnetic near-IR luminescent species // *Chem. - A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 37. P. 11545–11549.
75. Mei X.L., Ma Y., Li L.C., Liao D.Z. Ligand field-tuned single-molecule magnet behaviour of 2p-4f complexes // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 2. P. 505–511.
76. Hu P., Zhu M., Mei X., Tian H., Ma Y., Li L., Liao D. Single-molecule magnets based on rare earth complexes with chelating benzimidazole-substituted nitronyl nitroxide radicals // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 48. P. 14651–14656.
77. Echenique-Errandonea E., Zabala-Lekuona A., Cepeda J., Rodríguez-Diéguez A., Seco J.M., Oyarzabal I., Colacio E. Effect of the change of the ancillary carboxylate bridging ligand on the SMM and luminescence properties of a series of carboxylate-diphenoxido triply bridged dinuclear $ZnLn$ and tetranuclear Zn_2Ln_2 complexes ($Ln = Dy, Er$) // *Dalt. Trans.*, 2019. Vol. 48, № 1. P. 190–201.
78. Liu C.M., Zhang D.Q., Su J.B., Zhang Y.Q., Zhu D. Ben. Single-Molecule Magnet Behavior of 1D Coordination Polymers Based on $DyZn_2(salen)_2$ Units and Pyridin- N-Oxide-4-Carboxylate: Structural Divergence and Magnetic Regulation // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 17. P. 11077–11086.
79. Zhao F., Guo X.Y., Dong Z.P., Liu Z.L., Wang Y.Q. 3D $LnIII$ -MOFs: slow magnetic relaxation and highly sensitive luminescence detection of Fe^{3+} and ketones // *Dalt. Trans.* 2018. Vol. 47, № 27. P. 8972–8982.
80. Gavrikov A. V., Koroteev P.S., Efimov N.N., Dobrokhotova Z. V., Ilyukhin A.B., Kostopoulos A.K., Ariciu A.-M., Novotortsev V.M. Novel mononuclear and 1D-polymeric derivatives of lanthanides and (η^6 -benzoic acid)tricarbonylchromium: synthesis, structure and magnetism // *Dalt. Trans.* 2017. № 46. P. 3369–3380.
81. Palacios M.A., Titos-Padilla S., Ruiz J., Herrera J.M., Pope S.J.A., Brechin E.K., Colacio E. Bifunctional $ZnII LnIII$ dinuclear complexes combining field induced SMM behavior and luminescence: Enhanced NIR lanthanide emission by 9-anthracene carboxylate bridging ligands // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 3. P. 1465–1474.
82. Takamatsu S., Ishikawa N. A theoretical study of a drastic structural change of bis(phthalocyaninato)lanthanide by ligand oxidation: Towards control of ligand field strength and magnetism of single-lanthanide-ionic single molecule magnet // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26, № 9–11. P. 1859–1862.
83. Ishikawa N., Sugita M., Tanaka N., Ishikawa T., Koshihara S.Y., Kaizu Y. Upward temperature shift of the intrinsic phase lag of the magnetization of bis(phthalocyaninato)terbium by ligand oxidation creating an $S = 1/2$ spin // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 18. P. 5498–5500.
84. Takamatsu S., Ishikawa T., Koshihara S.Y., Ishikawa N. Significant increase of the barrier energy for magnetization reversal of a single-4f-ionic single-molecule magnet by a longitudinal contraction of the coordination space // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 18. P. 7250–7252.

85. Bogani L. A perspective on slow-relaxing molecular magnets built from rare-earths and nitronyl-nitroxide building blocks (invited) // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, № 7.
86. Bartolomé J., Filoti G., Kuncser V., Schinteie G., Mereacre V., Anson C.E., Powell A.K., Prodius D., Turta C. Magnetostructural correlations in the tetranuclear series of { Fe₃ LnO₂ } butterfly core clusters: Magnetic and Mössbauer spectroscopic study // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80, № 1. P. 1–16.
87. Schumann H., Koehn D.R., Reier F.W., Dietrich A., Pickardt J. Organometallic compounds of the lanthanides. 48. Cyclooctatetraenyl pentamethylcyclopentadienyl derivatives of the rare earths // *Organometallics*. 1989. Vol. 8, № 6. P. 1388–1392.
88. Evans W.J., Johnston M.A., Clark R.D., Ziller J.W. Variability of (ring centroid)-Ln-(ring centroid) angles in the mixed ligand C₅Me₅/C₈H₈ complexes (C₅Me₅)Ln(C₈H₈) and [(C₅Me₅)Yb(THF)](μ-η⁸: η⁸-C₈H₈)[Yb(C₅Me₅)] // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2000. № 10. P. 1609–1612.
89. Jiang S. Da, Wang B.W., Sun H.L., Wang Z.M., Gao S. An organometallic single-ion magnet // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 13. P. 4730–4733.
90. Dickie C.M., Laughlin A.L., Wofford J.D., Bhuvanesh N.S., Nippe M. Transition metal redox switches for reversible “on/off” and “slow/fast” single-molecule magnet behaviour in dysprosium and erbium bis-diamidoferrocene complexes // *Chem. Sci.* 2017. P. 33–35.
91. Lin P.H., Sun W. Bin, Tian Y.M., Yan P.F., Ungur L., Chibotaru L.F., Murugesu M. Ytterbium can relax slowly too: A field-induced Yb 2 single-molecule magnet // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 40. P. 12349–12352.
92. Liu J., Yuan K., Leng J., Ungur L., Wernsdorfer W., Guo F., Chibotaru L.F., Tong M. A Six-Coordinate Ytterbium Complex Exhibiting Easy-Plane Anisotropy and Field-Induced Single-Ion Magnet Behavior. 2012. P. 4–10.
93. Wang J., Zakrzewski J.J., Heczko M., Zychowicz M., Nakagawa K., Nakabayashi K., Sieklucka B., Chorazy S., Ohkoshi S.I. Proton Conductive Luminescent Thermometer Based on Near-Infrared Emissive {YbCo₂} Molecular Nanomagnets // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 8. P. 3970–3979.
94. Chorazy S., Rams M., Wang J., Sieklucka B., Ohkoshi S.I. Octahedral Yb(III) complexes embedded in [Co^{III}(CN)₆]-bridged coordination chains: Combining sensitized near-infrared fluorescence with slow magnetic relaxation // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 40. P. 13668–13672.
95. Latendresse T.P., Vieru V., Upadhyay A., Bhuvanesh N.S., Chibotaru L.F., Nippe M. Trends in trigonal prismatic Ln-[1]ferrocenophane complexes and discovery of a Ho³⁺ single-molecule magnet // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11, № 15. P. 3936–3951.
96. Trifonov A.A., Shestakov B., Long J., Lyssenko K., Guari Y., Larionova J. An Organoytterbium(III) Complex Exhibiting Field-Induced Single-Ion-Magnet Behavior // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 16. P. 7667–7669.

97. Fondo M., Corredoira-Vázquez J., García-Deibe A.M., Sanmartín-Matalobos J., Amoza M., Botas A.M.P., Ferreira R.A.S., Carlos L.D., Colacio E. Field-induced slow magnetic relaxation and luminescence thermometry in a mononuclear ytterbium complex // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7, № 16. P. 3019–3029.
98. Soussi K., Jung J., Pointillart F., Le Guennic B., Lefeuvre B., Golhen S., Cador O., Guyot Y., Maury O., Ouahab L. Magnetic and photo-physical investigations into Dy III and Yb III complexes involving tetrathiafulvalene ligand // *Inorg. Chem. Front.* 2015. Vol. 2, № 12. P. 1105–1117.
99. Ren M., Xu Z.L., Bao S.S., Wang T.T., Zheng Z.H., Ferreira R.A.S., Zheng L.M., Carlos L.D. Lanthanide salen-type complexes exhibiting single ion magnet and photoluminescent properties // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 7. P. 2974–2982.
100. Huang W., Xu J., Wu D., Huang X., Jiang J. Rhodamine-based field-induced single molecule magnets in Yb(III) and Dy(III) series // *New J. Chem.* 2015. Vol. 39, № 11. P. 8650–8657.
101. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Gavrikov A. V., Novotortsev V.M. Self-assembly and SMM properties of lanthanide cyanocobaltate chain complexes with terpyridine as blocking ligand // *Inorganica Chim. Acta.* 2018. Vol. 482. P. 813–820.
102. Zou Q., Huang X. Da, Liu J.C., Bao S.S., Zheng L.M. Lanthanide anthracene complexes: Slow magnetic relaxation and luminescence in Dy III, Er III and Yb III based materials // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 8. P. 2735–2740.
103. Gorczyński A., Marcinkowski D., Kubicki M., Löffler M., Korabik M., Karbowiak M., Wiśniewski P., Rudowicz C., Patroniak V. New field-induced single ion magnets based on prolate Er(III) and Yb(III) ions: tuning the energy barrier U_{eff} by the choice of counterions within an N₃-tridentate Schiff-base scaffold // *Inorg. Chem. Front.* 2018. P. 605–618.
104. Peng G., Chen Y., Li B. One-dimensional lanthanide coordination polymers supported by pentadentate Schiff-base and diphenyl phosphate ligands: Single molecule magnet behavior and photoluminescence // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, № 18. P. 7270–7276.
105. Maxwell L., Amoza M., Ruiz E. Mononuclear Lanthanide Complexes with 18-Crown-6 Ether: Synthesis, Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, № 21. P. 13225–13234.
106. Casanovas B., Speed S., Vicente R., Font-Bardía M. Sensitization of visible and NIR emitting lanthanide(III) ions in a series of dinuclear complexes of formula $[\text{Ln}_2(\mu\text{-2-FBz})_2(2\text{-FBz})_4(\text{terpy})_2] \cdot 2(2\text{-HFBz}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ // *Polyhedron. Elsevier Ltd*, 2019. Vol. 173. P. 114113.
107. Boulon M.-E., Cucinotta G., Luzon J., Degl'innocenti C., Perfetti M., Bernot K., Calvez G., Caneschi A., Sessoli R. Magnetic Anisotropy and Spin Parity Effect Along the Series of Lanthanide Complexes with DOTA. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013. Vol. 52, № 1. P. 350–354.
108. Jiménez J.R., Díaz-Ortega I.F., Ruiz E., Aravena D., Pope S.J.A., Colacio E., Herrera J.M. Lanthanide Tetrazolate Complexes Combining Single-Molecule Magnet and Luminescence

