

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Васильев Павел Николаевич

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ
ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТОВ, ТИОЦИАНАТОВ И НИТРАТОВ
ДИСПРОЗИЯ И ИТТЕРБИЯ**

Специальность
1.4.4 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель

к.х.н., Ефимов Н.Н.

Москва – 2022

Содержание

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	8
2.1 Магнетизм	8
2.2. Молекулярные магнетики как эффективная альтернатива классическим ферромагнетикам	11
2.2.1 Причины возникновения медленной магнитной релаксации.....	14
2.2.2. Механизмы медленной магнитной релаксации	16
2.2.3. Критерии практической значимости молекулярного магнетика	19
2.2.4 Методы изучения магнитного поведения молекулярных магнетиков	21
2.3. Подходы к интерпретации экспериментально определенных характеристик SMM	24
2.3.1. Электростатическая модель для определения магнитной анизотропии комплексов Dy ³⁺	25
2.4.1 Молекулярные магнетики на основе моноядерных комплексов Dy ³⁺	30
2.4.2 Молекулярные магнетики на основе комплексов Yb ³⁺	55
Заключение к литературному обзору	62
3. Экспериментальная часть	63
3.1 Используемые реагенты и растворители.....	63
3.2 Синтез исследуемых комплексов.....	63
3.2.1 Синтез тиоцианатов Dy ³⁺	63
3.2.2 Синтез ацетилацетонатов-пиразинкарбоксилатов Dy ³⁺ , Yb ³⁺	64
3.2.3 Синтез гетерометаллических нитратов Dy ³⁺ и Yb ³⁺	65
3.3. Методы характеристики	66
3.4 Магнитные методы исследования.....	67
4. Обсуждение результатов	69
4.1 Моноядерные тиоцианаты диспрозия с 2,2' бипиридином и 1,10- фенантролином.....	69
4.1.1 Синтез и характеристика комплексов.....	69
4.1.2 Магнитные свойства	75
4.2 Моноядерные пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты Dy ³⁺ и Yb ³⁺	85
4.2.1 Синтез и характеристика комплексов.....	85
4.2.2. Магнитные свойства	89
4.4. Гетерометаллические комплексы Dy ³⁺ и Yb ³⁺ с никелем и цинком.....	107
4.4.1. Синтез и характеристика комплексов.....	107
4.4.2 Магнитные свойства	109

5. Основные результаты и выводы	118
6. Список литературы	120
7. Список сокращений	134
8. Приложение	136

1. Введение

В настоящее время магнитные материалы имеют широкий диапазон практических применений: от бытовых до различных электронных запоминающих устройств. Открытый в 1988 году эффект гигантского магнетосопротивления [1], позволил создавать материалы, электрические свойства которых можно изменять с помощью внешнего магнитного поля. После этого открытия зародилась новая область микроэлектроники – спинтроника, в которой, в отличие от электроники, в которой перенос информации происходит за счет потока электронов, используется поток спинов. Материалы спиновой электроники уже нашли применения в устройствах считывания и записи информации, ячейках энергонезависимой магниторезистивной памяти, высокочувствительных сенсорах магнитного поля и являются перспективными материалами для логических ячеек квантовых компьютеров, которые позволили сделать большой шаг вперед в развитии вычислительной техники.

Одними из наиболее интересных и перспективных объектов изучения спинтроники являются молекулярные магнетики (single molecule magnets, SMM), направленным конструированием и исследованием которых занимается относительно новая междисциплинарная область – магнетохимия. Молекулярными магнетиками называются объекты молекулярного масштаба, демонстрирующие свойства, характерные для объемных ферромагнитных материалов; в таких соединениях классическое явление сохранения остаточной намагниченности реализуется на основе магнитной анизотропии на молекулярном уровне. Большинство известных в настоящее время SMM представляют собой координационные соединения, молекулы которых содержат один или несколько ионов металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов, и при достаточно низких температурах (ниже температуры блокировки T_B) обладают способностью сохранять в течение определенного времени остаточную намагниченность. Началом изучения SMM послужили исследования магнитных свойств кластера $\{Mn_{12}\}$ [2]. В настоящее время область молекулярного магнетизма шагнула далеко вперед и уже есть прототипы квантовых ячеек [3], процессоров на основе конкретных SMM [4].

Одно из перспективных направлений дальнейшего развития этой области связано с изучением производных лантанидов в связи с возможностью получения на их основе SMM с выдающимися характеристиками. Интенсивная экспериментальная разработка этого направления позволила выявить следующие важнейшие закономерности:

- В общем случае, характеристики SMM моноядерных комплексов существенно превосходят таковые у близких по составу олиго- и полиядерных комплексов;

- Отчетливо выраженная концентрация экспериментальных исследований на комплексах диспрозия(III), обусловленная рекордными характеристиками SMM на основе ионов этого лантанида.

В то же время, комплексы других ионов тяжелых лантанидов – в том числе, иттербия – до сих пор остаются гораздо хуже изученными, несмотря на то, что Yb^{3+} (как и Dy^{3+}) является крамерсовым ионом с бистабильным основным состоянием, что повышает вероятность проявления комплексами этого лантанида свойств SMM. Так, до настоящего времени (2022) в литературе практически отсутствуют сравнительные и систематические экспериментальные исследования достаточно больших серий комплексов этого лантанида (не менее 4-5 комплексов), подобных по составу и строению.

Таким образом, поиск координационных соединений – как Dy^{3+} , так и других крамерсовых ионов лантанидов – сочетающих необходимые для практического использования характеристики SMM (в частности, энергетические барьеры перемагничивания) с достаточно высокой химической и термической стабильностью до сих пор остается **чрезвычайно актуальной задачей**.

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

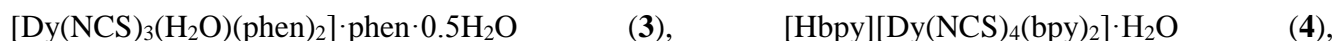
Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Синтез и выделение новых комплексов лантанидов в виде однофазных поликристаллических образцов, пригодных для дальнейшего изучения их свойств.
2. Характеризация новых комплексов лантанидов – установление их молекулярных и кристаллических структур (РСА), подтверждение однофазности полученных образцов (РФА) и важнейших особенностей строения и состава (ИК спектроскопия, элементный анализ).
3. Изучение магнитного поведения однофазных образцов в различных условиях – в постоянном магнитном поле (в статическом режиме) и переменных полях (в динамическом режиме). Анализ результатов изучения магнитного поведения в динамическом режиме и определение важнейших характеристик SMM – энергетического барьера перемагничивания, $\Delta E_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ и времени наискорейшей релаксации, τ_0 .

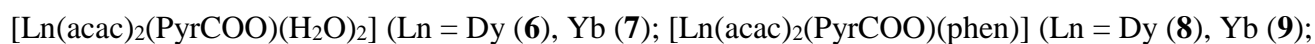
4. Установление взаимосвязи полученных релаксационных параметров (в первую очередь, $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$) с важнейшими особенностями строения комплексов – геометрией координационного окружения, природой и взаиморасположением донорных центров.

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

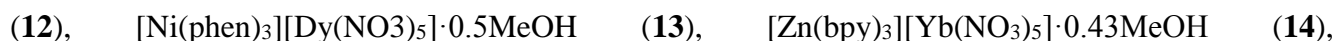
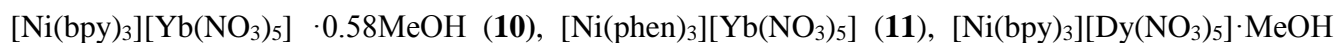
- Гетеролептические тиоцианаты Dy:



- Пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты Dy и Yb:



- Нитраты Dy и Yb с никелем и цинком:



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

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

Положения, выносимые на защиту:

- Разработка методов синтеза новых координационных соединений на основе гетеролептических тиоцианатов, пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов, нитратов диспрозия и иттербия;

- Результаты исследования магнитного поведения новых комплексов. Выявление наличия медленной магнитной релаксации (свойств характерных для SMM) комплексами.

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

Степень достоверности и апробация результатов: Достоверность полученных результатов обеспечивается: 1) использованием для получения однофазных образцов простых и воспроизводимых методик; 2) комплексной характеристикой строения, состава и свойств объектов исследования с использованием комплекса адекватных диагностических методов (РСА, РФА, ИК спектроскопия); анализом полученных результатов с привлечением надежных литературных данных.

Основные результаты выполненных исследований были представлены на российских и международных конференциях: VII-IX конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2019 гг.); Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель» (г. Москва, 2017 г.); Школе-конференции для молодых ученых «Соединения лантаноидов для органической фотоники и функциональных материалов» (г. Москва, 2018); XIV-XIX Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2017-2022 гг.); The 13th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Япония, 2019 г.).

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

2. Обзор литературы

2.1 Магнетизм

Магнетохимия – быстроразвивающийся раздел физической химии, изучающий влияние особенностей структуры неорганических, органических, полимерных и комплексных молекулярных систем на их магнитные свойства, а также влияние магнитного поля на их химические (растворимость, реакционная способность и т.д.) и физические свойства (люминесцентные, сорбционные и т.д.).

Все вещества взаимодействуют с внешним магнитным полем. В зависимости от вида взаимодействия вещества разделяются на ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики, а также смешанные виды, которые отличаются структурными особенностями и комбинированными магнитными свойствами (ферримагнетик, антиферромагнетик и т.д.). Фундаментальным свойством электрона, наряду с наличием заряда, является магнитный дипольный момент, т.е. электрон проявляет себя в магнитном отношении как маленький магнит, производящий магнитное поле. Дипольный момент происходит из еще одного фундаментального свойства электрона – квантовомеханического спина. Спин электрона может принимать два состояния: с направлением «вверх» и «вниз». Спин электронов в атомах вносит наибольший вклад в общий магнетизм системы, вклад от орбитального углового момента электрона в поле ядра существенно меньше. Если эти магнитные диполи в материи упорядочены, их индивидуальные маленькие магнитные поля объединяются для создания гораздо большего макроскопического поля. Материалы из атомов с заполненными электронными оболочками имеют общий дипольный момент, равный нулю, потому что все электроны существуют в парах с противоположными спинами, магнитный момент каждого электрона компенсируется противоположным моментом второго электрона в паре. Только атомы с не полностью заполненными электронными оболочками (имеющие неспаренные электроны) могут иметь отличный от нулевого общий магнитный момент, так что парамагнетизм может возникать только в материалах с частично заполненными электронными оболочками. Согласно правилу Хунда, электроны при заполнении оболочки до половины могут обладать одинаковым спином, что приводит к увеличению магнитного момента. Магнитные диполи («спины») при наложении внешнего магнитного поля будут направлены параллельно силовым линиям внешнего магнитного поля - этот эффект называется парамагнетизмом. Ферромагнетизм включает дополнительное явление: в некоторых веществах диполи стремятся направиться в случайном направлении, давая начало спонтанной намагниченности даже в отсутствии магнитного поля.

Ферромагнитное взаимодействие лежит в основе свойств таких элементов, как железо, кобальт, а также других ферромагнитных веществ. Эффект ферромагнетизма наблюдается в веществах, имеющих дальний магнитный порядок. Дальний магнитный порядок в ферромагнетиках обусловлен ориентацией спинов неспаренных электронов в одном направлении в отдельной области, называемой доменом. Упорядоченность атомов и молекул в веществах, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях, происходит из-за квантовомеханического взаимодействия на атомном уровне. Это взаимодействие примечательно тем, что оно блокирует магнитные моменты соседних атомов в строгой параллельной ориентации, распространяясь на большое количество атомов, несмотря на термическое воздействие, которое стремится разрушить всякое упорядочивание на атомном уровне. Размеры доменов обычно составляют от 0.1 мкм до нескольких мкм.

В конце XX века, явление ферромагнетизма научились применять в устройствах хранения информации, так как однажды намагниченный ферромагнетик может сохранять намагниченность неограниченное время, а способность «занимать» два противоположных состояния с магнитным моментом «вверх» или «вниз» позволяет кодировать «1» или «0» в компьютерной логике.

Магнитное поле, взаимодействуя с веществом, изменяет свою величину в сравнении с вакуумом согласно формуле

$$B = \mu\mu_0 H, \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, равная $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, μ – магнитная проницаемость вещества, B – магнитная индукция (в Тл), H – напряженность магнитного поля (в А/м). В магнетохимии в качестве основной характеристики вещества используется статическая магнитная восприимчивость χ , определяемая уравнением:

$$\chi = \frac{\mu - 1}{4\pi} \quad (2)$$

Данную величину можно отнести к массе, количеству вещества или объему, тогда она называется соответственно удельной χ_d (см³/г), молярной χ_M (см³/моль) или объемной χ_v (безразмерной).

Ферромагнетики (постоянные магниты) и парамагнетики (вещества в которых имеются неспаренные электроны, для которых $\chi > 0$) притягиваются магнитным полем, усиливая его, а диамагнетики (вещества для которых $\chi < 0$) – ослабляют внешнее магнитное поле (Рис. 1).

Основными объектами изучения магнетохимии являются комплексы парамагнитных ионов с диа- и/или парамагнитными органическими лигандами объектами.

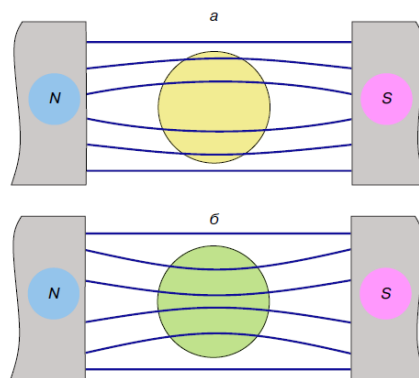


Рис. 1. Поведение различных веществ в магнитном поле: а – диамагнетики, б – парамагнетики [5].

Магнитные взаимодействия, возможные в таких системах, делятся на внутри- и межмолекулярные, каждое из этих взаимодействий может включать ферромагнитные, антиферромагнитные, диполь-дипольные, спин-спиновые, спин-орбитальные, обменные, спин-решеточные компоненты.

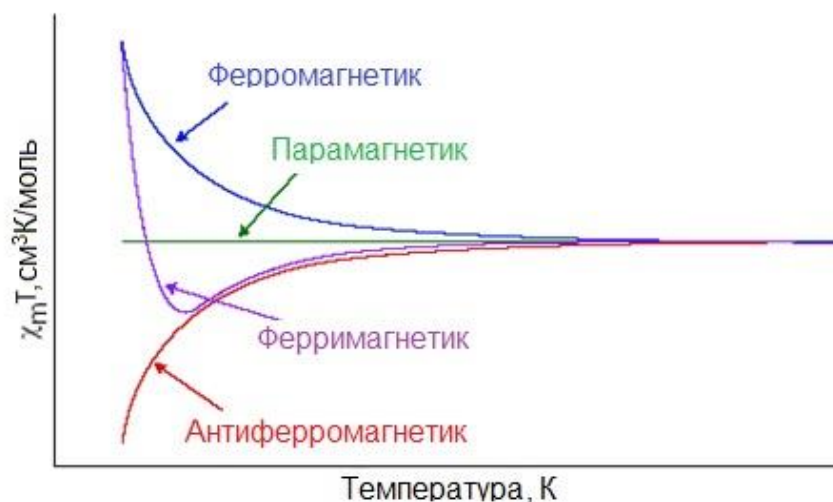


Рис. 2. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости для различных типов взаимодействий.

Современные исследования предполагают проведение измерений магнитных свойств образцов в постоянном и переменном магнитных полях. Обычно измеряют магнитный момент образца с последующим выражением результатов в виде температурных зависимостей молярной восприимчивости, умноженной на температуру, $\chi T(T)$. По этой зависимости можно судить о типе взаимодействий в образце и оценить их параметры. Ферромагнитные взаимодействия вызывают рост величины χT при уменьшении температуры (Рис. 2). Антиферромагнитные взаимодействия вызывают уменьшение величин χT при понижении температуры.

2.2. Молекулярные магнетики как эффективная альтернатива классическим ферромагнетикам

Наряду с полупроводниками, ферромагнитные материалы являются основными действующими материалами вычислительных устройств, различных датчиков и приборов электронной техники. Использование свойств ферромагнетиков позволило создавать приборы обработки и записи информации – магнитные жесткие диски, магнитные логические элементы, магнитная оперативная память и т.д. Это обусловлено тем, что ферромагнетики обладают свойством сохранять свою намагниченность в течение почти неограниченного времени, при приложении достаточно сильного магнитного поля. Основным недостатком ферромагнитных материалов является то, что ферромагнетизм является коллективным эффектом, т.е. минимальная ячейка хранения бита информации состоит из большого количества атомов, и при дальнейшем уменьшении размера доменов до нанометровых достигается суперпарамагнитный предел, при котором границы доменов отсутствуют, и ферромагнетик начинает вести себя как парамагнетик. Поэтому, помимо исследований, направленных на уменьшение ячеек памяти устройств, основанных на классических объемных ферромагнетиках, активно идут поиски нового средства хранения информации нового поколения. Одним из перспективных и быстроразвивающихся направлений этого поиска является разработка молекулярных магнетиков и материалов на их основе, использование которых предполагает запись и хранение бита информации на одной молекуле.

Перспективными областями применения SMM являются их применение в системах высокоплотного хранения информации, логических ячейках в квантовых компьютерах и т.д. Возможность реализации магнитной памяти на молекулярных магнетиках показано в работе [6]. В работе [7], авторам удалось обнаружить открытую петлю гистерезиса для комплексов Fe_4 , $([\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dpm})_6])$ где H_3L - 11-(ацетилтио)-2,2-бис(гидроксиметил)ундекан-1-ол, а Hdpm – дипивалоилметан), нанесенных на золотую подложку. Уникальные свойства молекулярных магнетиков определяются бистабильным магнитным основным состоянием и энергетическим барьером переориентации спина (ΔE_{eff}). Высота этого барьера определяется магнитной анизотропией системы, которая, в свою очередь, обусловлена влиянием поля лигандов. Несмотря на то, что первые усилия в этой сфере были направлены на исследование процессов релаксации в многоядерных комплексах переходных металлов, последующие исследования показали, что наиболее перспективными будут исследования молекулярных магнетиков на основе лантанидов. Ионы 4f элементов являются привлекательными кандидатами для применения в качестве SMM,

ввиду их высокой магнитной анизотропии, позволяющей создавать SMM с рекордными барьерами переориентации спина ΔE_{eff} [8].

Как отмечалось выше, перспективным направлением использования SMM является создание квантовых компьютеров – устройств, использующего в качестве элементарных логических элементов частицы (квантовые биты, кубиты), способные находиться в одном из двух квантовых состояний $|0\rangle$ или $|1\rangle$, а также в любой суперпозиции этих состояний $a|0\rangle + b|1\rangle$. Несмотря на новизну данного класса вычислительных устройств, их разработка и практическое внедрение не является перспективой далекого будущего – в настоящее время уже созданы некоторые функциональные прототипы. В настоящее время активно развиваются два основных подхода, связанные с использованием SMM при создании квантового компьютера.

- В рамках первого подхода, в качестве одного изолированного кубита может выступать парамагнитный центр, проявляющий магнитную бистабильность – в простейшем случае одна молекула с электронным спином $\frac{1}{2}$. Взаимодействие между кубитами может быть реализовано за счет внутри- и межмолекулярных взаимодействий, имеющих обменную или диполь-дипольную природу, или с помощью сложной сверхпроводящей архитектуры, в которой каждый кубит находится в резонансе с макроскопическим копланарным резонатором [9].
- Второй, принципиально отличающийся подход, основан на реализации всех кубитов в рамках одной полиядерной молекулы с очень высоким общим спином и сильным взаимодействием между неспаренными электронами [10]. Но даже несмотря на экспериментальную демонстрацию применимости такого подхода для реализации квантового алгоритма Гровера [11], вероятность создания масштабируемых систем на его основе достаточно невысока. По этой причине интерес к молекулярным материалам в качестве предшественников кубитов смещен к относительно простым молекулярным магнетикам, отличающимся медленной магнитной релаксацией.

При использовании парамагнитной молекулы с электронным спином $\frac{1}{2}$ в качестве квантового бита приложение внешнего магнитного поля приводит к расщеплению энергетических уровней вследствие эффекта Зеемана, переходы между которыми можно изучать с помощью спектроскопии импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При этом наиболее важными параметрами являются времена магнитной релаксации: T_2 (время спин-спиновой релаксации, определяющее время фазовой памяти системы) и T_1 (время спин-решеточной релаксации, определяющее время возвращения возбужденного спина в основное состояние). Увеличение времени T_2 наиболее важно, поскольку оно соответствует времени жизни состояния квантовой суперпозиции, в течение которого квантовый алгоритм должен быть завершен. С другой стороны, время T_1 также представляет значительный интерес, поскольку оно

одновременно задает верхнюю границу времени T2 и нижнюю границу времени, требуемого для повторения вычислительного цикла.

В настоящее время реальное практическое применение молекулярных магнетиков затруднено ввиду наличия следующих проблем:

- Проявление свойств SMM (за крайне редким исключением [12,13]) при температурах порядка температуры кипения гелия [14,15]. Для таких систем при температурах выше рабочей времени релаксации становятся достаточно короткими. Это определяет необходимость либо дополнительной модификации молекулярного магнетика (его состава и строения) для существенного увеличения температуры эксплуатации, либо поиска специфической области применения подразумевающей использование столь низких температур.
- Относительно слабое развитие методов создания функциональных материалов нового поколения. Например, до сих пор не разработаны способы доступа к отдельной ячейке памяти молекулярного магнетика [16].
- Низкая химическая и термическая стабильность известных молекулярных магнетиков-рекордсменов – металлорганических комплексов Dy³⁺ с циклическими полиеновыми лигандами [12,13].

Необходимость решения указанных проблем определяет актуальность продолжающихся синтетических исследований, направленных на поиск эффективных и стабильных SMM.

2.2.1 Причины возникновения медленной магнитной релаксации

Магнитные свойства координационных соединений обуславливаются, главным образом, наличием неспаренных электронов в электронной оболочке (т.н. open-shell systems). При взаимодействии SMM с внешним магнитным полем, спины неспаренных электронов ориентируются по линиям этого поля. После снятия магнитного поля, в случае пара- или суперпарамагнетиков, все спины должны немедленно релаксировать в исходное состояние, т.е. спины индивидуальных атомов будут случайным образом направлены в пространстве, однако в молекулярном магнетике при его рабочих температурах этого не происходит ввиду особенностей электронного строения молекулы. Молекула SMM характеризуется магнитной анизотропией, которая определяется как наличие в молекуле некоторых энергетически неэквивалентных направлений, намагничивание вдоль которых оказывается энергетически выгодным. Такое направление называется осью легкого намагничивания. Если приложить к молекуле магнитное поле в направлении, не соответствующем оси легкого намагничивания, то при снятии поля будет наблюдаться медленная магнитная релаксация (ММР).

При наличии нескольких неспаренных электронов, электронные уровни молекулы расщепляются вследствие влияния эффекта Зеемана, а количество состояний будет равно $2S+1$, причем каждое состояние будет характеризоваться квантовым числом M_S , представляющим собой индивидуальные проекции спина с квантовыми числами μ_S неспаренных электронов в молекуле. Для систем с одним электроном или высокосимметричными молекулами с большим значением полного спина эти уровни будут вырожденными, но вследствие эффекта расщепления в нулевом поле (РНП, ZFS, zero field splitting) это вырождение частично снимается. Так, для случая полного спина системы $S = 3/2$, приложение магнитного поля расщепляет энергетические уровни на четыре уровня. Расщепление в нулевом поле частично снимает вырождение для уровней с разными значениями модуля полного спина (Рис. 3). В зависимости от того, какие значения принимает параметр расщепления D и E , возможны несколько вариантов расщепления. Так, если $D > 0$, основное состояние будет представляться уровнями с минимальным $|M_S|$, вследствие чего появляется возможность наблюдать эффект резонансного поглощения СВЧ излучения – т.е., регистрировать сигнал ЭПР между этими уровнями. Если же $D < 0$, то основным состоянием будет уровень с максимальным значением $|M_S|$ для данной системы. В этом случае переход между указанными уровнями не разрешен по квантовомеханическому правилу отбора, согласно которому разрешены только переходы с $\Delta M_S = \pm 1$.

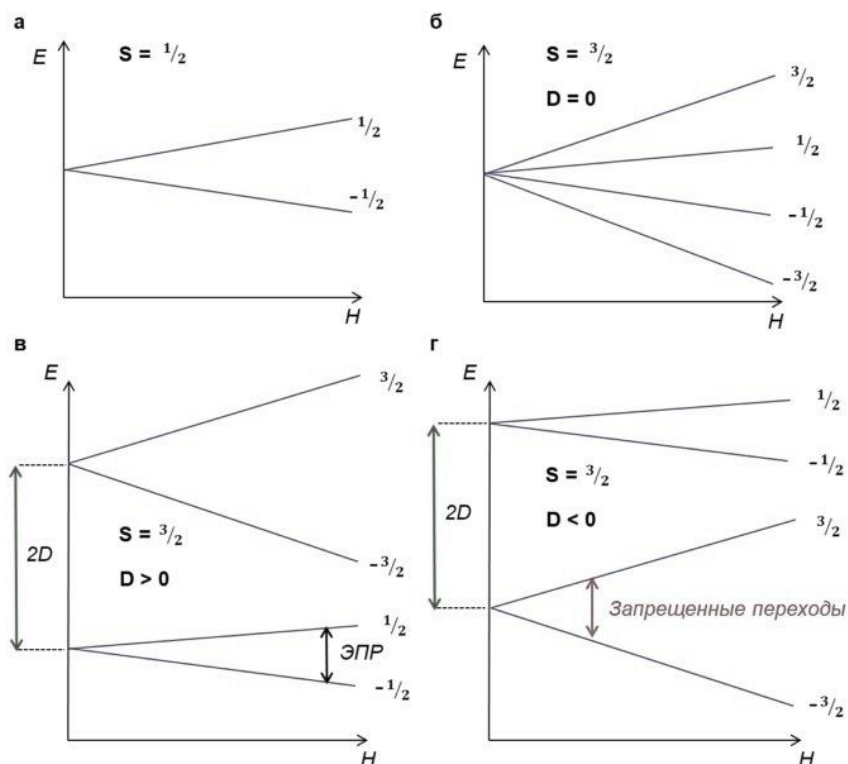


Рис. 3. Зеемановское расщепление энергетических уровней магнитным полем для систем с различным общим электронным спином в отсутствие расщепления (вверху) и в присутствии магнитной анизотропии (внизу) [17].

При включении магнитного поля уровни начинают расходиться по энергии (эффект Зеемана), неспаренные электроны переходят в более энергетически выгодное состояние, соответствующее ориентации намагниченности по направлению приложенного магнитного поля (Рис. 4). При выключении магнитного поля энергия уровней $\pm M_S$ возвращается к исходному состоянию (появляется вырождение по энергии – см. рис. 4, справа), но выравнивание заселенностей между уровнями затруднено. Это обусловлено тем, что электроны, которые оказались в одном состоянии ($-M_S$) не способны перейти в исходное состояние (равномерное распределение между состояниями $-M_S$ и $+M_S$).

По правилу квантовых переходов они должны испытывать поочередные переходы из состояния $M_S = -S$, в $-S+1$, из состояния $-S+1$ в состояние $-S+2$ и т.д., и тем самым, по механизму Орбаха, преодолеть эффективный энергетический барьер перемагничивания молекулы, который зависит от величины параметра расщепления и общего спина системы: $\Delta E_{\text{eff}} = |D|S^2$ ($\Delta E_{\text{eff}} = |D|(S-1/4)^2$ для систем с полуцелым спином).

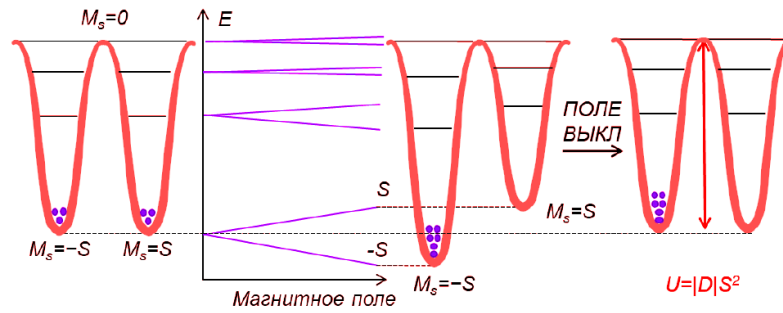


Рис. 4. Энергетические уровни двух заселенных состояний для SMM с отрицательной величиной параметра ZFS [17].

2.2.2. Механизмы медленной магнитной релаксации

Магнитная релаксация (релаксация намагниченности) – процесс установления термодинамического равновесия в системе магнитных моментов вещества. Процесс релаксации намагниченности молекулярного магнетика из намагниченного состояния (все спины сонаправлены) в исходное состояние с нулевым суммарным магнитным моментом (спины направлены произвольным образом) может происходить по нескольким механизмам, связанным с обменом энергией между спиновой системой и кристаллической решеткой (спин-решеточная релаксация): механизму Орбаха, прямому механизму, механизмам Рамана 1-го и 2-го порядка (Рис. 5). Также существует эффект квантового туннелирования намагниченности, способный вносить заметный вклад в магнитную релаксацию (Рис. 6).

Процесс Орбаха характеризуется спин-фононным взаимодействием, и реализуется путем переходов электронов с уровня $M_S = -S$ на уровень $M_S = 0$ с шагом $\Delta M_S = \pm 1$, после которого электроны попадают в левую или правую потенциальную яму с одинаковой вероятностью (Рис. 4). Зависимость намагниченности от времени после выключения поля в этом случае будет экспоненциальной: $M_z(t) = M_z(t=0) \cdot \exp(-t/\tau)$, где τ - время релаксации. Скорость релаксации определяется вероятностью переходов, которая зависит от разницы в энергиях, величиной спин-фононного взаимодействия и разностью заселенностей уровней. В этом случае время релаксации τ определяется законом Аррениуса: $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/kT)$, где τ_0 - наименьшее время релаксации.

Другой двухквантовый процесс релаксации – рамановский. Процесс состоит в одновременном поглощении одного фонона и испускании фонона другой частоты. В отличие от двухквантового процесса Орбаха частоты переходов могут соответствовать виртуальным состояниям, лежащим за пределами фононного спектра. В случае процесса Рамана, зависимость времени релаксации представляет собой степенную функцию температуры $\tau^{-1} = CT^{-n}$, где n

может принимать значения 5 (некрамерсовы ионы) или 9 (крамерсовы ионы), за исключением случаев, где присутствие низколежащих возбужденных состояний или влияние оптических фононов приводит к промежуточным значениям от двух до 12 [18].

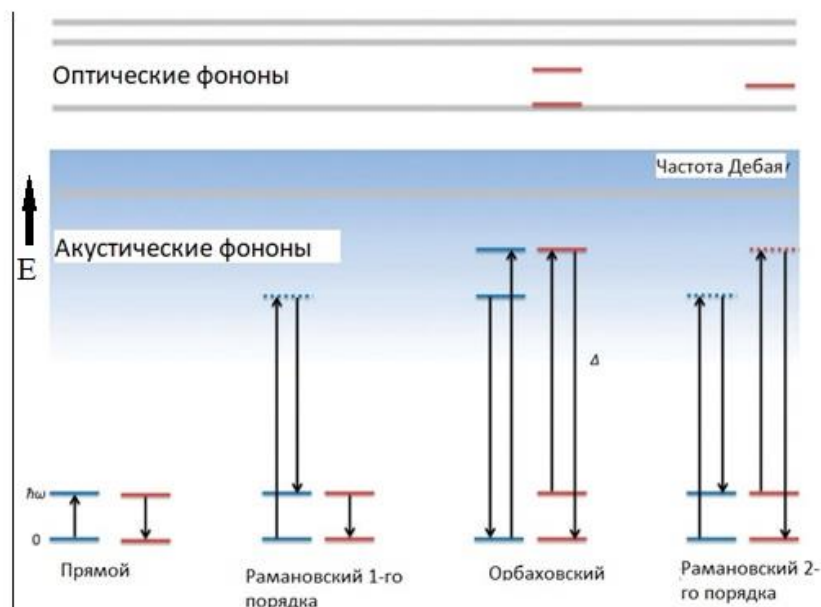


Рис. 5. Схематическое представление процессов релаксации намагниченности (спин-решеточная релаксация) для крамерсова дублета, расщепленного зеемановским взаимодействием. Синие линии показывают уровни решетки, а красные - уровни кристаллического поля иона лантанида (спиновая система). Синий градиент представляет увеличение плотности акустических фононов и исчезновение акустических фононов на частоте Дебая. Процесс Орбаха представлен здесь как два последовательных прямых перехода, а не как резонансный рамановский процесс [19].

Прямой процесс релаксации намагниченности без преодоления электронами потенциального барьера заключается в испускании спиновой системой одного кванта энергии, который затем поглощается кристаллической решеткой в виде единичного фонона [20]. Вероятность этого процесса напрямую зависит от приложенного магнитного поля, поэтому этот процесс является преобладающим в сильных магнитных полях.

Квантовое туннелирование намагниченности (КТН) – механизм, при котором электроны могут совершить квантовый переход в другую потенциальную яму без изменения уровня энергии M_S , не преодолевая потенциальный барьер (Рис. 6). Такой переход осуществим при одинаковых энергиях уровней M_S в отсутствие магнитного поля. Но в действительности взаимодействие магнитных центров с лигандным окружением, которое снимает вырождение, затрудняет КТН.

Есть несколько механизмов, которые снимают вырождение. Например, если нарушается строгая осевая симметрия, в случае сверхтонкого взаимодействия, диполь-дипольного взаимодействия.

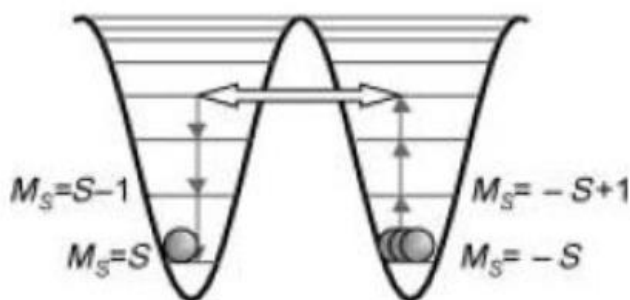


Рис. 6. Квантовое туннелирование намагниченности (КТН) [17].

Вклад КТН существенно влияет на величину эффективного барьера, время релаксации становится практически независимым от температуры, и время релаксации существенно уменьшается. Нивелировать влияние КТН можно с помощью приложения магнитного поля, которое сдвигает друг относительно друга энергетические уровни $\pm M_S$ в результате влияния эффекта Зеемана. Однако если приложить достаточно сильное поле, будет происходить резонансное туннелирование при таких полях, при которых энергетические уровни $M_S=S$ и $M_S=-S+n$ пересекаются, с чем связано появление "ступенек" на кривой гистерезиса (Рис. 7).

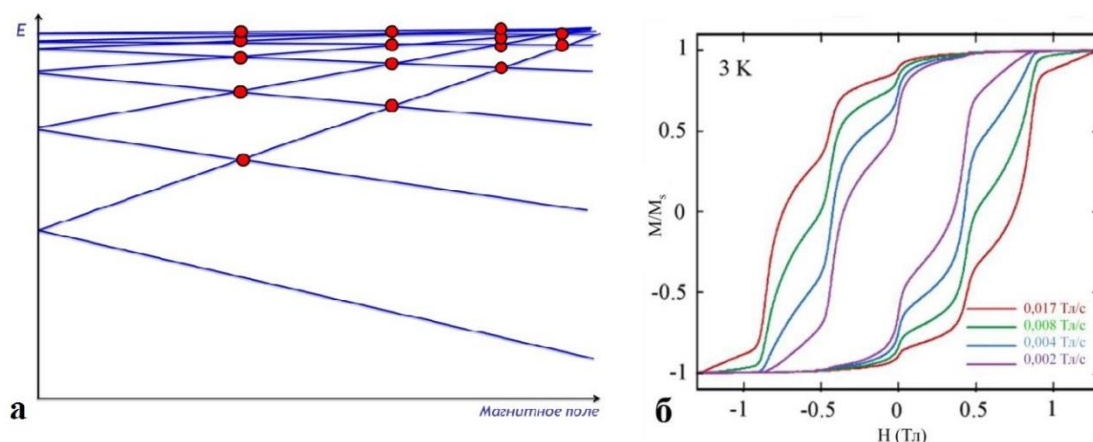


Рис. 7. Резонансное туннелирование между уровнями S_n и S_{n-1} (а), "ступеньки" на кривой гистерезиса для Mn_{12} (б) [2].

Таким образом, приложение внешнего магнитного поля снижает вероятность КТН, однако для определения истинного значения барьера перемагничивания, необходимо, чтобы вклад КТН и прямого процесса релаксации [21] был минимальным. Иными словами, необходимо приложить оптимальное магнитное поле, чтобы оценить величину эффективной величины барьера перемагничивания.

2.2.3. Критерии практической значимости молекулярного магнетика

С точки зрения применения, эффективный молекулярный магнетик характеризуется максимально долгим временем хранения информации и высокой рабочей температурой, так называемой температурой блокировки. Оба этих параметра зависят от величины эффективного барьера перемагничивания, а значит от полного спина системы и параметра расщепления в нулевом поле. Так как зависимость эффективного барьера от спина квадратичная, вначале совместные усилия ученых всего мира в этой области были направлены на создание больших магнитных кластеров с несколькими магнитными центрами и высокими значениями полного спина. Так, в работах [22,23] сообщается о создании олигодерных кластерных молекул на основе ионов марганца [22] и железа [23], обладающих полным спином $S = 83/2$ и $S = 45$, соответственно. В случае марганцевого кластера $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3,\eta^1\text{-N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$ ($\text{H}_3\text{L} = 2,6\text{-бис(гидроксиметил)-4-метилфенол}$) (Рис. 8а) столь высокий спин системы достигается за счет 12 ионов Mn^{3+} и 7 ионов Mn^{2+} . Исследования показали, что в молекуле преобладает ферромагнитный тип взаимодействий, то есть фактически молекула проявляет свойства SMM, но из-за сильного межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия магнитная анизотропия молекулы стремится к нулю. В работе [23] говорится о том, что в молекуле, состоящей из 18 высокоспиновых ионов Fe^{3+} и 24 низкоспиновых ионов Fe^{2+} $[\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 8б) также наблюдаются преимущественно ферромагнитные взаимодействия. Однако в системе отсутствует анизотропия, что объясняется геометрией молекулярной структуры, нивелирующей анизотропный вклад отдельных ионов.