- Properties: The Effect of the Replacement of Tetrazolate N₃ by β -Diketonate Ligands on the Anisotropy Energy Barrier // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 41. P. 14548–14559.
109. Li Y., Yu J.W., Liu Z.Y., Yang E.C., Zhao X.J. Three isostructural one-dimensional LnIII chains with distorted cubane motifs showing dual fluorescence and slow magnetic relaxation/magnetocaloric effect // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 1. P. 153–160.
 110. Belio Castro A., Jung J., Golhen S., Le Guennic B., Ouahab L., Cador O., Pointillart F. Slow Magnetic Relaxation in Unprecedented Mono-Dimensional Coordination Polymer of Ytterbium Involving Tetrathiafulvalene-Dicarboxylate Linker // *Magnetochemistry*. 2016. Vol. 2, № 2. P. 26.
 111. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A. V., Mikhлина Y.A., Puntus L.N., Varaksina E.A., Efimov N.N., Novotortsev V.M. Luminescent and magnetic properties of mononuclear lanthanide thiocyanates with terpyridine as auxiliary ligand // *Inorganica Chim. Acta*, 2019. Vol. 486, P. 499–505.
 112. Petrosyants S., Dobrokhotova Z., Ilyukhin A., Efimov N., Mikhлина Y., Novotortsev V. Europium and terbium thiocyanates: Syntheses, crystal structures, luminescence and magnetic properties // *Inorganica Chim. Acta*, 2015. Vol. 434. P. 41–50.
 113. Bruker (2007). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 114. G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detection Data, University of Göttingen, Germany, 1997.
 115. Ilyukhin A., Dobrokhotova Z., Petrosyants S., Novotortsev V. Yttrium thiocyanate-based supramolecular architectures: Synthesis, crystal structures, and thermal properties // *Polyhedron*, 2011. Vol. 30, № 16. P. 2654–2660.
 116. Dobrokhotova Z. V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Zavorotny Y.S., Gerasimova V.I., Mikhлина Y.A., Efimov N.N., Novotortsev V.M. 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.
 117. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. Yttrium complexes with N-donor ligands // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40, № 11. P. 825–830.
 118. G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C*, 2015, Vol. 71, P 3-8.
 119. Bruker AXS, TOPAS, Karlsruhe, Germany, 2005.
 120. Biba F., Groessl M., Egger A., Roller A., Hartinger C.G., Keppler B.K. New insights into the chemistry of the antineoplastic lanthanum complex tris(1,10-phenanthroline)tris(thiocyanato- κ N)lanthanum(III) (KP772) and its interaction with biomolecules // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 28. P. 4282–4287.
 121. Lozano-Rodriguez M.J., Copping R., Petit S., Solari P.L., Guilbaud P., Mustre De Leon J., Den Auwer C. Crystal structure versus solution for two new lutetium thiocyanato complexes // *New J. Chem.* 2011. Vol. 35, № 12. P. 2755–2765.

122. Farmer J.M., Kautz J.A., Kwon H.S., Mullica D.F. Syntheses, characterization, and structural analyses of several f-block isothiocyanatonitrato complexes // *J. Chem. Crystallogr.* 2000. Vol. 30, № 5. P. 301–309.
123. Ghose M., Banerjee S., Patra S., Mukherjee K.K. Synthesis, structure and artificial protease activities of two cerium (III) complexes // *J. Lumin. Elsevier*, 2016. Vol. 180. P. 224–233.
124. Sanvito S. Part of the molecule-based magnets themed issue // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 6. P. 3336–3355.
125. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
126. 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.
127. Ren M., Pinkowicz D., Yoon M., Kim K., Zheng L.M., Breedlove B.K., Yamashita M. Dy(III) single-ion magnet showing extreme sensitivity to (De)hydration // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 15. P. 8342–8348.
128. Pinkowicz D., Ren M., Zheng L.M., Sato S., Hasegawa M., Morimoto M., Irie M., Breedlove B.K., Cosquer G., Katoh K., et al. Control of the Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide-Diarylethene Photochromic Assemblies by Irradiation with Light // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 39. P. 12502–12513.
129. Polyzou C.D., Koumoussi E.S., Lada Z.G., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Rouzières M., Tsepis A.C., Mathonière C., Clérac R., Perlepes S.P. ‘Switching on’ the single-molecule magnet properties within a series of dinuclear cobalt(III)-dysprosium(III) 2-pyridyloximate complexes // *Dalt. Trans.*, 2017. Vol. 46, № 43. P. 14812–14825.
130. Ungur L., Chibotaru L.F. Strategies toward High-Temperature Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 20. P. 10043–10056.
131. Gregson M., Chilton N.F., Ariciu A.-M., Tuna F., Crowe I.F., Lewis W., Blake A.J., Collison D., McInnes E.J.L., Winpenny R.E.P., et al. A monometallic lanthanide bis(methanediide) single molecule magnet with a large energy barrier and complex spin relaxation behaviour // *Chem. Sci.*, 2016. Vol. 7, № 1. P. 155–165.
132. Ding Y.S., Han T., Hu Y.Q., Xu M., Yang S., Zheng Y.Z. Syntheses, structures and magnetic properties of a series of mono- and di-nuclear dysprosium(III)-crown-ether complexes: Effects of a weak ligand-field and flexible cyclic coordination modes // *Inorg. Chem. Front.* 2016. Vol. 3, № 6. P. 798–807.
133. Pretsch E., Büllman P., Affolter C. *Structural determination of organic compounds. Tables of spectral data*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2000. 421 p.
134. J. W. Bunting, J. P. Kanter R.N. and Z.W. The acidity and tautomerism of (3-dilcetones in aqueous solution // *Can. J. Chem.* 1995. № 73. P. 1305–1311.

135. 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.
136. Huang C. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Singapore. 2010. p. 575 p.
137. C. R. Groom, Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. No Title // *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* 2016. Vol. 72. P. 71–179.
138. Goher M.A.S., Mak T.C.W. Preparation and spectral characterization of copper(I) halide, nitrate and perchlorate complexes of pyrazinic acid and X-ray crystal structure of polymeric $[\text{Cu}_2(\text{pyrazinic acid})_2\text{I}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron*. 1995. Vol. 14, № 17–18. P. 2587–2594.
139. Lin H., Maggard P.A. Synthesis and structures of a new series of silver-vanadate hybrid solids and their optical and photocatalytic properties // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 8044–8052.
140. Mesquita M.E. de, Silva F.R.G. da, Albuquerque R.Q., Freire R.O., Conceição E.C. da, Silva J.E.C. da, Júnior N.B.C., Sá G.F. de. Eu(III) and Gd(III) complexes with pirazyne-2-carboxylic acid: luminescence and modelling of the structure and energy transfer process // *J. Alloy. Compd.* 2004. Vol. 366. P. 124–131.
141. Eliseeva S. V., Mirzov O. V., Troyanov S.I., Vitukhnovsky A.G., Kuzmina N.P. Synthesis, characterization and luminescence properties of europium(III) and terbium(III) complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid: Crystal structure of $[\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *J. Alloy. Compd.* 2004. Vol. 374. P. 293–297.
142. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z. V, Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Rouzières M., Kiskin M.A., Clérac R., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetates. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 15. P. 6405–6417.
143. Thompson L., Legendziewicz J., Cybinska J., Pan L., Brennessel W. Structure, photophysics and magnetism of a europium mixed complex, $\text{Eu}(\text{HFAA})_3\text{bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in the solid state and solution // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 341, № 1–2. P. 312–322.
144. Kahn O. Molecular Magnetism. New York: Wiley-VCH, 1993. № 1. 380 p.
145. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes // *J. Comput. Chem.* 2013. Vol. 34, № 13. P. 1164–1175.
146. Aravena D., Ruiz E. Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear DyIII complexes // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 23. P. 13770–13778.
147. Gavrikov A. V., Efimov N.N., Dobrokhotova Z. V., Ilyukhin A.B., Vasilyev P.N., Novotortsev V.M. Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetonate co-ligands: remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 35. P. 11806–11816.

148. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная Магнетохимия. СПб: Наука, 1994. Р. 276.
149. Gavrikov A. V., Ilyukhin A.B., Belova E. V., Yapyrintsev A.D., Dobrokhotova Z. V., Khrushcheva A. V., Efimov N.N. Rapid preparation of SmCoO₃ perovskite via uncommon though efficient precursors: Composition matters! // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, № 9. P. 13014–13024.
150. Shan C.Y., Zhao W.X., Tao Z., Zhang Y.Q. Coordination of cucurbit [6]uril and its alkyl-substituted derivatives with the lanthanum cation and the supramolecular assemblies formed with the aid of inorganic anions // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 71. P. 109–112.
151. Evans D.J., Junk P.C., Smith M.K. Intramolecular C-H... π interactions influence the conformation of N,N'-dibenzyl-4,13-diaza-18-crown-6 molecules // *New J. Chem.* 2002. Vol. 26, № 8. P. 1043–1048.
152. Lipstman S., Goldberg I. Porphyrin framework solids. hybrid supramolecular assembly modes of tetrapyridylporphyrin and aqua nitrates of lanthanoid ions // *Cryst. Growth Des.* 2010. Vol. 10, № 4. P. 1823–1832.
153. Truter M.R., Parsons D.G., Hughes D.L., De Paoli G., Bombieri G., Benetollo F. Synthesis and crystal structure of a complex between lanthanum nitrate and a bicyclic polyether // *Inorganica Chim. Acta.* 1985. Vol. 110, № 3. P. 215–223.
154. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
155. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. SHAPE: 2.1. Barcelona, Spain, 2013.
156. Kepert D.L. *Inorganic Stereochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982.
157. Zhang J.W., Liu W.H., Wang C.R., Xu S., Liu B.Q., Dong Y.P. Syntheses and Properties of Three Types of 3,4-Dichlorobenzoate-based Ni(II)-Ln(III) Heterometallic Clusters // *ChemistrySelect.* 2019. Vol. 4, № 42. P. 12418–12423.
158. Lefeuvre B., Mattei C.A., Gonzalez J.F., Gendron F., Dorcet V., Riobé F., Lalli C., Le Guennic B., Cador O., Maury O., et al. Solid-State Near-Infrared Circularly Polarized Luminescence from Chiral YbIII-Single-Molecule Magnet // *Chem. - A Eur. J.* 2021. Vol. 27, № 26. P. 7362–7366.
159. Петросянц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. Комплексы тиоцианатов лантанидов (Dy, Er, Yb) с тетраметилфенантролином. Синтез, термоллиз и smm свойства // *Координационная Химия.* 2021. Т. 47, № 4. С. 208–217.
160. Mondal A., Konar S. Strong Equatorial Crystal Field Enhances the Axial Anisotropy and Energy Barrier for Spin Reversal Process in Yb₂ Single Molecule Magnets // *Chem. - A Eur. J.* 2021. Vol. 27, № 10. P. 3449–3456.
161. Pointillart F., Jung J., Berraud-Pache R., Le Guennic B., Dorcet V., Golhen S., Cador O., Maury O., Guyot Y., Decurtins S., et al. Luminescence and single-molecule magnet behavior in

- lanthanide complexes involving a tetrathiafulvalene-fused dipyridophenazine ligand // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 11. P. 5384–5397.
162. North J.M., Van De Burgt L.J., Dalal N.S. A Raman study of the single molecule magnet Mn₁₂-acetate and analogs // *Solid State Commun.* 2002. Vol. 123, № 1–2. P. 75–79.
163. Feltham H.L.C., Dhers S., Rouzières M., Clerac R., Powell A.K., Brooker S. A family of fourteen soluble stable macrocyclic [NiII₃LnIII] complexes // *Inorg. Chem. Front.* 2015. Vol. 2. P. 982–990.
164. Pasatoiu T.D., Sutter J.P., Madalan A.M., Fellah F.Z.C., Duhayon C., Andruh M. Preparation, crystal structures, and magnetic features for a series of dinuclear [NiII₂LnIII] schiff-base complexes: Evidence for slow relaxation of the magnetization for the DyIII derivative // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 13. P. 5890–5898.
165. Mayans J., Saez Q., Font-Bardia M., Escuer A. Enhancement of magnetic relaxation properties with 3d diamagnetic cations in [ZnIILnIII] and [NiIILnIII], LnIII = Kramers lanthanides // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48. P. 641–652.

7. Список сокращений*

Сокращение/Обозначение	Расшифровка
SMM	single molecule magnet, молекулярный магнетик.
Hdpm	дипивалоилметан
ZFS	zero field splitting
MMP	медленная магнитная релаксация
KTH	Квантовое туннелирование намагниченности (QTM)
Pc	дианион фталоцианина
TBA ⁺	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺
OBz	бензоат
9-An	9-антраценкарбоксилат
dicl	депротонированный диклофенак - 2-[(2,6-дихлорофенил)амино]бензилацетат]
POC ⁻	пиридин-N-оксид-4-карбоксилат
Pc(OPn) ₄	1,8,15,22-тетракис (3-пентилокси)-фталоцианинат
TCIPP	мезо-тетракис-(4-хлорфенил) порфиринат
DOTA	анион 1,4,7,10-тетраазамаклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты
(sal)H	салицилальдегид
COT	циклооктатетраен
Tmtaa	тетраметилдибензотетрааза
DME	Диметоксиэтан
H ₂ BPzMe ₂	дигидро-бис(диметилпиразолил)борат
dmf	диметилформамид
Hhmb	N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-бензогидразид
Bcr	бенхротренил, (η ⁶ фенил)трикарбонилхром
TTA	1-(2-тиофенил)-3-трифторметилацетилацетонат
Bpy	2,2'-бипиридил
phen	1,10-фенантролин
FTA	1-(2-фуранил)-3-трифторметилацетилацетонат
BBO	S,S-бис(4-бензил-2-оксазолин)
PBP	4,5-пинен-бипиридин
NTA	1-(2-нафтил)-3-трифторметил
S,S-Ph ₂ en	1S,2S-дифенилтилендиамин
hfac	гексафторацетилацетонат
9Accm	1,7-(ди-9-антрацен-1,6-гептадиен-3,5-дион)
NIT-2py	2-(2'-пиридил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид
NIT-BzImH	2-(2'-бензимидазолил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолил-1-оксил-3-оксид
hmpa	гексаметилфосфорамид
3-pyr	3-пиридон

Fc	ферроцен
trensal	полностью депротонированный 2,2,2"-трис(салицилиденамино)триэтиламин
Cp*	пентаметилциклопентадиен
DAD	2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CHCH}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,6
acac	ацетилацетонат (пентан-2,4-дионат) анион
PyrCOO	пиразин-2-карбоксилат анион
NAS	2-нафталинсульфонат анион
Q	4,5-этилендиокси-4',5'-бис(цианоэтилтио)тетратиафулвален
3-NO ₂ -salen	N,N'-бис(3-нитро-салицилальдегид)этилендиамин дианион
QR1	депротонированный родамин-6G-2-(гидрозинометил) хинолин-8-ол
terpy	2,2';6',2"-терпиридин
depma	9-диэтилфосфоно-метилантрацен
mimph	(2-(1-метил-2-((1-метил-1H-имидазол-2-ил)метилен)гидразинил)пиридин)
OTf	трифторметилсульфонат (трифлат) анион
DAPBH	2,6-диацетилпиридин бис(бензоил гидразон)
DPP	дифенил фосфат
FBz	2-фторобензойная кислота
Tr	депротонированный 2-(тетразол-5-ил)-1,10-фенантролин
tmh	2,2,6,6-тетраметилгептан-2,4-дионат (дипивалоилметанат) анион
dipic	дианион дипиколиновой (пиридин-2,6-дикарбоновой) кислоты
na ⁻	1-нафтолат
pyzc	2-пиразинкарбоксилат
VSM	вибрационный магнитометр, vibrating sample magnetometer
ACMS	alternative current measurement system
PPMS	physical property measurement system
ТГФ	Тетрагидрофуран
BC	водородные связи
КЧ	координационное число (CN, coordinating number)
КС	координационное соединение
КО	Координационное окружение

* – Следуют в порядке упоминания в тексте и если расшифровки не представлено в основном тексте работы.

8. Приложение

Таблица П1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур 1-5.

Соединение	1	3a	4_120K	4_296K
Формула	C ₃ H ₁₂ DyN ₃ O ₆ S ₃	C ₃₉ H ₂₆ DyN ₉ OS ₃	C ₃₄ H ₂₇ DyN ₁₀ OS ₄	C ₃₄ H _{25.5} DyN ₁₀ O _{0.25} S ₄
<i>M</i>	444.84	895.37	882.39	868.88
<i>T</i> , К	150(2)	296(2)	150(2)	296(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
пр.гр.	P2 ₁	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	8.4647(3)	10.5406(4)	9.5743(3)	9.6498(8)
<i>b</i> , Å	7.1769(3)	12.5713(4)	13.3343(4)	13.2693(11)
<i>c</i> , Å	12.2513(4)	15.1745(5)	16.0836(5)	16.3160(14)
α, °	90	96.2420(10)	112.6690(10)	112.478(2)
β, °	103.6700(10)	104.2450(10)	94.9560(10)	94.004(3)
γ, °	90	104.3970(10)	107.4440(10)	107.824(2)
<i>V</i> , Å ³	723.19(5)	1856.55(11)	1759.38(10)	1795.9(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D_x</i> , г/см ³	2.043	1.602	1.666	1.607
μ, мм ⁻¹	5.612	2.227	2.406	2.354
<i>F</i> (000)	426	890	878	863
Размер образца, мм	0.24 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.18 x 0.04	0.24 x 0.2 x 0.08	0.24 x 0.2 x 0.08
интервал θ, град	2.657, 32.980	2.080, 28.354	2.291, 29.598	2.269, 30.227
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12<= <i>h</i> <=12 -10<= <i>k</i> <=10 -18<= <i>l</i> <=17	-14<= <i>h</i> <=14 -16<= <i>k</i> <=16 -20<= <i>l</i> <=20	-13<= <i>h</i> <=13 -18<= <i>k</i> <=18 -22<= <i>l</i> <=22	-13<= <i>h</i> <=13 -18<= <i>k</i> <=18 -23<= <i>l</i> <=23
Число измеренных отражений	16514	39118	32242	50180
Число независимых отражений, <i>R</i> _{int}	5043, 0.0347	9235, 0.0349	9878, 0.0536	10610, 0.0562
Полнота до θ = 25.242°	99.9 %	99.9 %	100 %	100 %
Max, min пропускание	0.7465, 0.4368	0.5633, 0.4862	0.564, 0.451	0.5642, 0.4551
Число параметров	5043 / 13 / 182	9235 / 0 / 478	9878 / 0 / 451	10610 / 12 / 464
<i>S</i>	1.037	1.023	0.989	0.963
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0252, 0.0578	0.0326, 0.0734	0.0327, 0.0661	0.0294, 0.0637
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0303, 0.0601	0.0470, 0.0793	0.0458, 0.0708	0.0432, 0.0683
Δρ _{max} /Δρ _{min} э/Å ³	0.923, -1.060	1.664, -0.774	1.352, -1.001	0.690, -0.739