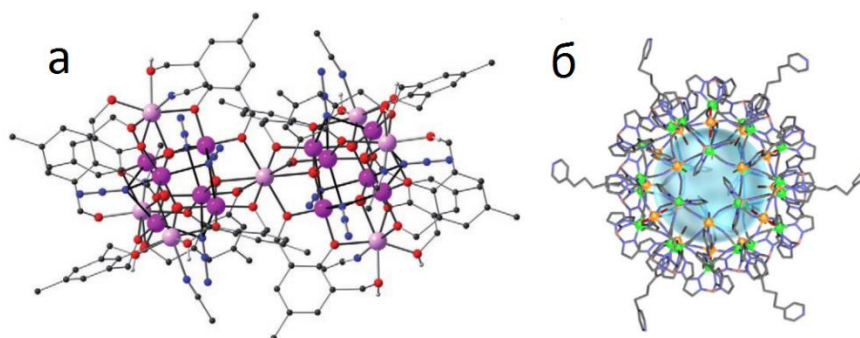


Рис. 8. Молекулярная структура марганец- (а, Mn^{III} темно-розовый, Mn^{II} бледно-розовый, О красный, N синий, С серый, Н белый) и железосодержащего кластеров (б, Fe^{II} зеленый и Fe^{III} оранжевый), изученных в [22] и [23], соответственно. Приведено с изменениями.

Таким образом, увеличение общего спина системы негативно влияет на величину эффективного барьера. Кроме того, само значение параметра расщепления в нулевом поле D неявно зависит от общего спина системы, причем зависимость эта близка к обратно квадратичной [24]:

$$D_{kl}^{\text{SOC}-(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_b=S)} \Delta_b^{-1} \left\langle 0SS \left| \sum_i h_k^{\text{SO}}(i) s_{i,z} \right| bSS \right\rangle \times \left\langle bSS \left| \sum_i h_l^{\text{SO}}(i) s_{i,z} \right| 0SS \right\rangle, \quad (3)$$

Следовательно, более перспективным представляется получение молекул с одним или несколькими магнитными центрами с высоким отрицательным значением параметра D [24].

Термин температура блокировки (T_B), ниже которой функционирует молекулярный магнетик, трактуется учеными по-разному. В работе [25] предложено использовать T_B как температуру, при которой время релаксации намагниченности равняется 100 с. В реальности молекулярные магнетики, способных демонстрировать такое долгое время релаксации, встречаются достаточно редко. При увеличении температуры начинают преобладать другие механизмы релаксации, вследствие чего T_B , при таком определении, становится не более чем гипотетической величиной. Более реальной трактовкой T_B может являться максимальная температура, при которой наблюдается открытая петля магнитного гистерезиса, т.е. величина коэрцитивной силы $H_c > 0$ [12]. Однако следует принимать во внимание, что в данном случае T_B сильно зависит от скорости развертки поля, поэтому сравнения температур блокировок, взятых из полевых зависимостей, следует производить внимательно. Еще одним используемым определением T_B является температура, при которой расходятся кривые ZFC (zero-field cooling, охлаждение в нулевом поле) и FC (field cooling, охлаждение в поле). В работе [26] показано (Рис. 9), что эта температура совпадает с T_B , при которой время релаксации намагниченности равняется 100 с ($T_B = 60$ К).

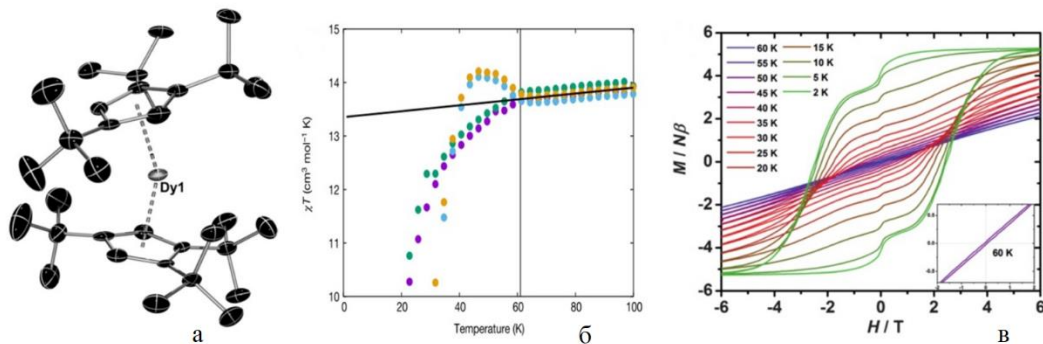


Рис. 9. Молекулярная структура (а) и кривые ZFC-FC (б) [12] и открытая петля гистерезиса (в) [26] комплекса диспрозоцена.

2.2.4 Методы изучения магнитного поведения молекулярных магнетиков

Традиционно для измерения магнитной восприимчивости, магнитного момента материала используются методы магнетометрии, основанные на измерении силы, действующей на тело, помещенное в магнитное поле (весы Фарадея, весы Гуи, метод Квинке и метод вискозиметра), а также индукционные методы (вибрационный магнетометр (VSM, магнетометр Фонера), SQUID, one-shot method).

Для определения барьера перемангничивания можно применять несколько методов. Если есть доступ к ЭПР спектрометру, барьер можно оценить, определяя по спектрам ЭПР параметр расщепления в нулевом поле D . Однако в действительности для многих SMM, в том числе на основе f -элементов, не наблюдаются спектры в связи с сильной магнитной анизотропией, быстрой магнитной релаксацией и с большим значением параметра D (т.н. *erf-silent*), и для наблюдения спектров ЭПР подобных соединений требуются очень низкие температуры [27,28].

С достаточной точностью величину эффективного барьера можно определить с помощью магнетометров, используя постоянное (dc) магнитное поле и переменное (ac) модулирующее поле малой амплитуды. Устройства, измеряющие намагниченность образца в широком диапазоне полей и температур, называются магнетометрами. Современные коммерческие магнетометры позволяют проводить исследования веществ и материалов в пределах от 2 К до 400 К в постоянном магнитном поле до 16 Т. В классическом магнетометре образец помещается между двух катушек индуктивности, намотанных на встречу друг другу. Образец, перемещаясь вдоль оси этих катушек, вызывает изменения магнитного потока в катушках, тем самым индуцируя в катушках электрический ток по закону Фарадея. Компьютер обрабатывает индуцированный ток и строит зависимости намагниченности от необходимого параметра. Наиболее распространены два типа магнетометров в зависимости от типа детектирования сигнала. У магнетометров с вибрирующим образцом (VSM) детектор фазочувствительный, а у СКВИД-магнетометров (SQUID) в качестве детектора выступает сверхпроводящий квантовый интерферометр [29], [30]. На первый взгляд использование VSM более выгодно, так как позволяет исследовать образцы в более широком диапазоне внешних условий, такие как магнитное поле, однако СКВИД-магнетометры часто используются ввиду более высокой чувствительности (10^{-7} emu), т.е. благодаря возможности регистрировать магнитный отклик слабомангнитных образцов и/или использовать при измерениях малое количество исследуемого образца.

Опция измерения намагниченности ACMS для автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS фирмы Quantum Design представляет собой универсальный DC магнетометр, позволяющий производить измерения статической

намагниченности, и АС сенсептометр, позволяющий проводить измерения динамической магнитной восприимчивости. Для измерения магнитной восприимчивости в постоянном поле используется так называемый баллистический метод (one shot extraction). Внешнее магнитное поле создается сверхпроводящим электромагнитом с максимальной напряженностью магнитного поля 9-16 Тл, внутри которого находится камера с образцом (Рис. 10). Образец с высокой скоростью перемещается между двух детектирующих катушек, в которых индуцируется ток по закону Фарадея. В ходе перемещения полученный сигнал строится как зависимость напряжения от изменения потока магнитного поля. Конечный магнитный момент материала получается интегрированием кривой напряжения и приближением результирующего сигнала к известной форме сигнала для диполя, движущегося между катушками.

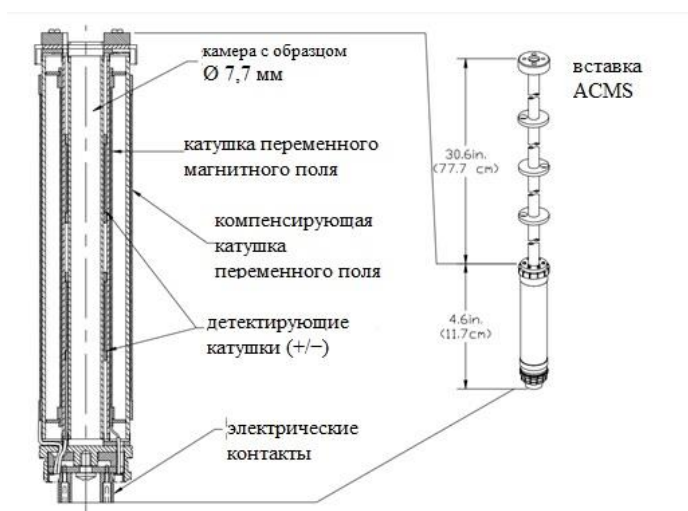


Рис. 10. Схема вставки для измерения АС-DC магнитной восприимчивости прибора PPMS фирмы Quantum Design. [30]

При проведении измерений в динамическом АС режиме переменное магнитное поле накладывается на постоянное поле от сверхпроводящего магнита, что вызывает магнитный отклик в образце, амплитуда и фаза, которого регистрируется системой. Таким образом, прибор не измеряет магнитный момент напрямую, а лишь регистрирует изменение момента dM , из которого затем можно определить магнитную восприимчивость $\chi = dM/dH$. Переменное поле относительно мало, так что индуцированный момент следующий: $M_{AC} = dM/dH \cdot H_{AC} \sin \omega t$, где ω – частота модуляции и $\chi = dM/dH$ есть угол наклона касательной к кривой $M(H)$ в точке с заданным значением напряженности внешнего магнитного поля. Магнитная восприимчивость χ разделяется на две части: действительную χ' и мнимую χ'' , которые зависят от частоты согласно гармоническому закону: $\chi' = \chi \cdot \cos \phi$, $\chi'' = \chi \cdot \sin \phi$, где ϕ – фазовый сдвиг модулирующего и регистрируемого сигнала. Полученные значения магнитной восприимчивости нормируются на

массу образца и количество вещества, после чего строится частотная зависимость магнитной восприимчивости.

Если в измеряемом образце имеется медленная магнитная релаксация, то зависимости $\chi'(v)$ представляют собой постепенно уменьшающиеся с ростом частоты графики с явным перегибом, а зависимости $\chi''(v)$ - кривые с максимумами (Рис. 11).

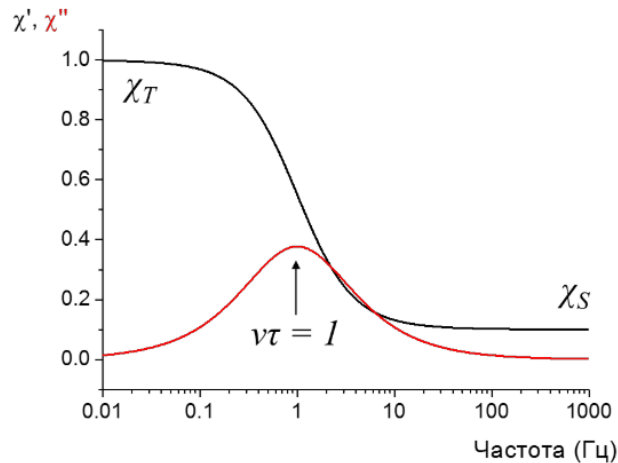


Рис. 11. Типичный вид изотерм $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$, рассчитанная по уравнениям 4 и 5 ($\chi'_{\infty} = 1$, $\chi'_0 = 1$, $\tau = 1$, $\alpha = 0.2$) [17].

Измерения проводят до исчезновения отчетливо выраженных максимумов на изотермах $\chi''(v)$. Дальнейшая обработка результатов проводится для изотерм, записанных в интервале от минимальной температура до температуры, выше которой исчезают отчетливо выраженные максимумы на изотермах $\chi''(v)$. Полученные величины $\chi''(v)$ считаются значимыми, если имеют один порядок (не более, чем в 10 раз меньше) с соответствующими величинами $\chi'(v)$. Обсчет таких изотерм позволяет можно оценить характеристики релаксационного процесса, такие как частота, при котором длительность релаксационного процесса максимальна при данной температуре, а также α , параметр распределения времен релаксации в системе и $\Delta\chi = \chi'_0 - \chi'_{\infty}$. Для оценки этих величин используется аппроксимация по обобщенной модели Дебая:

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \left[\frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty})(1 + (v\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2})}{(1 + 2(v\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}) + (v\tau)^{2(1-\alpha)}} \right], \quad (4)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty})(v\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(v\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (v\tau)^{2(1-\alpha)}}, \quad (5)$$

где χ'_{∞} - адиабатическая восприимчивость при $v\tau > 1$

χ'_0 – изотермическое значение восприимчивости при $v\tau < 1$

ν – частота, Гц

τ – характеристическое время релаксации, с

Таким образом, обработка изотерм $\chi(\nu)$ позволяет построить температурную зависимость времени магнитной релаксации, которые позволяют получить достаточно полное представление о динамике магнитной релаксации в материале, а из кривых температурных зависимостей $\chi(T)$ можно сделать вывод о магнетохимической чистоте образцов, основные состояния парамагнитных центров, а также аппроксимировать кривые методами квантовой химии.

2.3. Подходы к интерпретации экспериментально определенных характеристик SMM

Интерес к молекулярным магнетикам на основе лантанидов основан на том, что для комплексов лантанидов характерна сильная магнитная анизотропия из-за больших значений орбитального магнитного момента ($\pm M_J$). При низких температурах, когда преимущественно заселен основной уровень, величина M_J будет максимальной. Кроме того, для крамеровских ионов (систем с нечетным числом неспаренных электронов/полуцелым спином) характерно бистабильное основное электронное состояние. Поэтому, в отличие от комплексов некрамеровских Ln^{3+} , магнитная анизотропия в комплексы на основе таких ионов, проявляется вне зависимости от симметрии поля лигандов. Так, основное электронное состояние Dy^{3+} в комплексах на его основе всегда будет дважды вырожденным (бистабильным), а в случае Tb^{3+} для реализации бистабильного состояния необходимо поле лигандов со строго осевой симметрией. Таким образом, вероятность проявления значительной магнитной анизотропии (и, соответственно, свойств SMM) наибольшая для комплексов крамеровских ионов Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} (Таблица 1).

Таблица 1. Электронные свойства ионов тяжелых лантанидов, использующихся при создании SMM.

Ln^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
$4f^n$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{13}$
Основное состояние спин-орбиты	7F_6	$^6H_{15/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	$^2F_{7/2}$
g-фактор свободного иона	3/2	4/3	5/4	6/5	8/7

Известно, что магнитные характеристики f-элементов зависят от взаимодействия между электронной плотностью иона Ln^{3+} и кристаллическим полем (полем лигандов), в которой он находится. Это взаимодействие приводит к возникновению моноионной анизотропии, что является ключевым условием проявления свойств SMM. Поэтому установление конфигураций поля лигандов, оптимальных для максимизации анизотропии конкретного Ln^{3+} , является ключевым для дальнейшей разработки эффективных SMM. Тем не менее, однозначное описание анизотропии возможно лишь для немногочисленных высокосимметричных комплексов лантанидов со специфическими лигандами – например, планарными органическими системами с однотипными донорными центрами, типа циклических полиенов, фталоцианинов и т.п. В общем же случае исследователь имеет дело с низкосимметричными гетеролептическими комплексами Ln^{3+} (как правило, проявляющих высокие координационные числа), образованными с участием жесткими би- и полидентатных лигандов различной природы, поэтому описание магнитной анизотропии таких систем сопряжено с очевидными трудностями. В настоящее время разработано несколько теоретических моделей, позволяющих качественно интерпретировать экспериментальную информацию о магнитной анизотропии подобных систем, не прибегая к долгим и сложным квантовохимическим расчетам.

2.3.1. Электростатическая модель для определения магнитной анизотропии комплексов Dy^{3+}

Один из наиболее часто используемых подходов основан на электростатической модели, предложенной Чилтоном и коллегами и моделирующей магнитную анизотропию комплексов диспрозия (III) даже в низкосимметричном окружении [31]. Данный подход основан на информации о молекулярной структуре соединения (полученной РСА) и факта, что в отсутствие высокой симметрии, основное состояние диспрозия (III) является бистабильным и квантованным вдоль оси анизотропии с орбитальным магнитным квантовым числом $m_J = \pm 15/2$. Электростатическое моделирование с использованием этого подхода основано на определении положения оси магнитной анизотропии путем решения задачи минимизации электростатической энергии, для чего необходимо построить потенциалы кристаллического поля заряженных лигандов. Для этого, в свою очередь, необходимо присвоить парциальные заряды для всех заряженных компонентов комплекса с учетом их природы. Например, центральному иону, как правило, присваивается положительный заряд, равный степени окисления. Лигандам присваиваются отрицательные или нейтральные заряды таким образом, чтобы суммарный заряд

равнялся заряду всей комплексной частицы. Так, заряд анионных лигандов, полагается равным «титальному», его распределение в целом зависит от строения аниона, но может варьироваться для получения наилучшего соответствия экспериментальным результатам (Рис. 12). Заряд нейтральных лигандам, как правило, полагается равным нулю. Затем данные парциальные заряды расставляются вокруг центрального атома Dy^{3+} согласно структурным данным комплекса, что позволяет провести вычисления электростатического потенциала, используя теорию кристаллического поля.

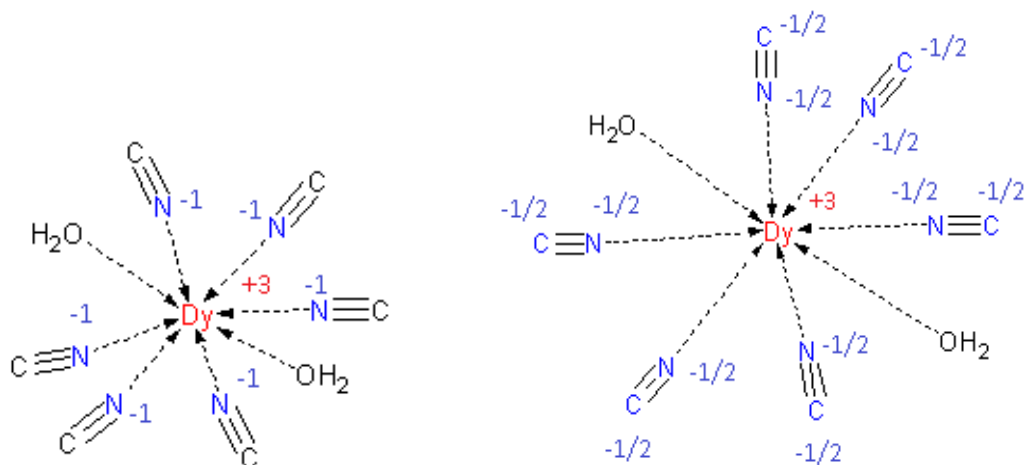


Рис. 12 Различные варианты присвоения частичных зарядов в координационном окружении Dy в комплексе $\{[Dy(H_2O)_2][Co(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$. Взято из [32], с изменениями.