Соединение	2	3	4	5
Формула	C ₂₈ H ₂₄ DyN ₈ O ₂ S ₃	C ₃₉ H ₂₇ DyN ₉ O _{1.5} S ₃	C ₃₄ H ₂₇ DyN ₁₀ OS ₄	C ₄₀ H ₂₅ DyN ₁₀ S ₄
<i>M</i>	763.24	904.39	882.41	936.46
<i>T</i> , К	296	296	296	296
Излучение, λ, Å	1.5419	1.5419	1.5419	1.5419
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
пр.гр.	P-1	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> , Å	9.7523(2)	10.43731(8)	9.66907(5)	12.41660(9)
<i>b</i> , Å	12.9915(19)	12.6910(13)	13.31977(6)	16.5673(18)
<i>c</i> , Å	13.1987(15)	15.2642(14)	16.35120(8)	18.8170(2)
α, °	110.923(12)	96.6911(7)	112.3580(3)	90
β, °	94.225(16)	104.7484(7)	94.4656(4)	92.5794(7)
γ, °	96.532(2)	103.7460(9)	107.7918(4)	90
<i>V</i> , Å ³	1540.01(5)	1865.25(3)	1808.81(16)	3866.91(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2

Таблица П2. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **6,7.**

Соединение	6	7
Формула	C ₁₅ H ₂₁ DyN ₂ O ₈	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ O ₈ Yb
<i>M</i>	519.84	530.38
<i>T</i> , К	173(2)	150(2)
Излучение, λ, Å	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
пр.гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> , Å	7.7900(5)	7.7360(7)
<i>b</i> , Å	29.8733(18)	29.710(2)
<i>c</i> , Å	8.2641(5)	8.2611(7)
β, °	105.941(2)	105.765(2)
<i>V</i> , Å ³	1849.2(2)	1827.3(3)
<i>Z</i>	4	4

D_x , г/см ³	1.867	1.928
μ , мм ⁻¹	4.085	5.163
F(000)	1020	1036
Размер образца, мм	0.32 x 0.28 x 0.1	0.24 x 0.2 x 0.1
интервал θ , град	2.652, 28.281	2.652, 31.
Пределы h, k, l	-10 $\leq h \leq$ 10 -39 $\leq k \leq$ 39 -11 $\leq l \leq$ 11	-11 $\leq h \leq$ 10 -43 $\leq k \leq$ 43 -10 $\leq l \leq$ 10
Число измеренных отражений	22347	18741
Число независимых отражений, R_{int}	4583, 0.0872	5726, 0.0487
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	99.9 %
Max, min пропускание	0.7465, 0.4472	0.7462, 0.5435
Число параметров	4583 / 0 / 239	5726 / 0 / 239
S	1.222	1.009
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0434, 0.1100	0.0371, 0.0785
R_1, wR_2 (все данные)	0.0462, 0.1114	0.0507, 0.0836
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ э/Å ³	1.496, -2.223	1.207, -1.290

Таблица ПЗ. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **8, 9.**

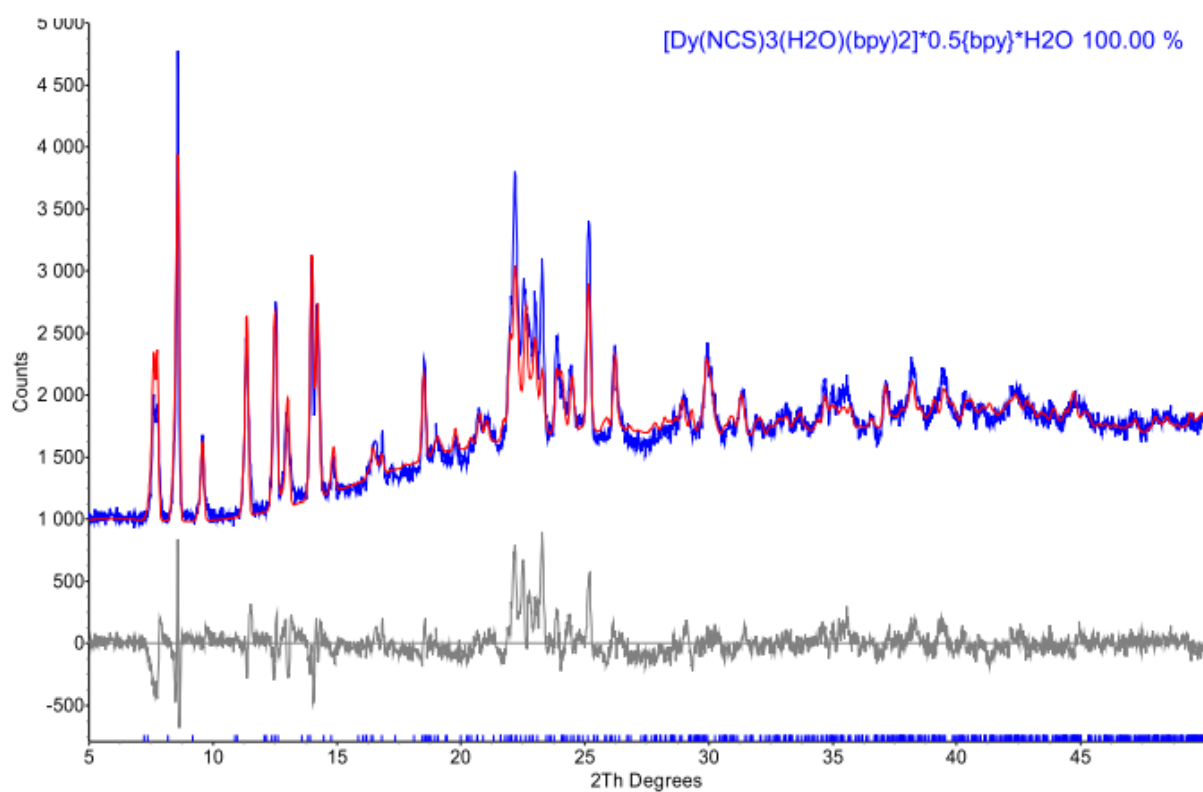
Соединение	8	9
Формула	C ₂₇ H ₂₅ DyN ₄ O ₆	C ₂₇ H ₂₅ N ₄ O ₆ Yb
M	664.01	674.55
T , К	150(2)	150(2)
Излучение, λ , Å	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
пр.гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a , Å	12.9262(5)	12.9137(3)
b , Å	14.8199(5)	14.9039(4)
c , Å	13.7408(6)	13.6530(3)
β , °	102.1743(11)	102.4320(10)

$V, \text{\AA}^3$	2573.06(17)	2566.10(11)
Z	4	4
$D_x, \text{г/см}^3$	1.714	1.746
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.954	3.694
$F(000)$	1316	1332
Размер образца, мм	0.28 x 0.28 x 0.12	0.40 x 0.24 x 0.20
интервал θ , град	2.046, 27.100	2.049, 27.101
Пределы h, k, l	-16 $\leq h \leq$ 14 -18 $\leq k \leq$ 17 -17 $\leq l \leq$ 17	-16 $\leq h \leq$ 14 -19 $\leq k \leq$ 19 -16 $\leq l \leq$ 17
Число измеренных отражений	22450	26681
Число независимых отражений, R_{int}	5662, 0.0829	5649, 0.0238
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	99.7 %
Max, min пропускание	1, 0.9103	0.7461, 0.5077
Число параметров	343	347
S	1.173	0.996
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0299, 0.0715	0.0222, 0.0509
$R1, wR2$ (все данные)	0.0325, 0.0726	0.0253, 0.0523
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} \text{ э/\AA}^3$	2.264, -1.751	2.453, -1.142

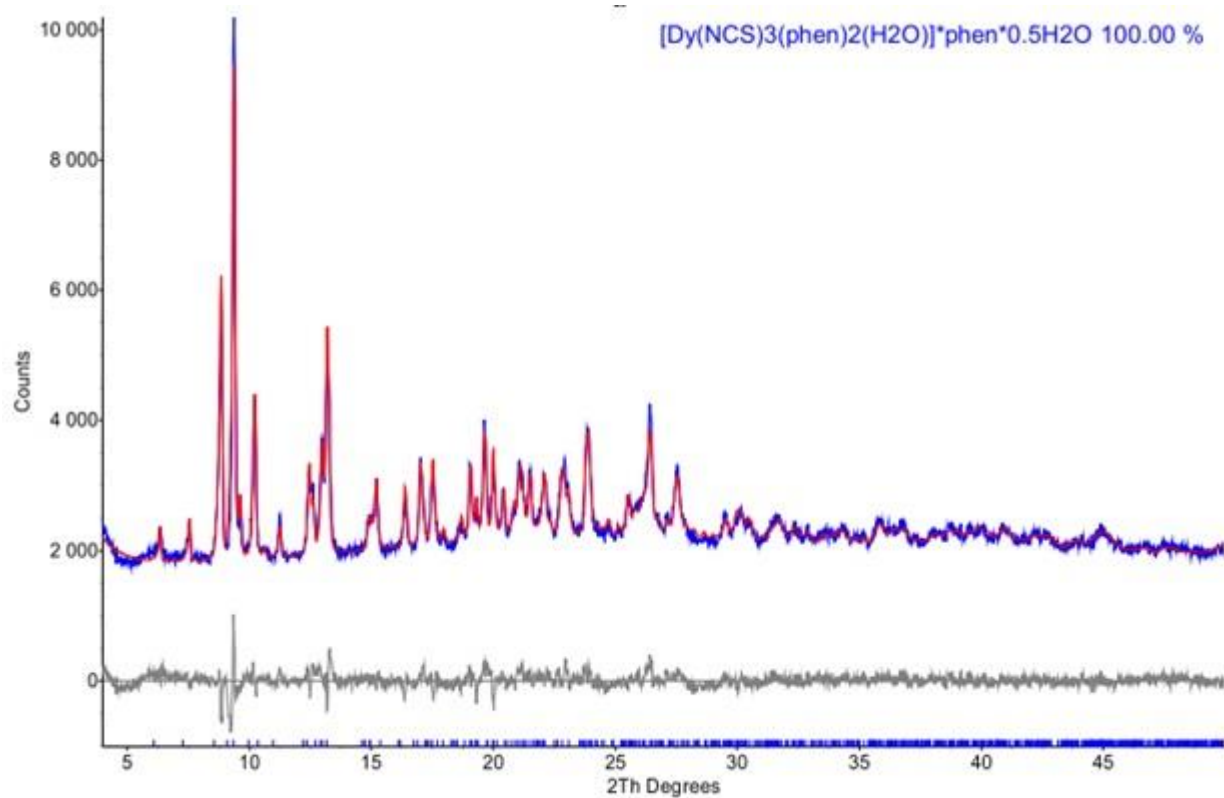
Таблица ПЗ. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **10, **11**.**

Соединение	10	11	11·MeOH
Формула	$\text{C}_{30.58}\text{H}_{26.32}\text{N}_{11}\text{NiO}_{15.58}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_{11}\text{NiO}_{15}\text{Yb}$	$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_{11}\text{NiO}_{16}\text{Yb}$
M	1028.93	1082.41	1114.46
T, K	150(2)	120(2)	150(2)
Излучение, $\lambda, \text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
пр.гр.	P-1	P2 ₁ /n	P-1
$a, \text{\AA}$	9.3215(2)	17.6752(4)	10.8817(4)
$b, \text{\AA}$	12.8645(3)	12.4625(3)	11.8947(4)
$c, \text{\AA}$	16.2933(3)	19.2690(4)	16.6488(6)
$\alpha, ^\circ$	81.6190(10)	90	92.0658(13)

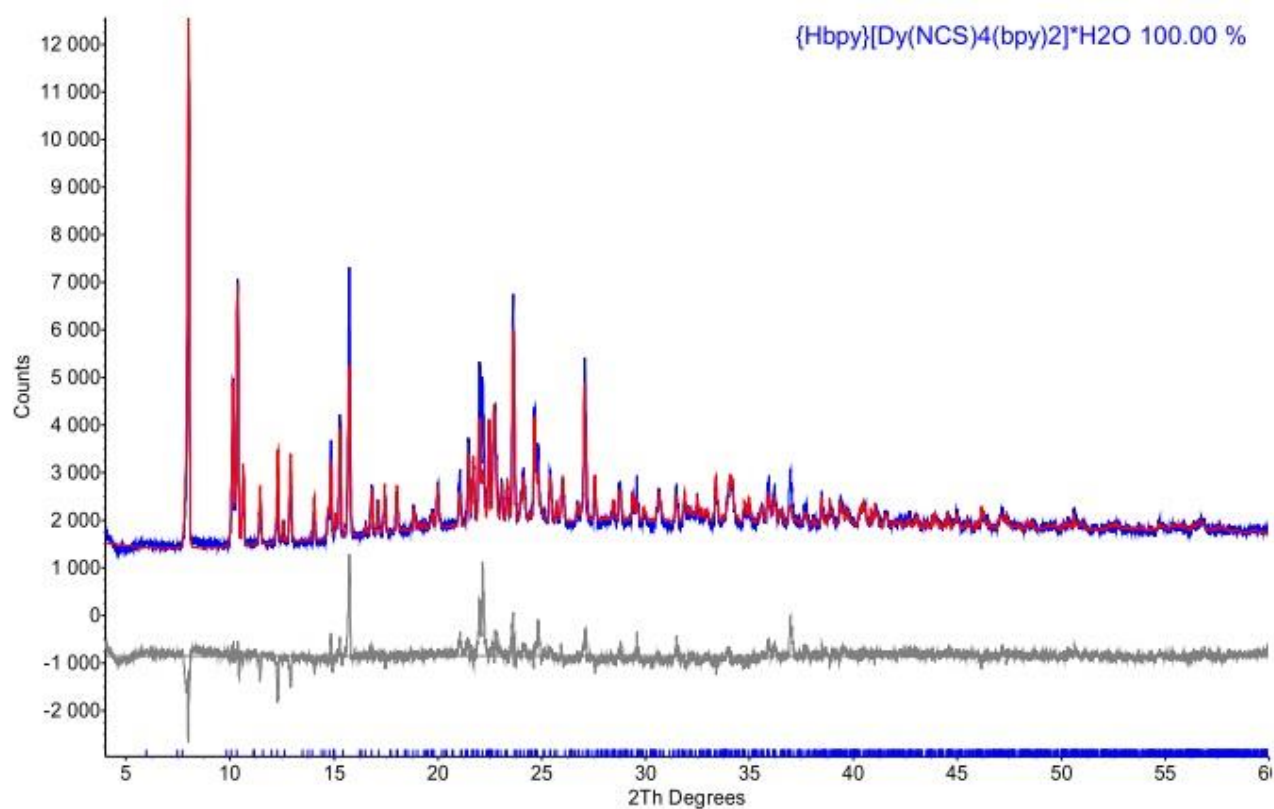
$\beta, ^\circ$	78.2550(10)	110.7970(10)	106.2592(12)
$\gamma, ^\circ$	76.7270(10)	90	102.1921(13)
$V, \text{\AA}^3$	1851.75(7)	3967.96(16)	2011.65(12)
Z	2	4	2
$D_x, \text{г/см}^3$	1.845	1.812	1.840
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.106	2.903	2.868
$F(000)$	1019	2140	1106
Размер образца, мм	0.32 x 0.24 x 0.10	0.28 x 0.2 x 0.10	0.2 x 0.18 x 0.12
интервал θ , град	2.181, 33.068	2.116, 33.089	2.280, 27.485
Пределы h, k, l	-14 $\leq h \leq$ 14 -19 $\leq k \leq$ 18 -24 $\leq l \leq$ 24	-26 $\leq h \leq$ 25 -19 $\leq k \leq$ 19 -28 $\leq l \leq$ 29	-14 $\leq h \leq$ 14 -15 $\leq k \leq$ 15 -21 $\leq l \leq$ 21
Число измеренных отражений	28427	59840	30320
Число независимых отражений, R_{int}	12673, 0.0234	14032, 0.0418	9171, 0.0297
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	99.9 %	99.7 %
Max, min пропускание	0.2693, 0.1737	0.7465, 0.488	0.7461, 0.6108
Число параметров	12673 / 72 / 630	14032 / 54 / 629	9171 / 2 / 627
S	0.990	1.022	0.989
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0255, 0.0657	0.0276, 0.0611	0.0238, 0.0431
R_1, wR_2 (все данные)	0.0304, 0.0682	0.0384, 0.0652	0.0277, 0.0447
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} \text{ э/\AA}^3$	0.887, -0.652	1.429, -0.741	0.770, -0.527