Стоит отметить, что важнейшим преимуществом данного подхода является его доступность (программа РНІ бесплатна для скачивания) и простота, поскольку дорогостоящие и требующие соответствующих специализированных знаний высокоуровневые квантовохимические расчеты (CASSCF и др.) не всегда доступны рядовому ученому. Кроме того, уже первые испытания этой модели [31] показали хорошее соответствие рассчитанного положения оси магнитной анизотропии 14 монометаллических комплексов диспрозия (III) с таковым, рассчитанным с помощью высокоуровневых первопринципных расчетов. Первоначальное ограничение модели связано с возможностью ее использования только для низкосимметричных комплексов Dy^{3+} , тогда как в комплексах с высокой симметрией координационного окружения состояние с $m_J = 15/2$ уже не будет основным.

Тем не менее, Чилтон с коллегами продолжают разработку данной модели и пытаются расширять границы метода до разных ионов лантанидов – как Tb^{3+} , подобно Dy^{3+} характеризующегося сплюснутой конфигурацией электронной плотности f-орбиталей, так и «вытянутых» ионов типа Er^{3+} , в которых будет применяться обратная электростатическая модель. Полученные в настоящее время результаты показывают принципиальную применимость

данной модели для комплексов на основе Tb^{3+} в псевдо-дублетном основном состоянии с $m_J = \pm 6$ ($g_x = g_y = 0, g_z = 18$). Для комплексов Er^{3+} , однако, пока не удается использовать те же решения.

2.3.2. Взаимосвязь свойств SMM с особенностями строения комплексов лантанидов. Модель Райнхарта-Лонга.

Модель, предложенная Райнхартом и Лонгом [33], основана на прямой зависимости магнитной анизотропии иона Ln^{3+} в составе конкретного комплекса от анизотропии электронной плотности магнитно активных f-орбиталей. В свою очередь, электронная плотность f-орбиталей, в силу их существенной угловой зависимости, может иметь вытянутую, сплюснутую или изотропную (сферическую) конфигурацию (Рис. 13). Задача получения эффективных SMM, таким образом, заключается в максимизации анизотропии электронной плотности f-орбиталей путем подбора кристаллического поля (поля лигандов) с определенной геометрией.

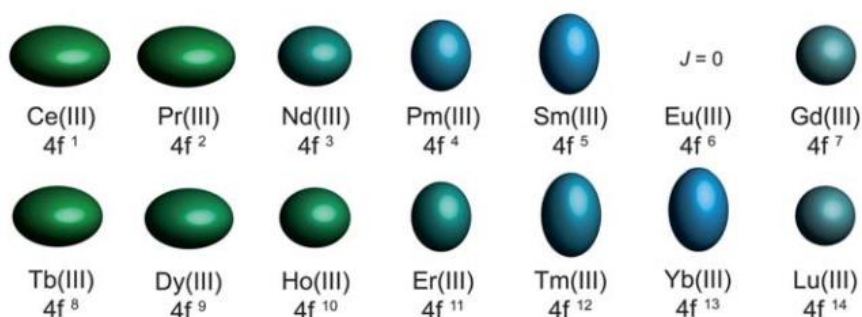


Рис. 13. Форма электронной плотности ионов f-элементов [33].

Например, наибольшая анизотропия Ln^{3+} , обладающих сплюснутой конфигурацией электронной плотности f-орбиталей (Tb^{3+} , Dy^{3+} и другие, см. Рис. 13), достигается в результате их помещения в поле лигандов, электронная плотность которого образует «сэндвич» - две плоскости, заключающие между собой центральный атом (Рис. 14, слева). Для максимизации магнитной анизотропии Ln^{3+} со сплюснутой конфигурацией электронной плотности f-орбиталей (Tm^{3+} , Yb^{3+} и др.) предпочтительно поле лигандов с экваториальной электронной плотностью (Рис. 14, справа).

Важно, что, хотя эта теория была предложена в 2011 году, дальнейшие экспериментальные исследования лантанидных SMM подтвердили ее общую легитимность. Так, рекордные в настоящее время характеристики SMM (высоты энергетических барьеров перемагничивания и температуры блокировки) проявляют «сэндвичевые» гомолептические комплексы Tb^{3+} и, особенно, Dy^{3+} с циклическими органическими полиеновыми [12,13,34] и порфириновыми/фталоцианиновыми лигандами [35,36]. Использование же поля лигандов с неоптимальной геометрией в случае Dy^{3+} приводит

к заметному ослаблению свойств SMM [37,38], а в случае Tb^{3+} - к полному их исчезновению в большинстве случаев [15].

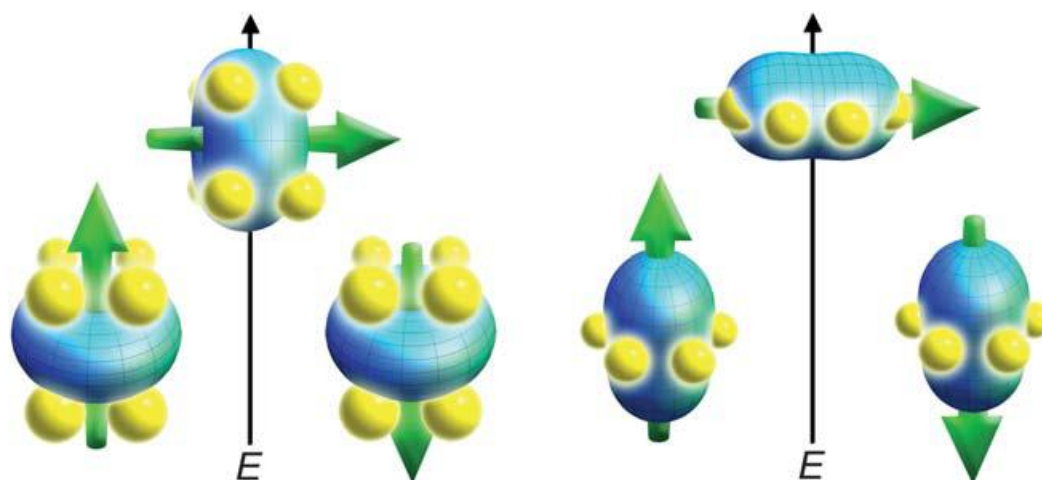


Рис. 14. Визуализация низко- и высокоэнергетических конфигураций электронной плотности f-орбиталей, помещенных в поле лигандов для сплюснутой (слева) и вытянутой (справа) электронной плотности. Зеленая стрелка показывает ориентацию углового спинового момента, спаренного с орбитальным моментом [33].

В случае комплексов Ln^{3+} , обладающих вытянутой конфигурацией электронной плотности, модель Райнхарта-Лонга необходимо применять с поправкой на невозможность получения комплексов лантанидов, координационное окружение которых состоит исключительно из лигандов, координирующих Ln^{3+} в экваториальной плоскости. Действительно, все известные комплексы лантанидов с экваториальными лигандами – например, с краун-эфирами – в силу сравнительно больших координационных чисел Ln^{3+} содержат дополнительные лиганды в апикальных позициях [39,40].

В общем случае, при применении модели Райнхарта-Лонга для интерпретации свойств SMM комплексов лантанидов необходимо учитывать:

1) Возможность одновременного присутствия в координационном окружении как квази-сэндвичевых составляющих, так и условно экваториальных плоскостей. Под квази-сэндвичевыми плоскостями понимаются n-угольники, образованные донорными центрами лигандов и заключающие между собой центральный атом (Рис. 15). Условно экваториальную плоскость можно определить как плоскость, включающая центральный атом и n донорных центров лигандов ($n \geq 2$), не принадлежащие квази-сэндвичевым плоскостям (Рис. 15б); соответствующие лиганды можно считать условно экваториальными. Сосуществование таких элементов характерно, например, для комплексов с n-шапочными тригонально-призматическими координационными полиэдрами (Рис. 15б).

Nota bene: Поскольку указанные составляющие координационного окружения нельзя считать элементами симметрии (с точки зрения кристаллохимии), для их обозначения далее в работе будут использоваться термины «квази-сэндвичевые плоскости» и «условно экваториальные плоскости».

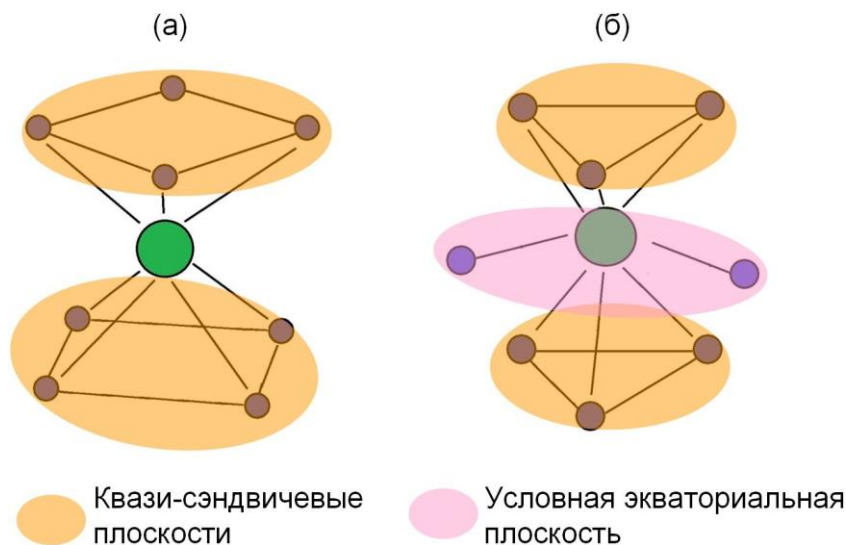


Рис. 15. Геометрическое представление квадратно-антипризматических (а) и двушапочно-тригонально-призматических (б) комплексов лантанидов в рамках модели Райнхарта-Лонга [33].

2) Отклонение геометрии координационного окружения от идеальных геометрий поля лигандов, обсуждаемых в рамках модели. О принципиальной невозможности получения чисто «экваториальной» геометрии говорилось выше. В случае «сэндвичевой» геометрии искажение реализуется за счет присутствия в большинстве известных комплексов жестких би- и полидентатных лигандов. Это приводит к развороту «сэндвичевых» плоскостей друг относительно друга (Рис. 15а), нарушению взаимной параллельности, деформациям и т.д.

3) Наличие в координационном окружении лигандов различной природы. В [33] определение оптимальных для максимизации собственной магнитной анизотропии Ln^{3+} геометрии координационного окружения проводилось в предположении эквивалентности всех донорных центров лигандов – и, следовательно, равномерности создаваемого ими поля. В подавляющем большинстве реальных комплексов ионы Ln^{3+} координированы как анионными, так и нейтральными лигандами (зачастую, нескольких типов), что, очевидно, приводит к неравномерности результирующего лигандного поля.

Стоит отметить, что указанные факторы не делают невозможным применение модели Райнхарта-Лонга к низкосимметричным комплексам лантанидов. Так, результаты анализа данных по известным SMM на основе Yb^{3+} , ранее проведенный сотрудниками лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН [32] свидетельствуют о важности наличия в координационном окружении этого лантанида условно экваториальных плоскостей. Действительно, максимальные характеристики SMM проявляет комплекс

$[N(C_2H_5)_4]_3[Yb(dipic)_3] \cdot nH_2O$ (dipic – дипиколинал (пиридин-2,6-дикарбоксилат-) анион), в котором Yb^{3+} находится в трехшапочно-тригонально-призматическом окружении [41].

Тем не менее, в большинстве известных экспериментальных исследований при трактовке свойств SMM комплексов лантанидов до сих пор учитываются лишь чисто геометрические особенности координационного окружения. Первая попытка учета вышеприведенных факторов при установлении взаимосвязи свойств SMM комплексов лантанидов с особенностями конфигурации координационного окружения была предпринята сотрудниками лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН [42,43]. Наиболее перспективными объектами для продолжения соответствующих исследований, очевидно, являются моноядерные комплексы, поскольку значительная удаленность соседних металлоцентров в общем случае позволяет пренебречь влиянием межмолекулярных магнитных взаимодействий при интерпретации свойств SMM таких систем.

2.4.1 Молекулярные магнетики на основе моноядерных комплексов Dy^{3+}

Ввиду чрезвычайной многочисленности известных SMM на основе Dy^{3+} , в данном разделе приводятся лишь краткий обзор наиболее интересных и значимых SMM. При этом особое внимание уделено моноядерным комплексам, так на свойствах SMM таких систем практически не оказывают влияние магнитные взаимодействия между соседними металлоцентрами (в большинстве случаев приводящие к увеличению скорости релаксации намагниченности и ухудшению свойств молекулярных магнетиков).

Моноядерные SMM на основе комплексов с $[Pc_2Ln]^-$

Эра изучения SMM на основе 4f элементов началось в 2003 году с получения группой японских ученых во главе с профессором Ишикавой двухпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов $[Pc_2Ln]^-$, TBA^+ , где Pc = дианион фталоцианина; $TBA^+ = N(C_4H_9)_4^+$. В данном случае, в серии из 6 производных лантанидов, медленная магнитная релаксация наблюдалась у диспрозиевого и тербиевого комплексов [35]. Исследование этих соединений оказало огромное влияние на развитие магнетохимии f-элементов, спровоцировав систематические исследования комплексов 4f-элементов.

Самый распространенный мотив молекулярной структуры это двухпалубная или сэндвичевая структура, содержащая фрагменты $[Pc'_2Ln]$, обычно с квадратно-антипризматической, кубической или квадратно-призматической координацией иона лантанида и симметрией D_{4d} . Для подтверждения молекулярной природы свойств этих соединений авторы провели диамагнитное разбавление $[Pc_2Ln]^-$ иттриевым производным, в результате чего было показано отсутствие влияния межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий. Интересно, что величина энергетического барьера диспрозиевого производного (40 K) гораздо меньше по

сравнению с таковой для изоморфного комплекса $[\text{Pc}_2\text{Tb}]^+$, $\text{TbA}^+(331 \text{ K})$. В [44] продолжилась разработка фталоцианиновых комплексов лантанидов – были получены биядерные четырехпалубные комплексы (Рис. 16б). Данные системы (на примере комплекса Tb^{3+}) являются редким примером существенного возрастания (а не заметного уменьшения) энергетического барьера пермагничивания при увеличении ядерности систем с близкими по природе остовообразующими лигандами. В данном конкретном случае улучшение характеристик SMM связано с почти полной сонаправленностью осей магнитной анизотропии Tb^{3+} в пределах одной молекулы.

Двухпалубные фталоцианиновые SMM стали настоящей находкой для области молекулярного магнетизма координационных соединений лантанидов, подобно кластеру марганца $\{\text{Mn}_{12}\}$ для области соединений переходных металлов. Фталоцианиновые соединения изучены наиболее широко, имеют большой потенциал разработки методов поверхностного напыления для использования в устройствах спиновой и квантовой электроники. Действительно, свойства молекулярных магнетиков $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^+$ на ряде поверхностей, таких как графен, высокоупорядоченный пиролитический графит, углеродные нанотрубки, медь и золото были изучены с использованием различных методик, а полученные результаты освещены в ряде обзоров [45–51]. В результате этих работ, появились первые примеры применения, включая использование $[\text{TbPc}_2]$ в качестве молекулярного транзистора, используемого для измерения одиночного ядерного спина [3], и потенциальную разработку новых молекулярно-спинтронных устройств с использованием $[\text{TbPc}_2]$ и одностенных углеродных нанотрубок как «супрамолекулярного спинового клапана» [52].

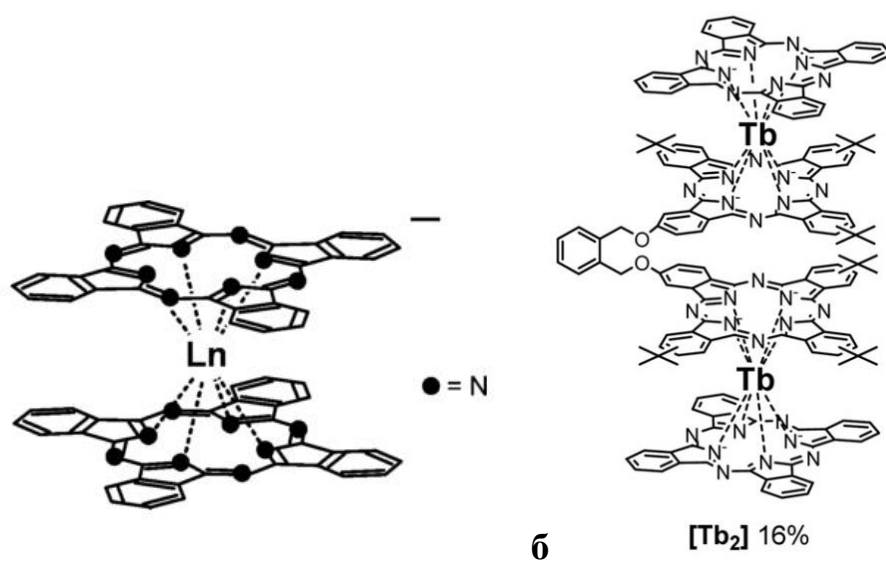


Рис. 16. Схематическая молекулярная структура $[\text{Pc}_2\text{Tb}]$ (а) [35] и $[\text{Tb}_2]$ (б) [44].

Одна из особенностей SMM на основе $[\text{Pc}'_2\text{Ln}]$, которая была и при изучении молекулярных магнетиков на основе $\{\text{Mn}_{12}\}$, заключается в том, что производные лигандов этих соединений получить относительно легко. Восьми-замещенные лиганды Pc, с заместителями в позициях: 2,3,9,10,16,17,23,24 особенно популярны, и они могут быть доступны с использованием традиционной органической химии. Однако на этапах очистки необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать загрязнения желаемого комплекса $[\text{Pc}'_2\text{Ln}]^{\pm/0}$ одновременно образующимися изоструктурными комплексами, несущих другие заряды. Недостатком сложных этапов очистки является то, что общий выход $[\text{Pc}'_2\text{Ln}]^{\pm/0}$ может быть очень низким. Однако, в отличие от ограниченных изменений магнитных свойств, полученных в результате химической модификации Mn_{12}Ac , результирующее влияние функционализации лиганда на SMM поведение соединений $[\text{Pc}'_2\text{Ln}]$ может быть значительным (см. ниже).

Известны соли $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$ с $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ и Yb , в которых лиганды $[\text{Pc}]^{2-}$ незамещены. Соединения эти изоструктурны, а Tb и Dy производные являются прототипическими фталоцианиновыми Ln-SMM (Рис. 17).

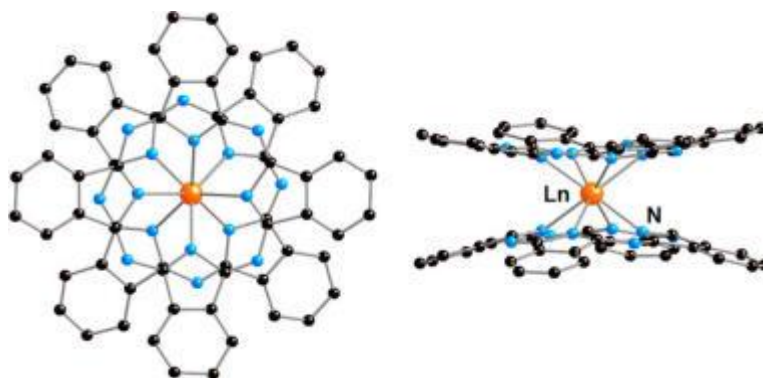


Рис. 17. Молекулярная структура $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$. Атомы водорода не показаны

Оба варианта с $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ содержат один катион Ln^{3+} , расположенный между двумя взаимно разнесенными дианионными $[\text{Pc}]^{2-}$ лигандами, причем четыре атома азота от каждого лиганда координируются с металлом. Поэтому лантаниды в $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$ находятся в 8-координационном квадратно-антипризматическом (D_{4d}) окружении из-за взаимно ступенчатой конформации лигандов Pc.

В небольшом переменном магнитном поле 3.5 Гс с частотой 10, 100 и 997 Гц действительная и мнимая магнитная восприимчивость поликристаллов тербиевого (Рис. 18) и диспрозиевого производного зависят от температуры. Измерения как для $[\text{TbPc}_2]$, так и для $[\text{DyPc}_2]$ проводились на чистых образцах, а также на образцах, легированных изоструктурной

диамагнитной матрицей $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{YPC}_2]$, с соотношением $\text{Ln}:\text{Y}$ 1:4, что соответствует $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ln}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$). Диамагнитные решетки матрицы могут замедлять релаксацию намагниченности, а иттрий выбирается, поскольку ионный радиус Y^{3+} сопоставим с ионным радиусом лантанидов последней трети группы и сравним с ионным радиусом Ho^{3+} для данного координационного числа. Целью исследования разбавленных образцов $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ заключалось в смещении максимумов на кривых восприимчивости в сторону более высоких температур, что соответствует устранению диполь-дипольных взаимодействий между ионами Ln^{3+} в ближайших соседних комплексах $[\text{LnPC}_2]^-$ и замедлению скорости, с которой происходит перемагничивание. Следовательно, можно было сделать вывод, что медленная релаксация намагниченности в $[\text{TbPC}_2]^-$ и $[\text{DyPC}_2]^-$ является молекулярным свойством. Применение закона Аррениуса к $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ позволило оценить барьеры анизотропии $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 331$ и 40 К соответственно. Повышение уровней разбавления до $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ln}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{PC}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) привело к увеличению барьеров анизотропии до $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 374$ и 45 К в Tb и Dy соответственно, а также позволило наблюдать гистерезис при 1.7 К на полевой зависимости намагниченности.

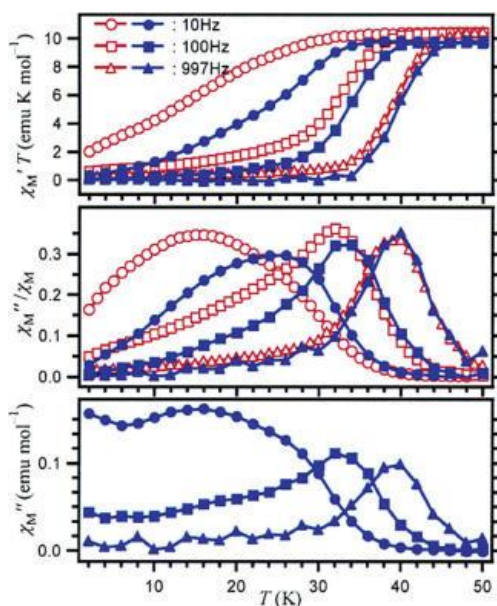


Рис. 18. Зависимости $\chi'T(T)$ (вверху), $\chi''/\chi_M(T)$ (в центре) и $\chi''(T)$ для порошкообразного образца из $[\text{LnPC}_2]$ (открытые точки) и для $[\text{LnPC}_2]$, разбавленного диамагнитным $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{YPC}_2]$ (закрашенные точки). Данные получены в переменном магнитном поле 3.5 Э указанных частот [35].

Барьеры анизотропии, определенные для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{PC}_2]$, являются наиболее выдающимися для своего времени. Во-первых, значения ΔE_{eff} для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PC}_2]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{PC}_2]$ были значительно больше, чем у всех исследованных

3D-SMM. Во-вторых, стало очевидно, что матрица, в которую заключен комплекс лантанидов, может влиять на динамику намагниченности (см. ниже). В-третьих, очень интересным наблюдением было то, что значение ΔE_{eff} для $[\text{Vb}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pc}_2]$, по величине совпадало с энергетическим зазором между основным и первым возбужденным подуровнями m_J иона Tb (III). Детальные исследования с использованием параметров лигандного поля и данных о динамической восприимчивости позволили соотнести релаксацию намагниченности при более высоких температурах с механизмом Орбаха, который релаксирует с основного подуровня $|m_J| = 6$ через первый возбужденный подуровень m_J с $|m_J| = 5$ [53]. При более низких температурах релаксацию намагниченности можно объяснить туннелированием непосредственно из основного состояния или рамановским процессом.

Монокристаллы $[\text{Vb}_4\text{N}][\text{TbPc}_2]$ впоследствии были проанализированы с использованием микро-СКВИД-магнетометра при температуре в несколько милликельвинов, в котором магнитное поле было направлено параллельно легкой оси намагничивания [53]. Полученные петли гистерезиса имели вид «нерегулярной лестницы», которые ясно указывали на квантовое туннелирование намагниченности (Рис. 19а). Появление ступенчатых петель гистерезиса объяснялось тем, что квантовое туннелирование может происходить в результате перекрещивания между основным дублетом Tb (III) с $m_J = \pm 6$ и ядерным спином тербия, причем последний удобно ограничивается одним встречающимся в природе изотопом, то есть ^{159}Tb с $I = 3/2$. Было обнаружено, что комбинирование каждого из $m_J = +6$ и $m_J = -6$ с $m_I = \pm 3/2$ и $\pm 1/2$ дает перекрещивания или так называемые «квазипересечения» в 13 различных магнитных полях, каждый из которых соответствует скачкообразному изменению намагниченности в петле гистерезиса, определяемый экспериментом на микро-СКВИДе.

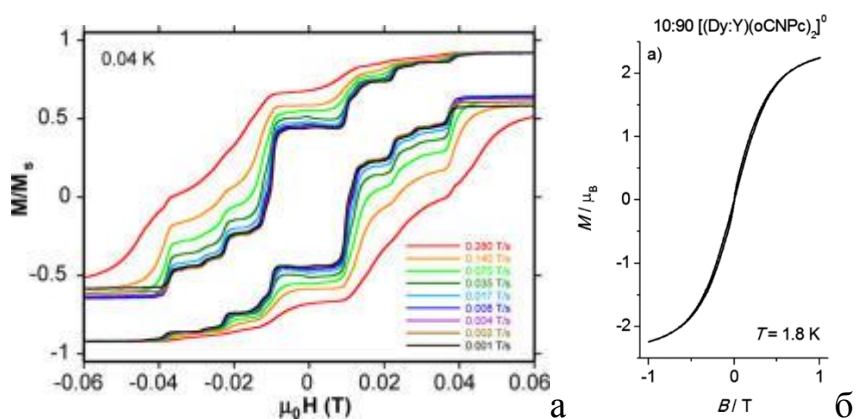


Рис. 19. Петли гистерезиса для монокристалла $[\text{Vb}_4\text{N}][\text{Tb}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Pc}_2]$ при $T = 40\text{mK}$ и нескольких скоростях развертки (взято из [54]) (а) и для $[\text{H}][\text{Dy}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$ (б)

Тот же анализ был проведен и для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Pc}_2]$; однако гистерезис имел более сложный вид из-за того, что диспрозий встречается в природе в виде семи изотопов, пять из которых имеют $I = 0$, но ^{161}Dy (18,91%) и ^{163}Dy (24,90%) оба имеют $I = 5/2$. Более общий вывод из исследований $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{LnPc}_2]$ состоит в том, что релаксация намагниченности в моноядерных Ln-SMM, возникающая из-за взаимодействия ядерного и электронного спина, является механизмом, принципиально отличным от тех, которые, как считается, происходят в SMM с переходными металлами.

Циано-замещенный сэндвич-комплекс диспрозия $[\text{H}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$ был синтезирован для разработки альтернативного способа размещения фталоцианиновых SMM на поверхности, а также для изучения эффекта электроноакцепторных заместителей на магнитные свойства [55]. UV/vis спектр показал, что цианогруппы увеличивают протяженность π -системы лиганда. Хотя исследования полевой зависимости намагниченности чистого $[\text{H}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$ не привели к появлению петель гистерезиса, у диамагнитно разбавленного образца $[\text{H}][\text{Dy}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$ наблюдался узкий гистерезис, но без коэрцитивной силы (Рис. 19б), скорее всего, из-за сверхтонких взаимодействий с ядрами диспрозия, как обсуждалось выше для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Pc}_2]$. При 1.6 К наблюдался гистерезис в измерениях магнитного кругового дихроизма (МКД) в разбавленном растворе $[\text{H}][\text{Dy}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$, и была оценена коэрцитивная сила $H_c = 0.2$ Тл. Барьер перемагничивания соединения в нулевом поле составлял только $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 7.3$ К, при этом значение увеличивается до 57.6 К в приложенном поле 3000 Э.

Таблица 2. Моноядерные SMM на основе Dy^{3+} .

Dy-SMM	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К (H_{DC} , Э)	Гистерезис до, К	Литература
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Pc}_2]$	40 (0)		[35]
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Pc}_2]$	45 (0)	1.7	[54]
$[\text{H}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$			[55]
$[\text{H}][\text{Dy}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\{\text{Pc}(\text{CN})_8\}_2]$	7.3 (0), 57.6 (3000)	1.8, 1.6	[55]
$[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$	79.2 (0)	1.8	[56]
$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$	39 (0)	1.8	[56]
$[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{TCIPP})]$	23 (0)		[36]
$\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$	43 (2000)		[36]
$[\text{DyH}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$	57.6 (2000)		[36]
$\text{Na}[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60.5 (900)		[57–59]
$[(\text{sal})\text{Dy}(\text{NO}_3)(\mu\text{-L}^1)\text{ZnBr}]$	333 (0)		[60]
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}(\eta^8\text{-COT})]$	26 (0)		[61]
$[\text{Dy}(\eta^8\text{-COT}''')(\mu\text{:}\eta^8\text{:}\eta^2\text{-COT}'')\text{Li}(\text{dme})(\text{thf})]$	18 (0), 43 (600)		[62]
$[\text{Dy}(\text{tmtaa})_2\text{K}(\text{DME})_2]$			[40]
$[\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}(\text{tmtaa})_2\text{K}(\text{DME})_2]$	29 (100)		[40]
$[\text{K}(\text{DME})(18\text{-crown-6})[\text{Y}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}(\text{tmtaa})_2]$	34.6 (100)		[40]

Продолжение таблицы 2			
[Dy _a Y _b (H ₂ BPzMe ₂) ₃] a = 1, b = 65	23 (0)		[63]
[Dy _a Y _b (H ₂ BPzMe ₂) ₃] a = 1, b = 130	23 (0)		[63]
[Dy _{0.195} Y _{0.805} (L ² H ₃) ₂] ⁺	60.5 (200)		[64]
[Dy(hmb)(NO ₃) ₂ (dmf)]	34.6 (1800)		[65]
[Dy(acac) ₃ (H ₂ O) ₂]	66 (0)		[66]
[Dy(acac) ₃ (1,10-phen)]	64 (0)		[67]
[Dy(TTA) ₃ (2,2-bpy)]	57.6 (0)		[68]
[Dy(TTA) ₃ (1,10-phen)]	85 (0)		[68]
[Dy _{0.05} Y _{0.95} (TTA) ₃ (2,2-bpy)]	96.5 (0)	1.9	[68]
[Dy _{0.05} Y _{0.95} (TTA) ₃ (1,10-phen)]	108 (0)	1.9	[68]
[Dy(TTA) ₃ (4,5-PBP)]	41 (2000)		[69]
[Dy(FTA) ₃ (BBO)]	54.4 (0)		[70]
[Dy(Ph ₂ acac) ₃ (R-L ₃)]	47.5 (0)		[71]
[Dy(NTA) ₃ (S,S-Ph ₂ en)]	30 (2000)		[72]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (H ₂ O) ₂ (L ⁴)]	16 (0)		[73]
[Dy(9Accm) ₂ (NO ₃)(dmf) ₂]	23 (1000)		[74]
[Dy(tfa) ₃ (NIT-2py)]	21 (0)		[75]
[Dy(tfa)(NIT-BzImH)]	4.5 (0)		[76]
[Cs{Dy(Ph ₂ acac) ₄ }] _n		0.5	[37]
[Dy(INNO)(Bza) ₂ (H ₂ O) ₂]·(H ₂ O)	0	0	[38]
[Zn(μ-L ⁵)(μ-OBz)Dy(NO ₃) ₂]·4CH ₃ OH·H ₂ O	61.5 (1000)		[77]
[Zn(μ-L ⁵)(μ-9-An)Dy(NO ₃) ₂]·CH ₃ CN	32.4 / FR		[77]
	45.1 /SR (1000)		
[Zn(μ-L ⁵)(μ-dicl)Dy(NO ₃) ₂]·H ₂ O	15 (1000)		[77]
{[DyZn ₂ (L ⁶) ₂ (POC)](OH)(ClO ₄)}·H ₂ O·MeOH	235.3 (0) 358.6 (1000)	3.8	[78]
[Dy(HL ⁷) _{1.5} (H ₂ O)(DMF)]·2H ₂ O	0		[79]
[Dy(acac) ₂ (BcrCOO)(H ₂ O) ₂]	100 FR, 118 SR (0) 128 FR, 143 SR (2000)		[80]
[Zn(μ-L ⁸)(μ-OAc)Ln(NO ₃) ₂]	-		[81]
[Zn(μ-L ⁸)(μ-9-An)Ln(NO ₃) ₂]·2CH ₃ CN	-		

L¹ – 1,2'-бис((3-метоксисалицилиден)диамино)-2-метилпропан, L²H³ (2,2'-{[(2-аминоэтил)имино]бис[2,1-этандиил-нитроэтилилиден]}бис-2-гидрокси-бензойная кислота), R-L³ = R-2,5-бис(4,5-пинен-2-пиридил)пиазин L⁴ = 4,4', 7,7'-тетра-трет-бутил-2,2'-би-1,3-бензодитиол-5,5', 6,6'-тетрон H₂L⁵ = N,N'-диметил-N,N'-бис(2-гидрокси-3-формил-5-бромобензил)этилендиамин OBz = бензоат, 9-An = 9-антраценкарбоксилат, dicl = депротонированный диклофенак = 2-[(2,6-дихлорофенил)амино] бензилацетат, [H₂L⁶] = N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-диаминопропан, POC = пиридин-N-оксид-4-карбоксилат, H₃L⁷ = 5-(3',5'-дикарбоксилфенил) никотиновая кислота, H²L⁸ = N,N',N''-триметил-N,N''-бис(2-гидрокси-3-метокси-5-метилбензил)диэтилентриамин.

Новые SMM на основе Dy³⁺, полученные окислением [LnPc₂]⁻. Высшая заселенная молекулярная орбиталь (ВЗМО, НОМО) комплексов [LnPc₂]⁻ представляет собой разрыхляющие орбитали π-типа, расположенные на лигандах [Pc]²⁻, и ВЗМО подвержена одно- и

двухэлектронному окислению с образованием $[\text{LnPc}_2]$ и $[\text{LnPc}_2]^+$, соответственно [82]. Значение окисления состоит в том, что могут происходить изменения в молекулярной структуре элемента сэндвича, которые должны влиять на лигандное поле, воздействующее на катионы лантанидов, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению энергетического разделения основного подуровня m_j от возбужденных состояний. Изучение двухэлектронного окисления $[\text{YpC}_2]^-$ в $[\text{YpC}_2]^+$ с помощью теории функционала плотности (DFT) действительно предсказало значительное сжатие сэндвич-структуры, соответствующее удалению разрыхляющих электронов: две плоскости N_4 , содержащие атомы азота, непосредственно связанные с иттрием, по расчетам находятся на 0.08 \AA ближе друг к другу, а расстояния Y-N, согласно расчетам, сократились на 0.03 \AA (Схема 1).

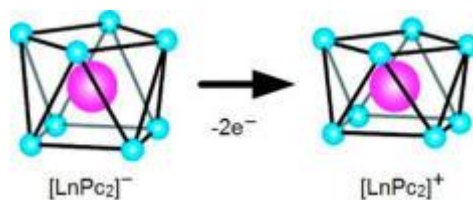


Схема 1. Сжатие квадратично-антипризматического координационного окружения при двухэлектронном окислении $[\text{LnPc}_2]^-$ с образованием $[\text{LnPc}_2]^+$. [82]

В нейтральном комплексе тербия (III) $[\text{TbPc}_2]$ один из лигандов формально присутствует как радикал $S = 1/2 [\text{Pc}]^-$, а другой как $[\text{Pc}]^{2-}$; однако неспаренный π -электрон может делокализоваться по обоим лигандам. Зависимость $\chi''(T)$ для $[\text{TbPc}_2]$ демонстрирует сильную частотную зависимость с максимумами, наблюдаемыми даже при температуре около 50 К. В результате анализа с применением закона Аррениуса было получено выдающееся значение $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 590 \text{ K}$, что значительно выше, чем любое значение, полученное для $[\text{TbPc}_2]^-$ из данных измерений ас-восприимчивости (Таблица 2) [83]. Как и в случае анионных комплексов $[\text{LnPc}_2]^-$, молекулярное происхождение поведения SMM в $[\text{TbPc}_2]$ также было установлено, но в этом случае путем изучения длинноцепочечного замещенного комплекса $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{ODd})_8\}_2]$ в виде замороженного раствора в эйкозанае.

Этоксизамещенный комплекс $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ подвергается одноэлектронному окислению или одноэлектронному восстановлению с образованием $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ или $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ соответственно [84].

Соединения $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ представляют собой SMM с похожими характеристиками в данных ас-восприимчивости, а двухфононный механизм Орбаха между $m_j = +6$ и $m_j = -6$ описывает релаксацию в обоих. Для аниона $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]^-$ максимум

на кривой $\chi''(T)$ наблюдался при 52 К, при частоте переменного поля $\nu = 997$ Гц, и аналогичный пик для $[\text{TbPc}(\text{OEt})_8]_2^+$ был виден при 40 К. Барьер анизотропии в $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ оказался равным $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 792$ К, тогда как барьер для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ был меньше (734 К). Разница в энергетических барьерах были отнесены к сжатию координационного окружения $\{\text{TbN}_8\}$, которое сопровождается формальное окисление $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]^-$ до $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]^+$ (Схема 1). Геометрическое сжатие увеличивает потенциал поля лиганда, который, как считается, увеличивает энергетическое разделение между основным и первым возбужденным уровнями m_i и, таким образом, снижает скорость, с которой намагниченность достигает теплового равновесия. Серия окислительно-восстановительных экспериментов была проведена на производном с диспрозием $[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$, что дало $[\text{Dy}\{\text{Pc}^-(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ или $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ [56]. В случае первого максимум на зависимости $\chi''(T)$ при частоте переменного магнитного поля $\nu = 1000$ Гц наблюдается примерно при 25 К, что на 15 К выше относительно $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$. Кроме того, комплекс $[\text{Dy}\{\text{Pc}^-(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ имеет $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 79$ К, что вдвое превышает значение 39 К, полученное для $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$, то есть намного больший прирост, чем в случае с тербиевыми производными. Также важно то что, хотя оба соединения показывают гистерезис на графиках $M(H)$, только катионный комплекс $[\text{Dy}\{\text{Pc}^-(\text{OEt})_8\}_2][\text{SbCl}_6]$ демонстрирует сохранение остаточной намагниченности, которая, как полагают, является причиной значительно более длительных времен релаксации, возникающих из-за сжатия координационного окружения. Таким образом, авторами [84] продемонстрирован положительный эффект аксиального сжатия квадратно-антипризматического координационного окружения на характеристики SMM.