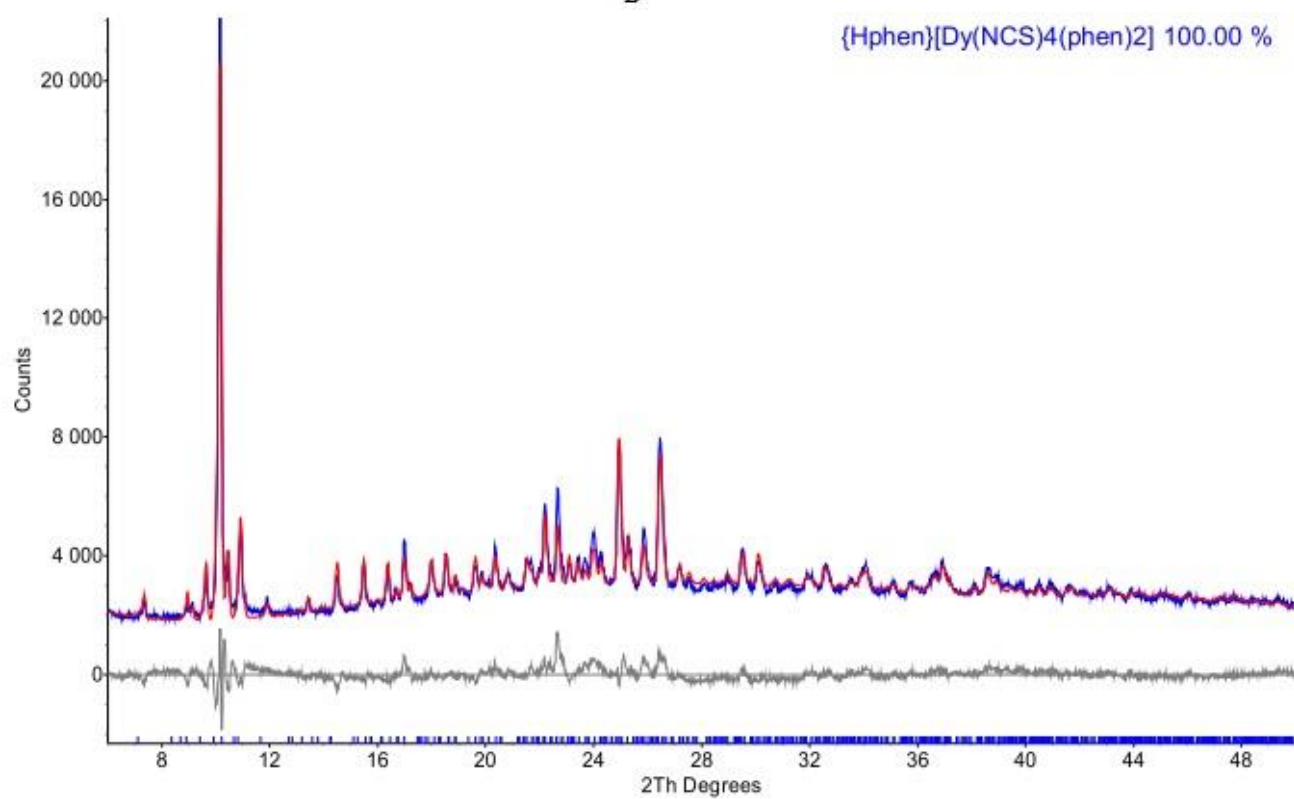
a



b



B



I

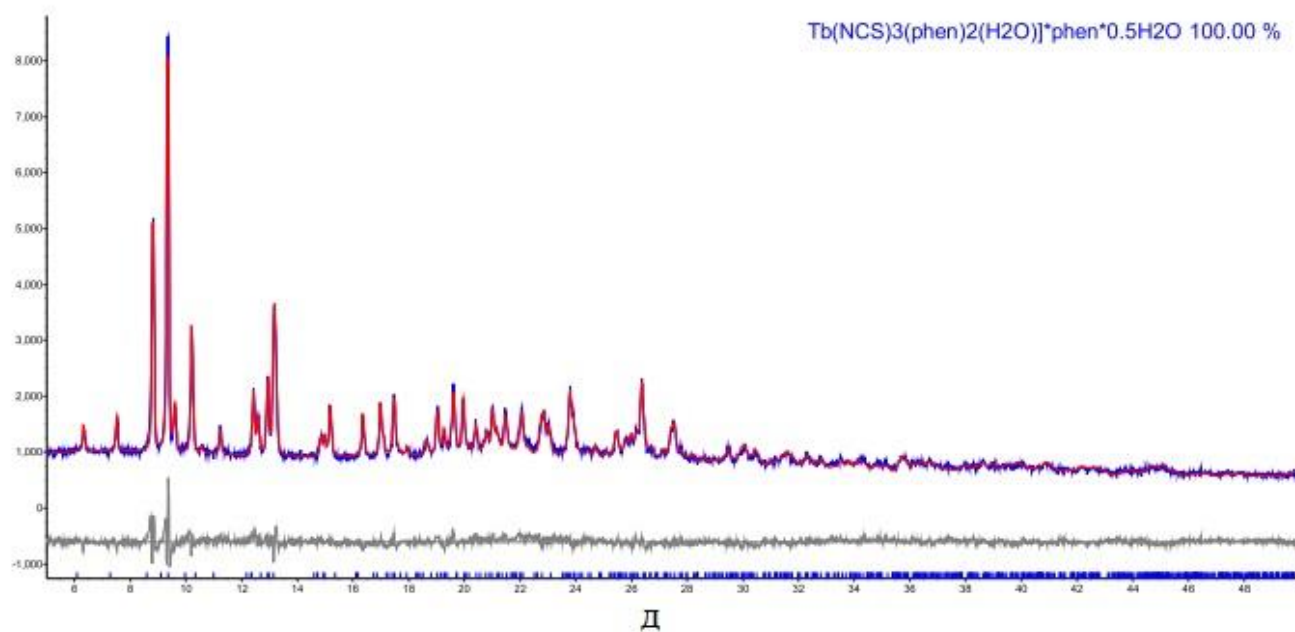


Рис.П4. Профили уточнения Ритвельда для 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г) и 6 (д) для рентгеновских данных при комнатной температуре. Расчетный и экспериментальный профили показаны красной и синей линиями соответственно. Нижняя кривая показывает разностную кривую. Вертикальные полосы указывают рассчитанные положения пиков Брэгга.



Рис. П5. Теоретическая рентгенограмма **10** (синяя) и рентгенограмма продукта, образовавшегося в синтезе **10** (красная).

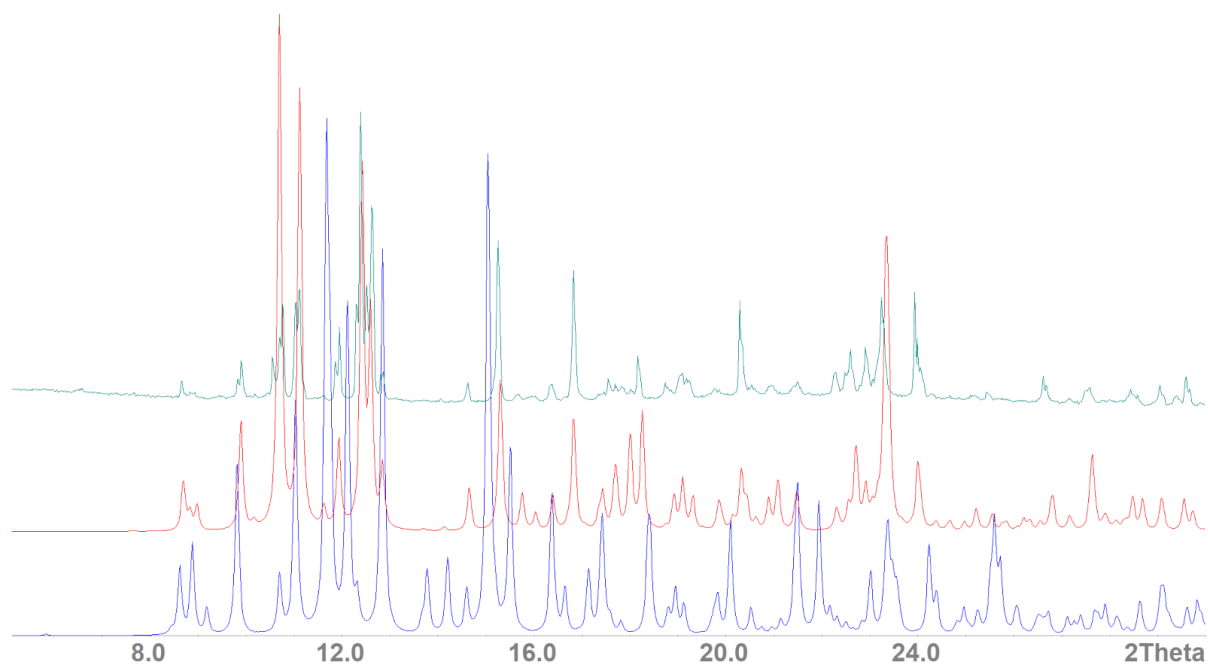


Рис. П6. Теоретическая рентгенограмма **11** (синяя) и **11·MeOH** (красная) и рентгенограмма продукта, образовавшегося в синтезе **11** (зеленая).



Рис. П7. Теоретическая рентгенограмма **11** (синяя) и рентгенограмма **11**, полученного выдерживанием продукта синтеза при 70 °С в течение 3 часов (красная)

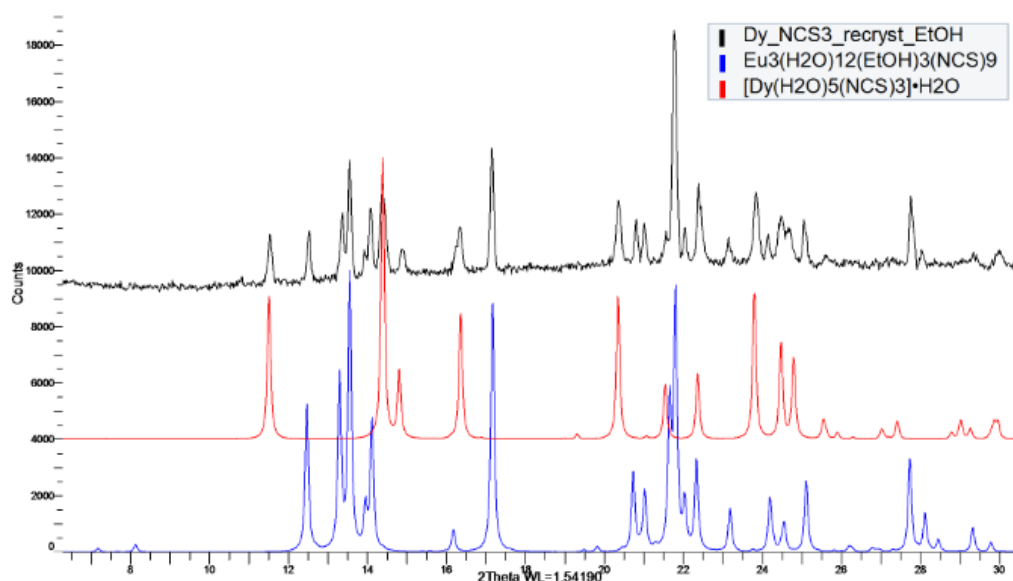
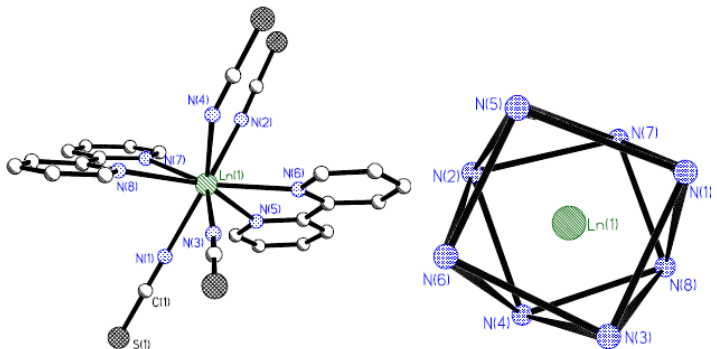


Рис. П8. Порошковая рентгенограмма продукта перекристаллизации соединения 1 из EtOH: экспериментальная кривая (черная), теоретическая кривая $\text{Eu}(\text{NCS})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Eu}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ [112] (красный), теоретическая кривая $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) (синий).

Табл П9. Длины связей Ln-O(N) [Å] для 1, 3, 4.