В серии фталоцианинат-порфирилатных комплексов диспрозия $[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{TCIPP})]$, $[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$ и «нейтральный протонированный» $[\text{DyH}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$, где $\text{Pc}(\text{OPn})_4 = 1,8,15,22$ -тетраakis (3-пентилокси)-фталоцианинат и $\text{TCIPP} =$ мезо-тетраakis-(4-хлорфенил)порфирилат, все содержат восьмикординированный диспрозий, и они представляют интересную иллюстрацию того, как более низкая симметрия лигандного поля может влиять на свойства SMM [36]. В то время как $[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{TCIPP})]$ является SMM с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 23$ К, комплексы $[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$ и $[\text{DyH}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$ не обнаруживают максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ в нулевом поле, хотя приложение $H_{\text{DC}} = 2000$ Э дает $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 43$ и 58 К для $[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$ и $[\text{DyH}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$, соответственно. Эти наблюдения были интерпретированы с точки зрения отклонений угла вращения ϕ , определяемого как угол, образованный между двумя плоскостями лигандов N_4 (Рис. 20), от идеального угла в симметрии D_{4d} , равного 45° . В $[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{TCIPP})]$, $\phi = 43,6^\circ$; однако в $[\text{Dy}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$ и $[\text{DyH}\{\text{Pc}(\text{OPn})_4\}(\text{TCIPP})]$, изоструктурных друг другу, $\phi = 38,0^\circ$.

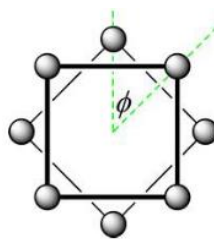


Рис. 20. Угол вращения оснований квадратной призмы ϕ в комплексах $\{LnX_8\}$ [36].

Еще одно интригующее наблюдение для этих соединений заключалось в том, что большее разупорядочение в решетке молекул хлороформа, обнаруженный в кристаллической структуре $[DyH\{Pc(OPh)_4\}(TCIPP)]$, как предполагалось, играет важную роль в снижении вклада QTM в нулевом поле.

Моноядерные карбоксилатные SMM на основе Dy.

Помимо возможности получения диспрозийсодержащих SMM, демонстрирующих достаточно впечатляющие характеристики, разработка фталоцианинатов лантанидов стимулировала развитие другого направления в магнетохимии комплексов лантанидов – а именно, повторное исследование ранее известных комплексов для рационализации поиска новых эффективных SMM. Здесь цель состоит в том, чтобы применить принципы разработки на основе симметрии, которые возникли в результате обширного исследования Pc-SMM. Благодаря этому подходу были достигнуты высокие значения ΔE_{eff} , а магнетики на основе Ln с альтернативным лигандным окружением позволили получить фундаментальное понимание взаимосвязи магнитных свойств и электронной структуры лантанидов. Выбор лигандов, используемых при разработке монометаллических SMM, показан на рисунках 21, 22, 25, 29.

Недавнее исследование профессора Сессоли с коллегами предоставило ценную информацию о взаимосвязи между симметрией координационного окружения и предполагаемой ориентацией оси легкого намагничивания [57–59]. Ион диспрозия в $Na[Dy(DOTA)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ ($H_4DOTA = 1,4,7,10$ - тетраазациклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота) находится в шапочно-квадратно-антипризматическом координационном окружении, при этом вершинный аквалиганд занимает место, которое совпадает с осью молекулы C_4 комплекса $[Dy(DOTA)(H_2O)]^-$ (Рис. 23). Хотя времена релаксации намагниченности, определенные для поликристаллических образцов, показывают очень слабую температурную зависимость в нулевом поле, в магнитном поле напряженностью $H_{DC} = 900$ Э был определен барьер анизотропии $\Delta E_{eff}/k_B = 60$ К [57].

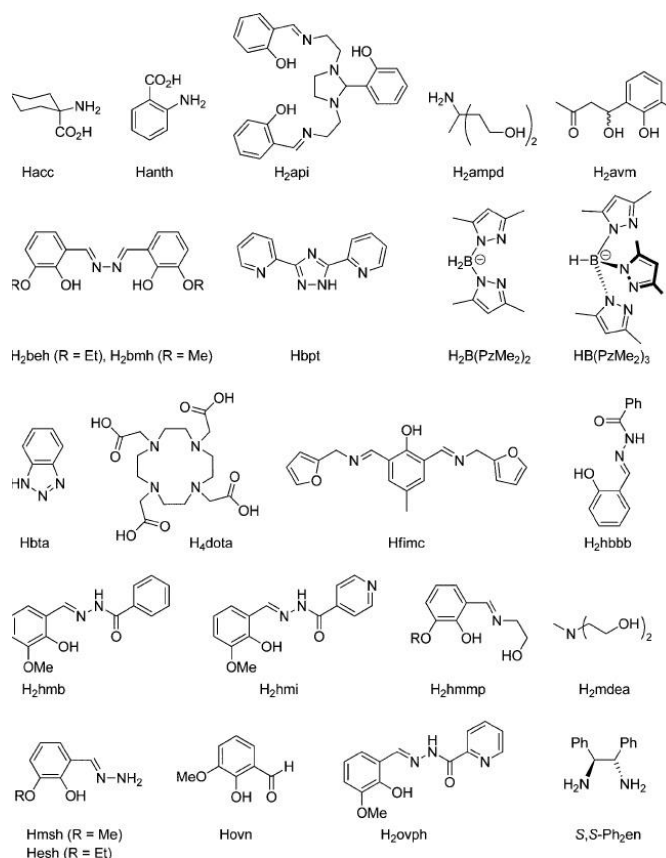


Рис. 21. Лиганды в моноядерных диспрозийсодержащих SMM.

На трехмерном графике $\chi''(\nu)$ при переменном магнитном поле для комплекса $\text{Na}[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при относительно низких полях доминирует единственный релаксационный процесс на более высоких частотах. По мере увеличения напряженности поля появление второго процесса релаксации на гораздо более низких частотах постепенно вытесняет первый процесс, но еще более примечательно то, что время релаксации τ , связанное с процессом, индуцированным полем 1000 Э, оказалось на 6 порядков больше, чем в нулевом поле. Эксперимент с магнитным разбавлением комплекса $\text{Na}[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с использованием соотношения Dy:Y, равного 18:82, показал, что релаксация замедляется, что указывает на наличие дипольных взаимодействий между молекулами.

Комплекс $\text{Na}[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был также исследован с помощью измерений магнитной восприимчивости монокристаллов, люминесцентной спектроскопии и расчетов *ab initio* [41, 42]. Измерения восприимчивости монокристаллов показали, что легкая ось намагниченности почти перпендикулярна оси S_4 молекулы, а *ab initio* расчеты показали, что расчетная ось имеет ориентацию, очень похожую на определенную экспериментально (Рис. 23). Эти результаты удивительны и предполагают, что электронная структура соединения не обладает осевой симметрией. Спектр излучения при комнатной температуре содержит серию полос, соответствующих переходам типа ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ с $J = 11/2, 13/2$ и $15/2$. Моделирование излучения

на основном состоянии ${}^6H_{15/2}$ позволило определить величину энергетического барьера $53 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ между двумя уровнями с наибольшей энергией, что соответствует значению $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 60 \text{ К}$. Это наблюдение свидетельствует о том, что заселенность первого возбужденного уровня m_J приводит к перемагничиванию и является первым примером тесной корреляции люминесценции лантанидов и перемагничивания в SMM.

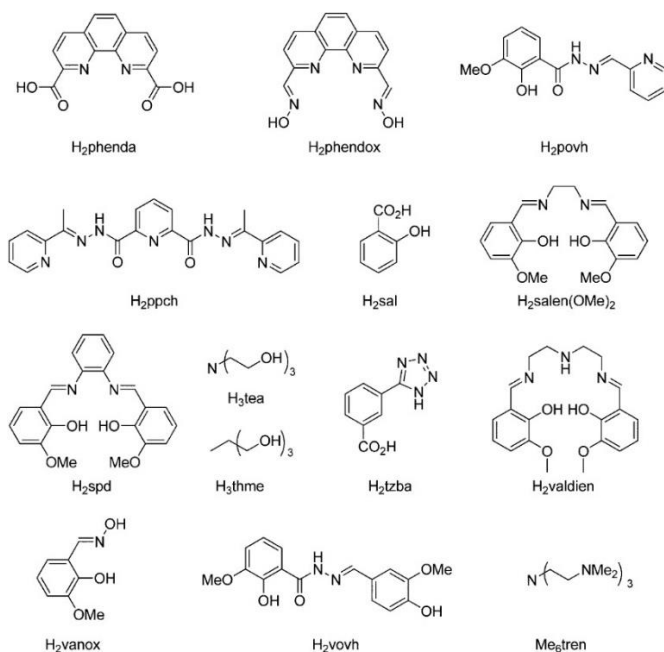


Рис. 22. Лиганды в моноядерных SMM.

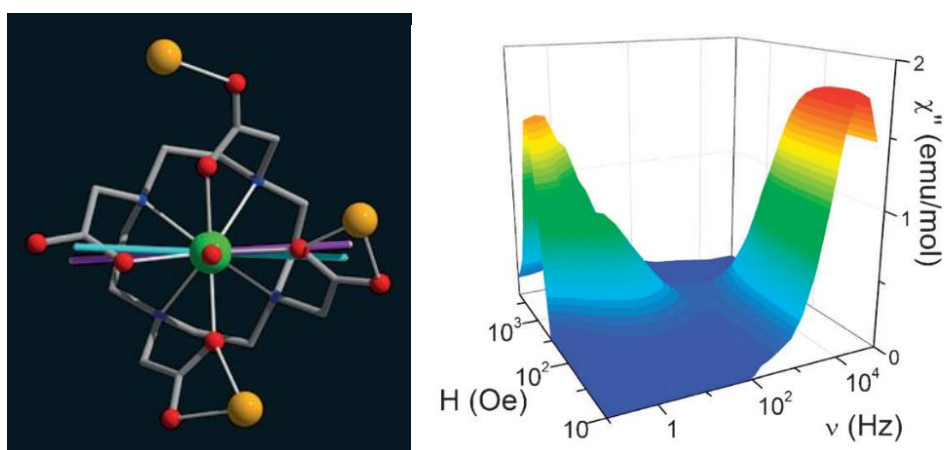


Рис. 23. Молекулярная структура $\text{Na}[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, вдоль молекулярной псевдо-оси S_4 . Зеленый = Dy, синий = N, красный = O, оранжевый = Na. Пурпурная прямая представляет собой легкую ось намагничивания, определенную экспериментально, а бирюзовая - расчетную ось [58]. График $\chi''(\nu)$ при разных значениях напряженности магнитного поля.

Учет не только симметрии поля лиганда, но и возможного потенциала лигандного поля, создаваемого различными типами донорных атомов, оказался эффективной стратегией при разработке Ln-SMM [(sal)Dy(NO₃)(μ-L¹)ZnBr], где (sal)H представляет собой салицилальдегид, а L¹ – основание Шиффа/феноксидный лиганд (Рис. 24) [60]. Данный комплекс содержит диспрозий в окружении {DyO₉}, а исследования динамической магнитной восприимчивости выявили достаточно большой барьер анизотропии ΔE_{eff}/k_B = 332 К, τ₀ = 1.1 · 10⁻⁹ с, в нулевом магнитном поле.

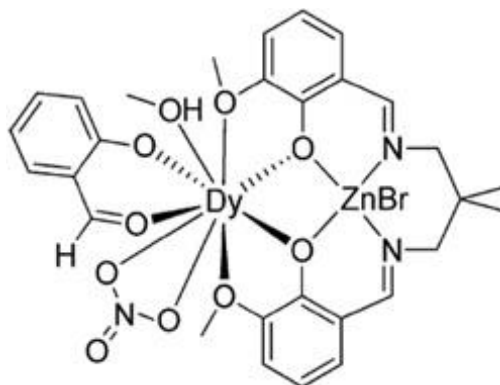


Рис. 24. Схематическое изображение строения соединения [(sal)Dy(NO₃)(μ-L¹)ZnBr].

В разработке соединения [(sal)Dy(NO₃)(μ-L¹)ZnBr] важным положением была величина формального отрицательного заряда на различных типах O-донорных атомах, которые были определены как заряды Малликена с помощью теории функционала плотности (DFT). Расчеты по DFT показали, что отрицательный заряд на атомах кислорода феноксо-групп должен иметь гораздо большую величину, чем на метанольных, метоксильных и нитратных лигандах. Три феноксодонорных атома считаются занимающими аксиальные позиции, что усиливает сжатую природу электронной плотности диспрозия (III) в его основном электронном состоянии и создает относительно большой барьер анизотропии.

Двойное депротонирование тетраметилдобензотетрааза[14]аннулена дает дианионный тетраденатный лиганд [tmtaa]²⁻, который можно рассматривать как аналог лиганда [Pc]²⁻, но с несколько меньшим размером полости и лишь частичной делокализацией электронной плотности π. Важное различие между лигандами [tmtaa]²⁻ и [Pc]²⁻ состоит в симметрии с осью второго порядка [tmtaa]²⁻, что позволяет исследовать влияние снижения молекулярной симметрии на динамику магнитного поведения по сравнению с Ln-SMM с осью симметрии 4-го порядка, таких как [Bu₄N][DyPc₂]. Комплексы [Dy(tmtaa)₂K(DME)₂], [K(DME)(18-crown-6)[Dy(tmtaa)₂] (Рис. 26) и их разбавленные аналоги [Y_{0.95}Dy_{0.05}(tmtaa)₂K(DME)₂], [K(DME)(18-

crown-6][Y_{0.95}Dy_{0.05}(tmtaa)₂] все содержат восьмикоординатный диспрозий в квадратно-призматическом окружении [40].

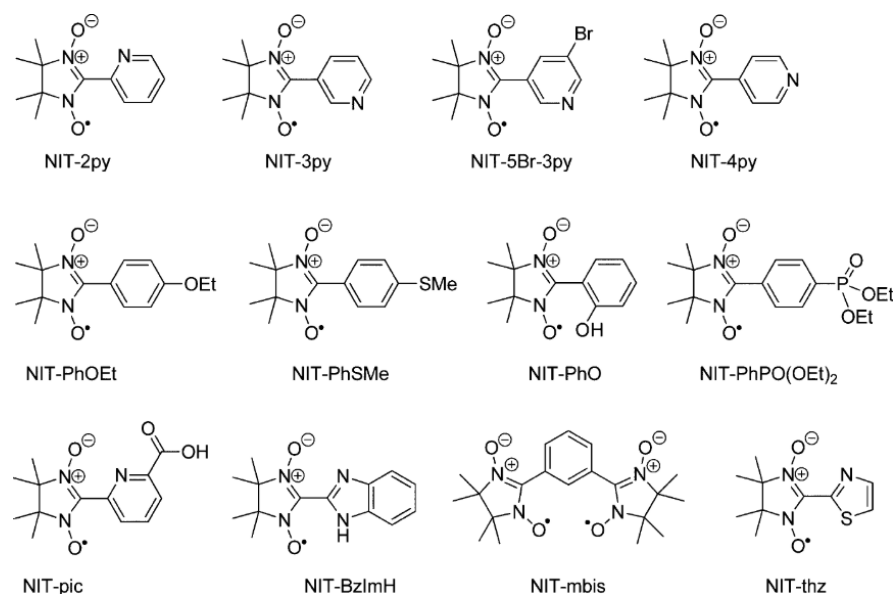


Рис. 25. Нитронил-нитроксидные лиганды, использованные в Ln-SMM.

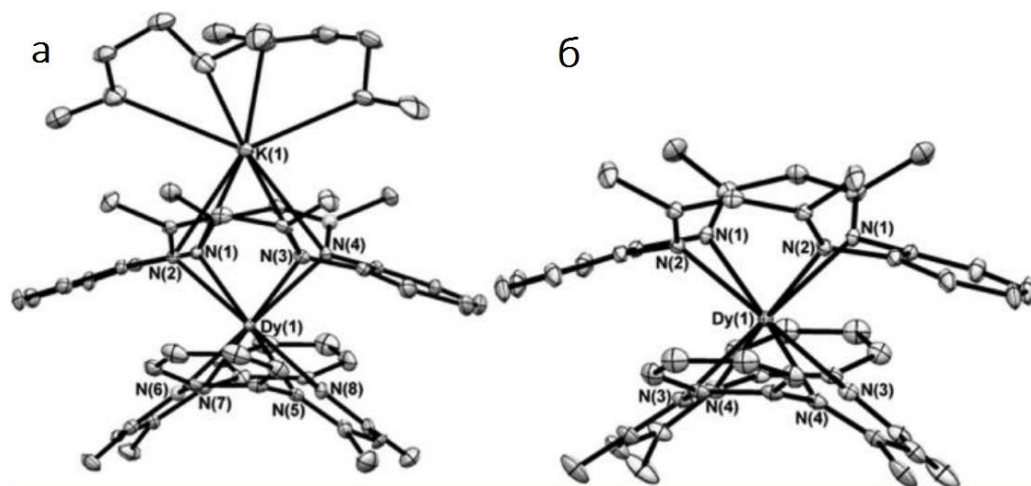


Рис. 26. Молекулярная структура соединения [Dy(tmtaa)₂K(DME)₂] (а) и [K(DME)(18-crown-6)[Dy(tmtaa)₂] (б) [40].

Спектры ЭПР в X-диапазоне порошков комплексов с tmtaa при 5 К показали наличие значительной магнитной анизотропии с легкой осью намагничивания (Ising-like), как показано на примере [K(DME)(18-crown-6)[Dy(tmtaa)₂] с параметрами $g_{\perp} = 1,25$ и $g_{\parallel} = 15,15$ ($g_{\perp} = 1,26$ и $g_{\parallel} = 15,45$ для диамагнитноразбавленного аналога). Исследования динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ всех четырех комплексов tmtaa выявили частотную зависимость при

низких температурах в небольшом поле $H_{DC} = 100$ Э, а также из экспериментов для диамагнитно разбавленных комплексов были определены барьеры анизотропии 29 К ($\tau_0 = 7 \cdot 10^{-8}$ с) и 34.6 К ($\tau_0 = 5.8 \cdot 10^{-8}$ с), соответственно, что немного меньше значений, определенных для $[Bu_4N][DyPc_2]$ различных модификаций в нулевом поле. При очень низких температурах в молекулах $[Y_{0.95}Dy_{0.05}(tmtaa)_2K(DME)_2]$ и $[K(DME)(18-crown-6)[Y_{0.95}Dy_{0.05}(tmtaa)_2]$ также присутствует второй релаксационный процесс, который уменьшает эффективный энергетический барьер.

Тригонально-призматический комплекс $[Dy(H_2BPzMe_2)_3]$, где $H_2BPzMe_2 =$ дигидробис(диметилпиразолил)борат (Рис. 27), не проявляет признаков медленной магнитной релаксации на частотных зависимостях динамической восприимчивости ни при каких условиях в чистом виде, но демонстрирует поведение SMM в нулевом поле при разбавлении в виде $[Dy_aY_b(H_2BPzMe_2)_3]$ ($a=1, b=65; a=1, b=130$) [63]. Исследования восприимчивости в переменном поле разбавленных комплексов выявили наличие двух релаксационных процессов, разрешение которых улучшалось с увеличением разбавления. Кроме того, увеличение уровня разбавления до 1:130 приводило к увеличению барьера анизотропии и уменьшению τ_0 в нулевом приложенном поле; следовательно, релаксация в $[DyY_{130}(H_2BPzMe_2)_3]$ характеризуется $\Delta E_{eff}/k_B = 23$ К и $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ с.

Комплексный катион $[Dy(L^2H_3)_2]^+$, в котором лиганд L^2H_3 (2,2'-{[(2-аминоэтил)имино]бис[2,1-этандиил-нитроэтилилиден]}бис-2-гидрокси-бензойная кислота) образуется *in situ* посредством конденсации основания Шиффа между 3-формилсалициловой кислотой и трис(2-этиламино)амином, имеет диспрозиевый(III) центр в искаженном квадратно-антипризматическом окружении.

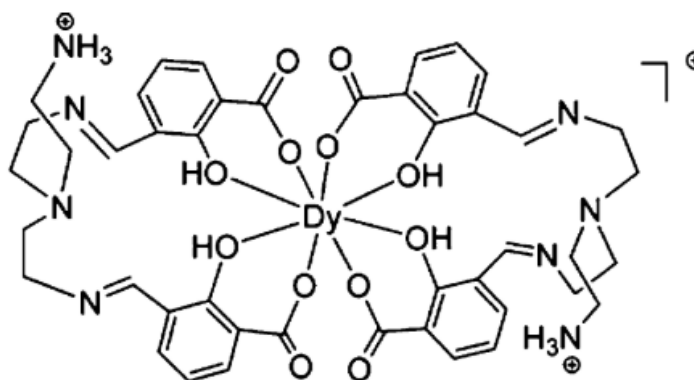


Рис. 27. Схематическое изображение строения соединения $[Dy(L^2H_3)_2]^+$. [64]

Для комплекса $[Dy(L^2H_3)_2]^+$ на зависимостях $\chi''(T)$ обнаружены максимумы для различных значений частот переменного магнитного поля только в постоянном магнитном поле 2000 Э, однако разбавленный аналог $[Dy_{0.195}Y_{0.805}(L^2H_3)_2]^+$ показывает такой сигнал в поле всего 200 Э с

параметрами $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 60.5$ К и $\tau_0 = 4.4 \cdot 10^{-11}$ с. Ab initio расчеты, проведенные для $[\text{Dy}(\text{L}^2\text{H}_3)_2]^+$ позволили определить g-тензор основного крамерсова дублета (т.е. основного подуровня m_J) как $g_x = 0.0238$, $g_y = 0.0445$ и $g_z = 18.7688$. Компьютерное моделирование показало, что межмолекулярные дипольные взаимодействия в кристаллах $[\text{Dy}(\text{L}^2\text{H}_3)_2]^+$ (и $[\text{Dy}_{0.195}\text{Y}_{0.805}(\text{L}^2\text{H}_3)_2]^+$), вероятно слишком слабы, чтобы влиять на магнетизм отдельных ионов диспрозия, а разупорядоченность в положениях атомов водорода могут вносить вклад в неопределенности направления оси анизотропии центральных атомов Dy.

В мультидентатном комплексе $[\text{Dy}(\text{hmb})(\text{NO}_3)_2(\text{dmf})]$ с основанием Шиффа и фенолятным лигандом (dmf = диметилформамид, Hhmb = N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-бензогидразид), который содержит девятикоординатный ион Dy(III), свойства SMM в нулевом поле также не наблюдаются. Однако в оптимальном поле $H_{DC} = 1800$ Э проявляется медленная релаксация намагниченности с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 34.6$ К ($\tau_0 = 3.2 \cdot 10^{-6}$ с).

В комплексе $[\text{Dy}(\text{INNO})(\text{Bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ соседние ионы диспрозия соединяются двумя мостиковыми карбоксильными лигандами с противоположных сторон с образованием 1d-полимерной структуры [38]. Анализ полиэдра 8-ми координированного диспрозия выявил координационную геометрию в виде искаженной квадратной антипризмы. Измерения динамической магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Dy}(\text{INNO})(\text{Bza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ не обнаружили отчетливых максимумов на температурной зависимости динамической восприимчивости даже при высоких напряженностях постоянного магнитного поля.

Авторами в работе [77] применен способ улучшения магнитных свойств Dy путем введения диамагнитных ионов в матрицу SMM, что может подавлять межмолекулярные взаимодействия, которые обуславливают эффект квантового туннелирования намагниченности. С точки зрения теоретических и экспериментальных исследований координация лиганда N,N'-диметил-N,N'-бис(2-гидрокси-3-формил-5-бромобензил) этилендиамина к Zn должна приводить к высокому электростатическому взаимодействию с Dy. Как следствие, энергетический зазор между уровнями кристаллического поля ионов Dy^{3+} увеличивается, что приводит к повышению ΔE_{eff} . Были синтезированы комплексы $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OBz})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-diCl})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для Dy^{3+} в данных комплексах КЧ = 9, а полиэдр - шапочная квадратная антипризма, координационная сфера цинка ZnN_2O_3 , полиэдр - квадратная пирамида. Комплексы демонстрировали наличие медленной магнитной релаксации намагниченности в оптимальном поле 1000 Э. Энергетическим барьером $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ для комплекса $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OBz})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ составил 62 К. Для комплекса $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ было обнаружено два максимума на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости - при низких (LF) и при высоких (HF)

частотах, что авторы объясняют либо возникновением прямого процесса релаксации, либо межмолекулярными взаимодействиями. Энергетические барьеры для данного комплекса составляют 32 К (LF) и 45 К (HF). Для комплекса $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-dicl})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ энергетический барьер составил 15 К.

В работе [78] было исследовано 1D-полимерное соединение $\{[\text{DyZn}_2(\text{L}^a)_2(\text{POC})](\text{OH})(\text{ClO}_4)\}_n \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$, которое образовано зигзагообразным цепным катионом $[\text{DyZn}_2(\text{L}^a)_2(\text{POC})]_n^{2n+}$ и изолированными гидроксидными и перхлоратными анионами. Атомы цинка имеют классическое квадратно-пирамидальное окружение, и КЧ = 5. Диспрозий является 8-координатным, а координационный полиэдр представляет собой двухшапочную тригональную призму с достаточно сильным искажением. Соединение проявляет медленную магнитную релаксацию в нулевом поле и магнитный гистерезис до 3.8 К. Энергетический барьер составляет 235 К, что является одним из самых высоких значений для координационных полимеров.

Соединение из серии 3D металло-органических каркасов $[\text{Dy}(\text{HL})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой полимерную цепочку Ln-COO с чередующимися четырьмя или двумя карбоксилатными мостиками, соединенными между собой органическим лигандом $\text{H}_3\text{L} = 5\text{-}(3',5'\text{-дикарбоксилфенил})\text{никотиновая кислота}$. [79] Соединение содержит микропоры, координированные молекулы воды и некоординированные карбоксильные группы. Исследование магнитного поведения показало, что карбоксилатные мостики обуславливают межцепочечное ферромагнитное взаимодействие в Dy-MOF. Кроме того, Dy-MOF также демонстрирует медленную магнитную релаксацию в нулевом постоянном поле.

Соединение $[\text{Dy}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ является выдающимся представителем SMM среди карбоксилатных комплексов лантанидов [80]. В этой серии соединений были получены мономерные и полимерные структуры. Соединение с диспрозием обладает энергетическим барьером в 100 К и 118 К в отсутствие магнитного поля, и 128 К / 143 К при 2000 Э для LF и HF сигнала соответственно. Авторы объясняют возникновение двух максимумов на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости разупорядочением атомов водорода у координированных молекул воды.

Соединения $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-OAc})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\mu\text{-9-An})\text{Dy}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [81] являются представителем 3d-4f гетерометаллических SMM с карбоксилатными мостиковыми лигандами. Данный комплекс совмещает в себе магнитные и люминесцентные свойства. Ионы диспрозия 9-координатные и его координационные полиэдры авторы не смогли определить однозначно, так как они представляют собой среднее между маффинном, шапочной квадратной антипризмой и трехшапочной тригональной призмой.

β -Дикетонатные монометаллические Ln-SMM. Были проведены измерения динамической магнитной восприимчивости нескольких восьмикоординатных искаженных квадратично-антипризматических β -дикетонатных (ацетилацетонатных) комплексов типа $[\text{Ln}(\beta\text{-дикетонат})_3(\text{L})_n]$. Такие комплексы можно получить с широким спектром дикетонатов и с различными незаряженными лигандами L, при этом лиганды L могут быть моно- или бидентатными ($n = 2$ или 1 , соответственно) (Рис. 28, 29).

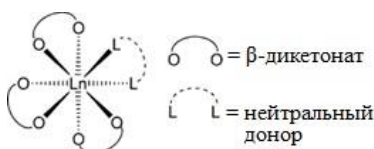


Рис. 28. Обобщенная квадратно-антипризматическая структура комплексов $[\text{Ln}(\beta\text{-дикетонат})_3(\text{L})_n]$.

Температурная зависимость мнимой компоненты динамической восприимчивости неразбавленного поликристаллического $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (acac = ацетилацетонат) имеет максимумы при частотах выше $\nu = 31.6$ Гц, а значение энергетического барьера составляет $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 66$ К с $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-7}$ с [66]. Разбавление комплекса диамагнитным ионом с соотношением Dy: Y 1:20 немного уменьшает эффективный барьер до $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 64$ К, хотя максимумы на $\chi''(T)$ наблюдаются при частотах выше $\nu = 1$ Гц. Дальнейшее разбавление соединения иттрием до 1:50 увеличивало барьер анизотропии до $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 67$ К, а при 2 К у обоих разбавленных образцов наблюдались петли гистерезиса. Замещение молекул воды в $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ бидентатным 1,10'-фенантролином образует $[\text{Dy}(\text{acac})_3(1,10'\text{-phen})]$, который демонстрирует свойства SMM в нулевом поле с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 64$ К [67].

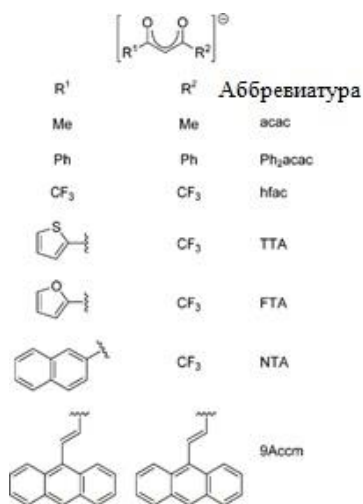


Рис. 29. β -дикетонатные лиганды, используемые в Ln-SMM.

Небольшие различия в молекулярных структурах $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(2,2'\text{-bpy})]$ и $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(1,10\text{-phen})]$, где ТТА = 1-(2-тиофенил)-3-трифторметилацетилацетонат и bpy = бипиридил, приводят к различию свойств SMM [68]. Оба соединения имеют максимумы на $\chi''(\text{T})$ при частотах выше 300 Гц, в нулевом поле они имеют эффективные барьеры 57.6 К ($\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-7}$ с) и 85 К ($\tau_0 = 3.8 \cdot 10^{-7}$ с) соответственно; то есть, эффективное значение барьера перемагничивания у комплекса с фенантролином почти на 50% больше, чем у комплекса с бипиридином. Эксперименты с разбавлением изоструктурными комплексами иттрия ($\text{Dy}:\text{Y} = 0.05:0.95$), значительно увеличили барьеры анизотропии до 96.5 и 108 К, для комплекса с бипиридином и фенантролином, соответственно, с открытыми петлями гистерезиса $M(H)$ при 1.9 К в обоих случаях. Эти наблюдения предполагают, что дипольные взаимодействия между ближайшими соседями в $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(2,2'\text{-bpy})]$ и его фенантролиновым аналогом значительны. Большие значения ΔE_{eff} , определенные для $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(1,10\text{-phen})]$, были интерпретированы с точки зрения большего отклонения от идеальной квадратной антипризматической геометрии для $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(2,2'\text{-bpy})]$ ($\phi = 39.7^\circ$) по сравнению с $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(1,10\text{-phen})]$ ($\phi = 42.1^\circ$). Замена бидентатного N-донорного лиганда в данных комплексах с bpy и phen на 4,5-пинен-бипиридил (PBP) (Рис. 30) дает $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(4,5\text{-PBP})]$, который не имеет максимумов на кривой $\chi''(\text{T})$ в нулевом поле, но приложение поля напряженностью 2000 Э позволило определить барьер $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 41$ К [69]. Анализ лигандного поля комплексов $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(2,2'\text{-bpy})]$ и $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(1,10\text{-phen})]$ показал, что в основном электронном состоянии диспрозия ^6H нижний крамерсовый дублет имеет $m_J = \pm 13/2$, а первый возбужденный дублет имеет $m_J = \pm 11/2$. Расчетные энергетические зазоры между основным и первым возбужденным подуровнями в $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(2,2'\text{-bpy})]$ и $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(1,10\text{-phen})]$ составляют 27.8, 20.1 и 29.3 cm^{-1} соответственно: эти значения соответствуют значениям ΔE_{eff} , оцененным из измерений динамической восприимчивости, и, следовательно, подразумевают термическую релаксацию.

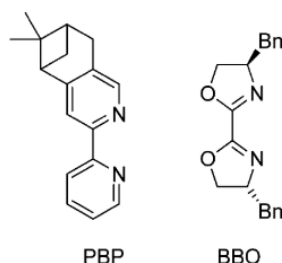


Рис. 30. Структура лигандов 4,5-PBP и BBO.

Квадратно-антипризматический комплекс $[\text{Dy}(\text{FTA})_3(\text{BBO})]$, с ФТА = 1-(2-фуранил)-3-трифторметилацетилацетонат и BBO = S,S-бис(4-бензил-2-оксазолин) (Рис. 30), является бифункциональным материалом, демонстрирующим ферроэлектрические свойства и поведение

SMM в нулевом поле [70]. Обработка данных динамической магнитной восприимчивости дала значения энергетического барьера $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 54.4$ К с $\tau_0 = 8.7 \cdot 10^{-6}$ с. Хиральность комплекса $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(4,5\text{-PBP})]$ обусловлена оксазолиновым лигандом, и, хотя это свойство не приводит к улучшению барьера анизотропии по сравнению, например, с $[\text{Dy}(\text{асас})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Dy}(\text{TТА})_3(\text{bpy}/\text{phen})]$, ферроэлектрический гистерезис является прямым следствием полярности симметрии C_3 . Хиральный комплекс $[\text{Dy}(\text{Ph}_2\text{асас})_3(\text{R-L}_3)]$, где $\text{R-L}_3 = \text{R-2,5-бис}(4,5\text{-пинен-2-пиридил})\text{пирозин}$, также является SMM с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 47.5$ К ($\tau_0 = 1.37 \cdot 10^{-7}$ с); однако неполярная пространственная группа исключает какие-либо ферроэлектрические свойства [71]. Двухшапочный тригонально-призматический комплекс $[\text{Dy}(\text{NTA})_3(\text{S,S-Ph}_2\text{en})]$, где $\text{NTA} = 1\text{-(2-нафтил)-3-трифторметил}$ и $\text{S,S-Ph}_2\text{en} = 1\text{S,2S-дифенилтилендиамин}$, получают в этаноле, и его искаженный додекаэдрический изомер образуется при использовании ацетона в качестве растворителя [72]. В приложенном поле $H_{\text{DC}} = 2000$ Э для комплекса из этанола наблюдается медленная магнитная релаксация с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 30$ К, и, хотя соединение $[\text{Dy}(\text{NTA})_3(\text{S,S-Ph}_2\text{en})]$ не является SMM в строгом смысле, изменение геометрии координационного окружения приводит к появлению релаксационных свойств (по крайней мере, в приложенном поле).

Биметаллический комплекс $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^4)]$ ($\text{hfac} =$ гексафторацетилацетонат, $\text{L}^4 = 4,4', 7,7'\text{-тетра-трет-бутил-2,2'-би-1,3-бензодитиол-5,5', 6,6'-тетрон}$) содержит девятикоординатные ионы диспрозия в D_{3h} -симметричных координационных средах (Рис. 31). [73]. Хотя в этом комплексе содержится два иона диспрозия, их внутримолекулярное расстояние составляет почти 17.5 \AA , что означает, что данный комплекс можно рассматривать с точки зрения моноядерных. Межмолекулярное расстояние $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$ примерно 5.96 \AA , что означает, что $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^4)]$ можно рассматривать как псевдодимер; однако значительных межмолекулярных взаимодействий (через водородные связи) обнаружено не было. В родственном стерически более массивном комплексе $[\text{Dy}_2(\text{TТА})_6(\text{L}^4)]$ восьмикоординатные ионы диспрозия имеют двухшапочную тригонально-призматическую геометрию с симметрией C_{2v} , а межмолекулярное расстояние $\text{Dy} \cdots \text{Dy}$ намного больше и составляет 11.08 \AA . Отсутствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий между ионами диспрозия в $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^4)]$ и $[\text{Dy}_2(\text{TТА})_6(\text{L}^4)]$ предполагает, что симметрия локальных координационных окружений является причиной того, что $[\text{Dy}_2(\text{TТА})_6(\text{L}^4)]$ не является SMM, а $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^4)]$ является SMM с эффективным барьером в нулевом поле $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 16$ К ($\tau_0 = 2.4 \cdot 10^{-6}$ с).

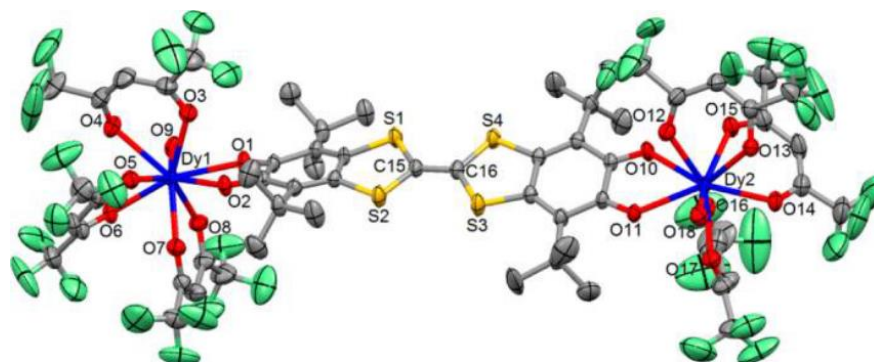


Рис. 31. Молекулярная структура $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^4)]$ [73]

Антрацен-замещенный восьмикоординированный комплекс диспрозия $[\text{Dy}(\text{9Acsm})_2(\text{NO}_3)(\text{dmf})_2]$, был разработан с целью исследования свойств SMM, а также наличия флуоресцентных свойств и возможности нанесения на графитовые поверхности с помощью π - π стэкинг-взаимодействия [74]. В приложенном поле 1000 Э частотные и температурные зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости были зарегистрированы при температурах ниже 10 К, с максимумами до 6 К, а барьер анизотропии составил $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 23$ К ($\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-6}$ с). Комплекс $[\text{Dy}(\text{9Acsm})_2(\text{NO}_3)(\text{dmf})_2]$ также демонстрировал люминесценцию с широкой эмиссией с центром 577 нм. Кроме того, с помощью атомно-силовой микроскопии было обнаружено, что данный комплекс может быть нанесен на высокоориентированных поверхностях пиролитического графита в результате нанесения покрытий методом spin-coating.