1		
Dy(1)-O(1)	2.389(4)	
Dy(1)-O(2)	2.352(4)	
Dy(1)-O(3)	2.382(4)	
Dy(1)-O(4)	2.352(3)	
Dy(1)-O(5)	2.342(4)	
Dy(1)-N(1)	2.447(4)	
Dy(1)-N(2)	2.415(4)	
Dy(1)-N(3)	2.446(4)	
3		
Dy(1)-O(1)	2.415(2)	
Dy(1)-N(1)	2.374(3)	
Dy(1)-N(2)	2.386(3)	
Dy(1)-N(3)	2.386(3)	
Dy(1)-N(4)	2.530(3)	
Dy(1)-N(5)	2.529(3)	
Dy(1)-N(6)	2.553(3)	
Dy(1)-N(7)	2.553(2)	
	4_120K	4_296K
Dy(1)-N(1)	2.382(3)	2.385(2)
Dy(1)-N(2)	2.416(3)	2.407(2)
Dy(1)-N(3)	2.383(2)	2.387(2)
Dy(1)-N(4)	2.411(2)	2.395(2)
Dy(1)-N(5)	2.530(2)	2.537(2)
Dy(1)-N(6)	2.530(2)	2.546(2)
Dy(1)-N(7)	2.552(2)	2.553(2)
Dy(1)-N(8)	2.523(2)	2.534(2)

Табл. П10. Сравнение координационного окружения в структурах $[\text{Hbpy}] [\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Dy}$.

	
Y [117], T = 183 K	
Плоскость N(2,4,7,8)	0.101 Å
Плоскость N(1,3,5,6)	0.080 Å
Угол N(2,4,7,8) N(1,3,5,6)	2.7°
Eu [116], T = 183 K	
Плоскость N(2,4,7,8)	0.103 Å
Плоскость N(1,3,5,6)	0.078 Å
Угол N(2,4,7,8) N(1,3,5,6)	3.0°
Dy (4), T = 120 K	
Плоскость N(2,4,7,8)	0.101 Å
Плоскость N(1,3,5,6)	0.082 Å
Угол N(2,4,7,8) N(1,3,5,6)	2.6°
Dy (4), T = 296 K	
Плоскость N(2,4,7,8)	0.104 Å
Плоскость N(1,3,5,6)	0.086 Å
Угол N(2,4,7,8) N(1,3,5,6)	2.7°
Dy (4), T = 296 K, Уточнение методом Ритвельда порошковой дифрактограммы (модель аналога Y, координаты и термические параметры атомов зафиксированы)	
Плоскость N(2,4,7,8)	0.103 Å
Плоскость N(1,3,5,6)	0.081 Å
Угол N(2,4,7,8) N(1,3,5,6)	2.7°

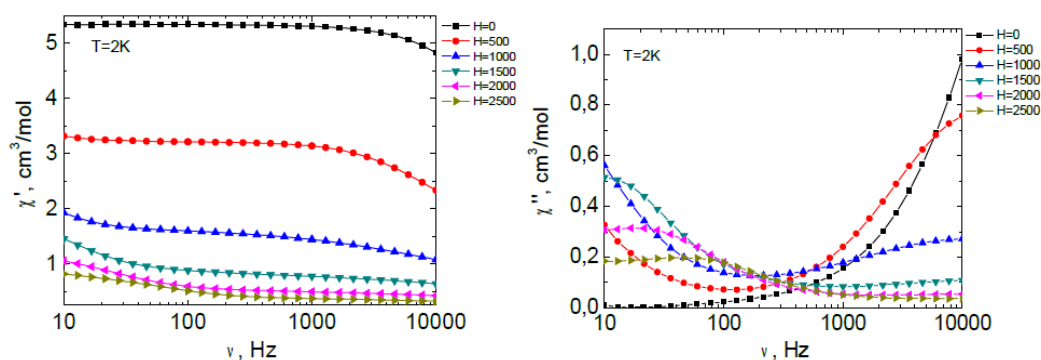


Рис. П11. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты АС-восприимчивости комплекса **1** в различных магнитных полях (0-2500 Э). Линии даны для ясности.

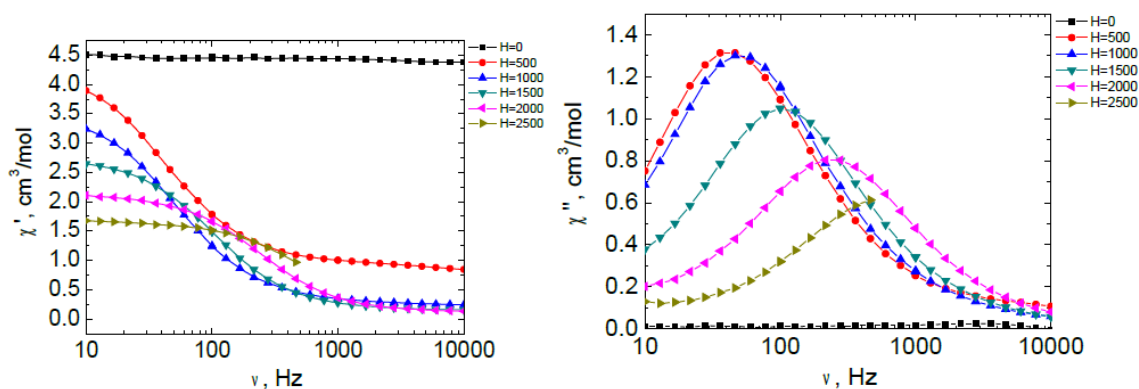


Рис. П12. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты АС-восприимчивости комплекса **5** в различных магнитных полях (0-2500 Э). Линии даны для ясности.

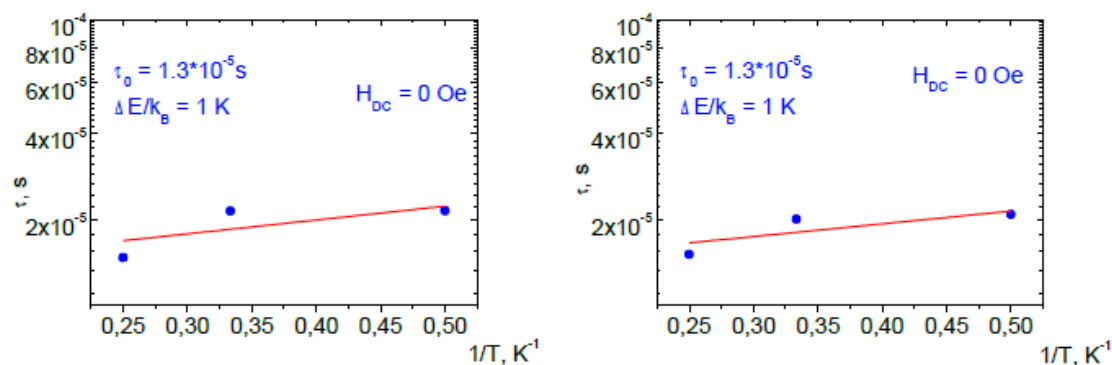


Рис. П13. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса **3**. Линия – аппроксимация уравнением Аррениуса.

Таблица П14. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **4** в нулевом магнитном поле.

T, K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std.Dev.
2.0	970	25	0.237	0.016
3	1098	22	0.215	0.009
3.5	1073	22	0.215	0.009
4	1059	22	0.214	0.009
4.5	1064	22	0.211	0.009
5	1096	23	0.204	0.009
6	1407	21	0.170	0.007
6.5	1936	21	0.160	0.005
7	3071	30	0.166	0.005
7.5	5368	83	0.184	0.005
8	9475	225	0.196	0.006

Таблица П15. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **4** в магнитном поле 1000 Э.

T, K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std.Dev.
5	32.1	0.1	0.125	0.003
5.5	75.5	0.4	0.160	0.005
6	186.6	1.2	0.189	0.006
6.5	445	4	0.240	0.007
7	1105	16	0.273	0.009
7.5	2811	43	0.306	0.012
8	7175	44	0.302	0.013

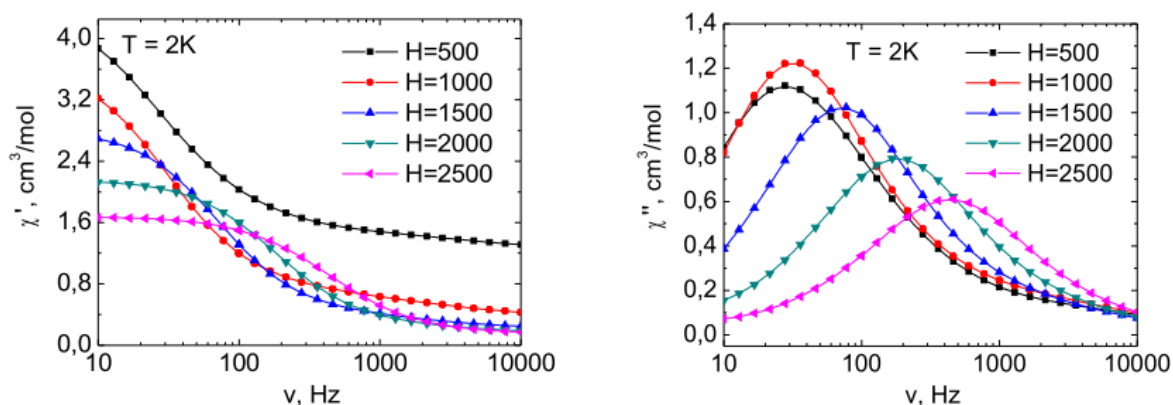


Рис. П16. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты АС-восприимчивости комплекса **2** в различных магнитных полях (0-2500 Э). Линии даны для ясности.

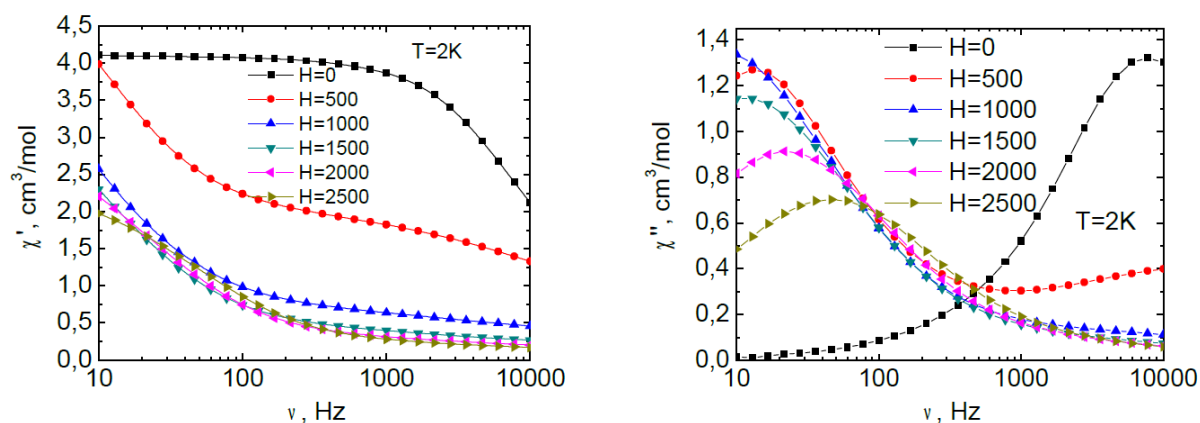


Рис. П17. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компоненты АС-восприимчивости комплекса **3** в различных магнитных полях (0-2500 Э). Линии даны для ясности.

Таблица П18. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **1** в поле напряженностью 1000 Э.

T,K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std.Dev.
2.5	15.51	0.01	0.075	0.001
3	161.7	1.2	0.088	0.006
3.5	1250	13	0.108	0.009
4	6085	41	0.103	0.003

Таблица П19. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **2** в поле напряженностью 500 Э.

T,K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std. Dev.
2	29.32	0.24	0.191	0.007
2.5	109.4	0.40	0.123	0.003
3	459.0	0.92	0.123	0.002
3.5	1731	5	0.147	0.003
4	5215	20	0.171	0.004

Таблица П20. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **3** в поле напряженностью 1000 Э.

T,K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std.Dev.
2	4.1	1.1	0.407	0.023
2.5	31.2	0.8	0.308	0.007
3	107.4	1.5	0.285	0.005
3.5	311	6	0.272	0.008
4	812	22	0.278	0.010
4.5	1807	58	0.264	0.012
5	3237	97	0.228	0.012
5.5	5229	106	0.187	0.007
6	8224	90	0.158	0.003

Таблица П21. Параметры, полученные аппроксимацией АС данных обобщенной моделью Дебая для **5** в поле напряженностью 500 Э.

T,K	ν , Hz	Std. Dev.	α	Std.Dev.
2	44.0	1,0	0.185	0.010
2.5	190.0	2.7	0.107	0.007
3	736	7	0.085	0.005
3.5	2266	18	0.069	0.005
4	5529	35	0.0498	0.003

Таблица П22. Оптимизированные барьеры (см^{-1}), полученные для комплексов **1-5** с помощью программы MAGELLAN в сравнении с экспериментальными данными.

	ΔE_{eff} / k_B , К (H, Oe)	ΔE_{eff} , см^{-1} (H, Oe)	Magellan (0 0)*	Magellan (1/8 -1/4)*	Magellan (1/4 -1/2)*	Magellan (1/2 -1)*
1	43 (1000)	30 (1000) -	210	-167	-123	-45
2	28 (500)	20 (500)	-194	-156	-120	-100
3	27 (1000)	19 (1000) -	362	-345	-343	-416
4	53 (0) 97 (1000)	37 (0) 68 (1000)	-453			
5	24 (500)	17 (500)	-268			

*-парциальные заряды на атомах O (H_2O) и H (H_2O).

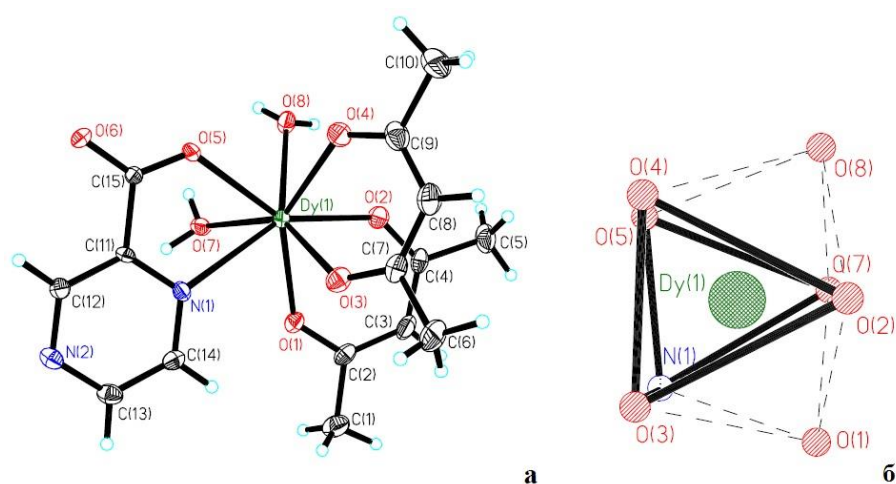
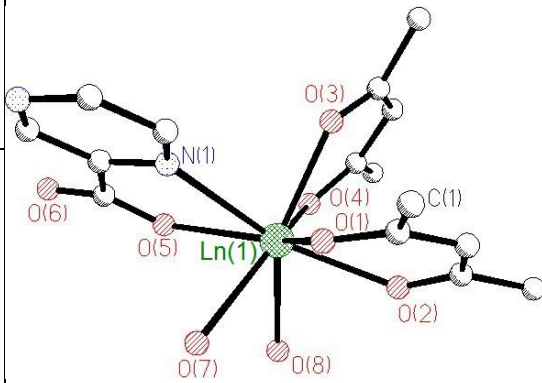


Рис. П23. Молекулярная структура комплекса **6**, $[\text{Dy}(\text{асас})_2(\text{PyтCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а), и координационное окружение атома Dy (б).

Таблица П24. Структурные данные и свойства SMM мооядерных карбоксилатных комплексов Ln.

Комплекс	Структура	Длины связей Ln-L, Å	$\Delta E_{\text{eff}}/k$ в, К	τ_0 , с	Лит.
В настоящей работе					
[Dy(acac)₂(Pyr COO)(H₂O)₂]		Dy(1)-O(2) 2.275(4) Dy(1)-O(3) 2.290(4) Dy(1)-O(1) 2.303(4) Dy(1)-O(4) 2.317(4) Dy(1)-O(5) 2.376(4) Dy(1)-O(7) 2.435(4) Dy(1)-O(8) 2.445(4) Dy(1)-N(1) 2.590(4)	Hdc = 1500 Oe		-
			79	$8.5 \cdot 10^{-10}$	
[Er(acac)₂(Pyr COO)(H₂O)₂]		Er(1)-O(2) 2.261(4) Er(1)-O(3) 2.261(5) Er(1)-O(1) 2.289(4) Er(1)-O(4) 2.296(4) Er(1)-O(5) 2.352(4) Er(1)-O(7) 2.408(4) Er(1)-O(8) 2.411(4) Er(1)-N(1) 2.557(4)	Hdc = 1000 Oe		
			18	$2.5 \cdot 10^{-8}$	
[Yb(acac)₂(Pyr COO)(H₂O)₂]		Yb(1)-O(2) 2.239(3)	Hdc = 2000 Oe		

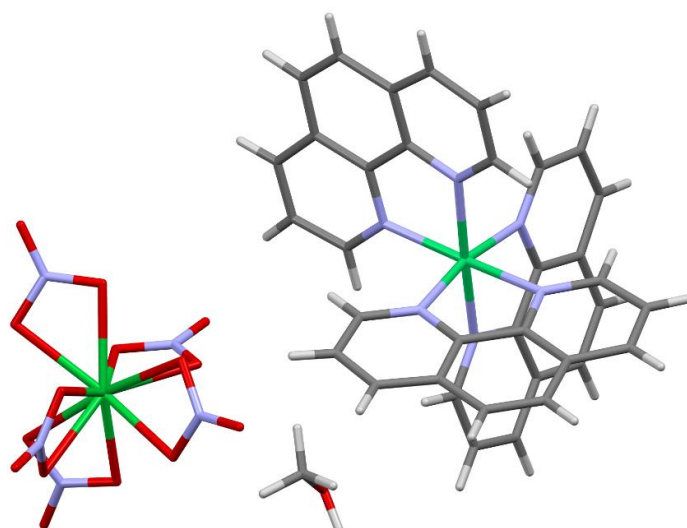


Рис. П25. Молекулярная структура **11·MeOH**.

Таблица П26. Координационное окружение атома Yb в структурах **10**, **11** и **11·MeOH** по результатам расчетов в программном пакете SHAPE v2.1.

JBCSAPR-10	D4d	Bicapped square antiprism J17				
JMBIC-10	C2v	Metabidiminised icosahedron J62				
JSPC-10	C2v	Sphenocorona J87				
SDD-10	D2	Staggered Dodecahedron (2:6:2)				
TD-10	C2v	Tetradecahedron (2:6:2)				
HD-10	D4h	Hexadecahedron (2:6:2) or (1:4:4:1)				
Structure [ML10]	JBCSAPR-10	JMBIC-10	JSPC-10	SDD-10	TD-10	HD-10
10_A	4.247	6.920	3.517	3.467	2.705	6.430
10_B	4.917	6.356	4.336	3.509	2.445	4.820
11_A	3.924	6.981	3.896	4.419	3.330	5.271
11_B	5.959	5.856	3.776	2.816	1.777	6.528
11·MeOH_A	4.382	6.791	3.623	3.995	2.992	5.968
11·MeOH_B	4.624	5.890	3.945	4.398	3.438	5.784

Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. (2013). SHAPE, v2.1. Barcelona, Spain.

Индексами А и В отмечены полиэдры с большей и меньшей заселенностью разупорядоченных NO₃⁻.