Исследования соединений лантанидов, содержащих радикальные нитронилнитроксидные (NIT) лиганды (Рис. 25), является установившимся направлением в молекулярном магнетизме [85], но такие соединения были разработаны относительно недавно. Для двухшапочного тригонально-призматического комплекса $[\text{Dy}(\text{tfa})_3(\text{NIT-2py})]$ (NIT-2py=2-(2'-пиридил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид) [75] было обнаружено поведение, характерное для молекулярных магнетиков в нулевом поле, и определен энергетический барьер $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 21$ К ($\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-8}$ с). С этим комплексом тесно связаны комплексы $[\text{Ln}(\text{tfa})(\text{NIT-BzImH})]$, где NIT-BzImH = 2-(2'-бензимидазолил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолил-1-оксил-3-оксид (Ln = Tb, Dy) [76]. На температурных зависимостях $\chi''(T)$ $[\text{Tb}(\text{tfa})(\text{NIT-BzImH})]$ имеются максимумы при температуре ниже 4 К, и окончательный расчет с учетом закона Аррениуса дает $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 14$ К ($\tau_0 = 4.6 \cdot 10^{-7}$ с); для $[\text{Dy}(\text{tfa})(\text{NIT-BzImH})]$ не наблюдаются максимумы на $\chi''(T)$, но был оценен эффективный барьер по подходу Бартолома [86] $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 4.5$ К ($\tau_0 = 3.6 \cdot 10^{-7}$ с), используя линейную аппроксимацию по формуле (3).

$$\ln\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) = \ln(\omega\tau_0 + \frac{\Delta E_{\text{eff}}}{k_B T}), \quad (6)$$

Координационный полимер $[Cs\{Dy(Ph_2acac)_4\}]_n$ содержит катионы диспрозия, которые имеет идеальное D_{4d} -симметричное окружение в результате комплексообразования с четырьмя лигандами $[Ph_2acac]^{2-}$ [37]. Структурно это соединение является координационным полимером, а чередование ионов цезия и диспрозия позволяет приближенно рассматривать магнитное поведение с точки зрения одноионной системы. Хотя кривые $\chi''(T)$ при разных частотах имелись в нулевом поле, на них не наблюдалось максимумов. Однако измерения на микро-СКВИДе показывают магнитный гистерезис при температурах ниже 0.5 К, а отсутствие ступенек QTM в нулевом поле подразумевает наличие слабых свойств моноцепочечного магнетика (SCM).

Металлоценовые SMM на основе комплексов Dy^{3+}

Монометаллические комплексы, представляющие собой металл, координированный циклическими лигандами, стали важной ступенью в развитии молекулярных магнетиков, предложив совершенно новый подход к дизайну и изучению строения этих соединений.

Серия моноионных металлоорганических комплексов $[(\eta^5-Cp^*)Ln(\eta^8-COT)]$, где $Ln = Tb, Dy, Ho, Er$ и Tm , содержат ионы лантанида (III) в комплексе с атомами углерода с относительно низкой плотностью заряда [61]. О синтезе и структуре этих комплексов ранее сообщалось в работах Шумана и Эванса [87,88]. Из кристаллических структур соединений видно наличие двух конформаций для каждого комплекса, шахматного и затменного, каждая из которых определяется различными положениями атомов внутри плоских колец $[C_8H_8]^{2-}$.

Небольшой изгиб каждой структуры у иона лантанида приводит к тому, что комплексы имеют точечную симметрию C_s , причем зеркальная плоскость совпадает с центроидами двух лигандов и иона лантанида (Рис. 32). Комплексы $[(\eta^5-Cp^*)Ln(\eta^8-COT)]$ с Dy, Ho, Er являются молекулярными магнетиками в нулевом постоянном поле; однако диспрозиевые и гольмиевые варианты имеют максимумы на графиках $\chi''(T)$ только в иттриевой матрице, то есть $[(\eta^5-Cp^*)Ln_{0.05}Y_{0.95}(\eta^8-COT)]$ где $Ln = Dy$ или Ho . Энергетический барьер для Dy -производного составлял $\Delta E_{eff}/k_B = 26$ К (36 К в поле 100 Э). Была проделана попытка понять различие свойств SMM этих соединений путем определения структуры уровней m_J для каждого иона Ln^{3+} в идеализированном окружении $C_{\infty v}$, то есть путем пренебрежения изгибом молекулярной структуры, и рассмотрения лигандов как испытывающих кольцевое разупорядочение. Комплексы $[(\eta^5-Cp^*)Ln(\eta^8-COT)]$ с Dy, Ho, Er имели бистабильное основное и первое возбужденное состояния, и в случае диспрозия энергетический зазор между ними составлял 34.9 К, что совпадает со значением, полученным по закону Аррениуса, из чего следует, что релаксацию проходит по механизму Орбаха через первое возбужденное состояние.

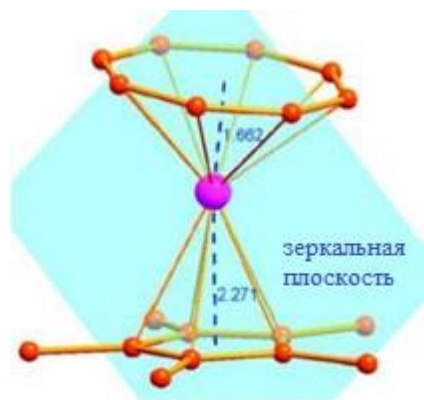


Рис. 32. Молекулярная структура $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ln}(\eta^8\text{-COT})]$ [89].

Молекулярный магнетик $[\text{Dy}(\eta^8\text{-COT}'')(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^2\text{-COT}'')\text{Li}(\text{dme})(\text{thf})]$, где $\text{COT}'' = 1,4$ -бис(триметилсилил)циклооктатетраен, имеет несколько механизмов релаксации, которые можно наблюдать при приложенных постоянных магнитных полях различной напряженности [62]. В нулевом поле была охарактеризована термически активированная релаксация с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 18$ К ($\tau_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ с), а при температурах ниже 3.75 К преобладало квантовое туннелирование. В приложенных полях, превышающих 100 Э, проявляется второй термически активированный процесс, и при 200 Э первый процесс Орбаха имеет $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 30$ К ($\tau_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ с), а второй $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 43$ К ($\tau_0 = 3 \cdot 10^{-7}$ с). В оптимальном поле $H_{\text{DC}} = 600$ Ое предположительно имеет место одиночная релаксация с $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 43$ К ($\tau_0 = 3 \cdot 10^{-7}$ с).

Рекордными значениями эффективного энергетического барьера обладают комплексы диспрозия, $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1839(1) К) $\text{Cp}^{\text{III}} = 1,2,4$ -трис(трет-бутил)циклопентадиенид [26] (Рис. 33). Данный комплекс образован ионом металла, который координирован циклопентадиеном с верхней и нижней стороны, образуя сэндвичевую геометрию лигандного окружения, более предпочтительную для свойств SMM. Исследование магнитного поведения данного комплекса показало наличие медленной магнитной релаксации в нулевом поле. Обработка зависимостей Аргона $\chi''(\chi')$ обобщенной моделью Дебая позволила получить параметр α , близкий к нулю, что говорит об узком распределении времен релаксации в системе. Действительно, зависимость времен релаксации от обратной температуры являлась линейной, и ее можно было аппроксимировать, используя только закон Аррениуса.

Комплекс с катионной частицей состава $[(\text{Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$ ($\text{Cp}^{\text{iPr5}} =$ пентаизопропилциклопентадиенил, $\text{Cp}^* =$ пентаметилциклопентадиенил) был получен как продолжение работ по металлоценам с циклопентадиенильным кольцом и металлоценом диспрозия [13]. Полученный в результате комплекс $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ имел эффективный барьер перемагничивания 2219 К (1541 cm^{-1}) и таким образом, это значение

превысило значение предшественника на 20%. Авторы также оценили вклад рамановского процесса и квантового туннелирования намагниченности. Были исследованы петли полевой зависимости намагниченности при температурах 2-85 К со скоростью развертки магнитного поля 200 Э/с. В результате была оценена температура блокировки комплекса в 80 К при скорости 25 Э/с с коэрцитивной силой 63 Э. Это значение также совпадало с точкой бифуркации на кривых ZFC-FC. Наличие таких характеристики молекулярных магнитов, согласно авторам, происходит благодаря сильному аксиальному кристаллическому полю и отсутствием экваториального поля. Ось магнитной анизотропии дублета основного состояния Dy-5* направлена в сторону центроидов двух циклопентаденильных лигандов, а ось следующих 6 крамерсовых дублетов почти параллельны ей. Начиная с 6-го дублета происходит смешивание уровней в результате влияния асимметрии координационного окружения на кристаллическое поле, а квантовое туннелирование между уровнями возможно на 5-м дублете.

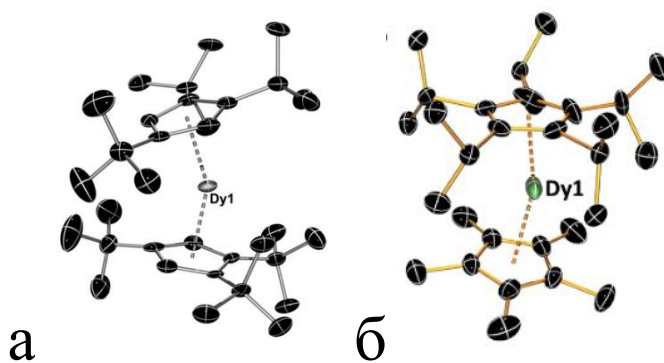


Рис. 33. Кристаллическая структура катиона $[(Cp^{III})_2Dy]^+$ (а) и $[(Cp^{IPr5})_2Dy(Cp^*)]^+$.

Соединения, такие как обсужденные выше, хоть и являются рекордсменами с наивысшим энергетическим барьером, являются неустойчивыми на воздухе, что затрудняет функционализацию на поверхностях и применение в устройствах без поддержания соответствующей инертной атмосферы.

В работе [90] показана возможность переключения молекулярного магнетика на основе комплексов диспрозия и эрбия $Ln(fc[NSi(t-Bu)Me_2]_2)_2$ ($Ln = Dy, Er$) ($fc = Fe(C_5H_5)_2$) (Рис. 34). Исходное соединение без приложенного магнитного поля при окислении железа $\frac{1}{2}$ эквивалентом йода переводится из состояния «ВКЛ», в котором наблюдается медленная магнитная релаксация, в состояние «ВЫКЛ», в котором не наблюдается релаксация (Рис. 35). В магнитном поле такое окисление переводит соединение из состояния с более медленной релаксацией (состояния «медленный») в состояние с более быстрой релаксацией (состояния «быстрый»). Соединение при аналогичном окислении с приложенным магнитным полем будет переходить из состояния (ВКЛ) в состояние (ВЫКЛ) (Рис. 36).

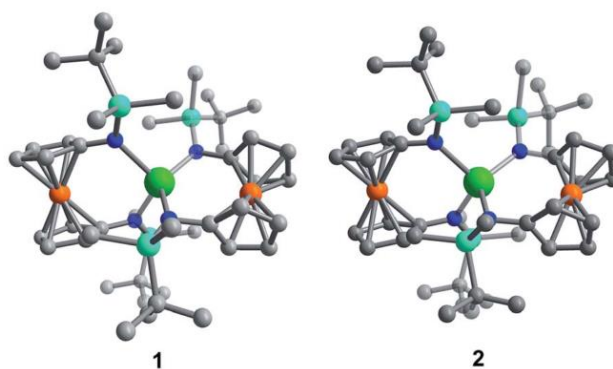


Рис. 34. Молекулярная структура $\text{Ln}(\text{fc}[\text{NSi}(\text{t-Bu})\text{Me}_2]_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$). Зеленый – Ln, оранжевый – Fe, голубой – Si, синий – N, серый – C. Атомы водорода опущены для ясности.

[90]

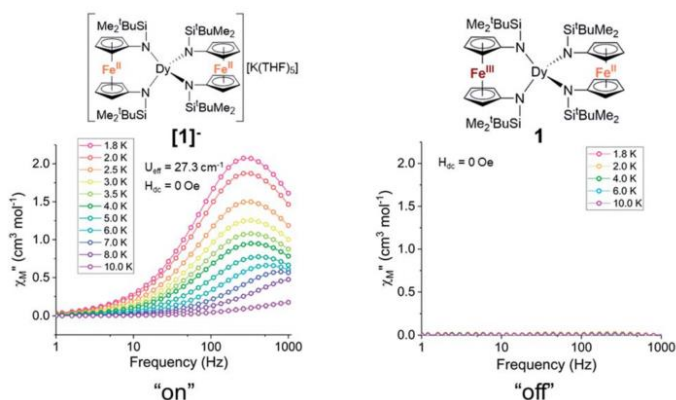


Рис. 35. Частотные зависимости мнимой части (χ'') магнитной восприимчивости при окислении соединения $\text{Dy} 1^-$ без магнитного поля [90].

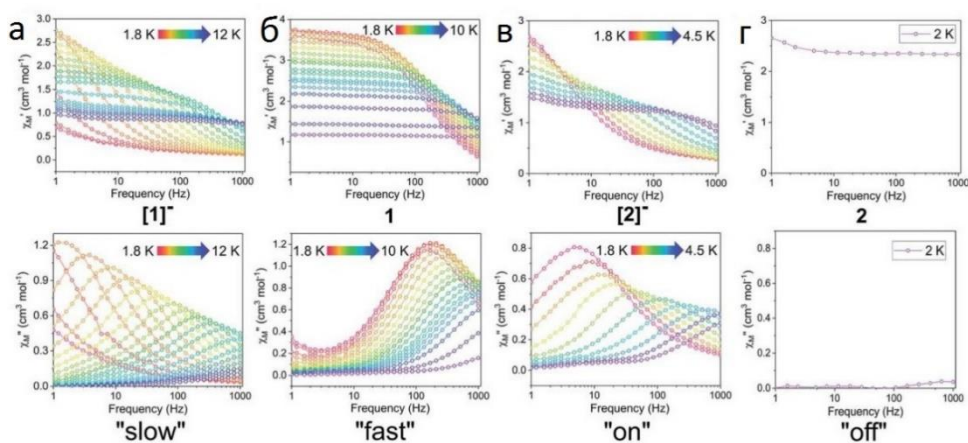


Рис. 36. Частотные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') частей магнитной восприимчивости при окислении соединений $\text{Dy} 1^-$ (а, б) и $\text{Er} 2^-$ (в, г) в приложенном магнитном поле [90].

Появление такого класса соединений означает, что такие материалы как молекулярные магнетики могут применяться и в более простых видах обработки информации путем изменения медленной магнитной релаксации при определенных химических превращениях различного рода.

2.4.2 Молекулярные магнетики на основе комплексов Yb^{3+}

Исследования новых комплексов иттербия(III) в качестве перспективных материалов для применения в молекулярном магнетизме постепенно развиваются, хотя и заметно отстают от комплексов диспрозия. Согласно [33], для проявления комплексами на основе Yb^{3+} свойств SMM предпочтительно экваториальное координационное окружение (с поправкой на возможность получения – окружение, содержащее условно-экваториальные плоскости).

Результаты обзора известных в настоящее время моноядерных SMM на основе Yb^{3+} (Таблица 3) свидетельствуют о крайне слабой разработке этой группы SMM по сравнению с моноядерными SMM на основе Dy^{3+} и даже Tb^{3+} . Кроме того, видно, что соответствующие исследования носят фрагментарный характер, т.е практически всегда изучается один комплекс Yb в составе изоморфной серии на основе нескольких лантанидов.

Один из первых молекулярных магнетиков на основе Yb , проявляющий медленную магнитную релаксацию во внешнем магнитном поле, изучен в работе [91]. Структура биядерного комплекса - $[\text{Yb}_2\text{L}_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (L – лиганд саленового типа, см. Рис. 37). Два иона иттербия находятся в разных координационных окружениях: 8-координационном с геометрией искаженной квадратной антипризмы и 7-координационном (искаженная шапочная тригональная призма (Рис. 37).

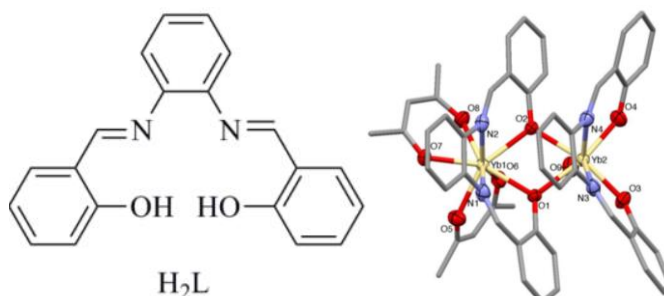


Рис. 37. Схематичное представление лиганда саленового типа N,N' -бис(салицилиден)-о-фенилендиамин (H_2L) (слева). Справа: молекулярная структура $[\text{Yb}_2\text{L}_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Цветовые обозначения - Yb (желтый), O (красный), N (синий), C (серый). Атомы водорода не показаны.

Проведенные исследования динамической магнитной восприимчивости показали наличие медленной магнитной релаксации в оптимальном поле 1600 Э. Аппроксимация полученных зависимостей законом Аррениуса позволила определить энергетический барьер $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 24.5$ К и предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 6.8 \cdot 10^{-7}$ с.

Авторы [92] изучили октаэдрический комплекс $[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_3L = трис(((2-гидрокси-3-метоксибензил)амино)этил)-амин) (Рис. 38) Комплекс действительно демонстрирует температурную и частотно-зависимую динамическую восприимчивость в приложенном поле 400 Э и эффективный энергетический барьер оценивается как $\Delta E_{\text{eff}} = 3.5 \text{ см}^{-1}$ (5 К) и $\tau_0 = 2.0 \cdot 10^{-5}$ с. Ион Yb^{3+} в данном соединении координирован 6 атомами кислорода от феноксильных групп лигандов, полиэдр – тригонально искаженный октаэдр. Близлежащие катионы $[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})_2]^{3+}$ находятся на расстоянии 12.8 Å друг от друга, что является достаточно большой величиной и межмолекулярные взаимодействия между Yb^{3+} можно не принимать во внимание. Авторы предполагают, что релаксационные процессы в комплексе ограничены прямым и рамановским механизмами, исключая орбаховский, что может объяснять малую величину барьера.

Таблица 3. Известные моноядерные SMM на основе Yb^{3+} .

Комплекс	К.Ч.(Yb) / Полиэдр	$\Delta E_{\text{eff}}/k_B$, К / H_{dc} , Oe	Ссылк а.
$(\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H})[\text{Yb}(\text{hmpa})_4][\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ [a]	6 / октаэдр	31 / 1000	[93]
$[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L})_2]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		7 / 400	[92]
$\{[\text{Yb}(\text{3-pyr})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]\}_n$ [a]		45 / 1000	[94]
$[\text{YbFc}_3(\text{THF})_2\text{Li}_2]^-$ [a]	6 / тригональная призма	9 [B]/2000	[95]
$[\text{Yb}(\text{trensal})]$	7 / шапочный октаэдр	54.7 [B]/ 2000	[96]
$[\text{Yb}(\text{H}_3\text{L}^{1,1,4})] \cdot 2\text{MeOH}$	7 / пентагональная бипирамида	20.9 / 1600	[97]
$[\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{DAD})(\text{THF})] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	3+5 / полу-сэндвич	20 / 1500	[96]
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	8 / двушапочная тригональная призма	50 / 2500	[43]
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		22 / 1000	
$[\text{Yb}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7)		55 / 2000	Настоящая работа
$[\text{Yb}(\text{NAS})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NAS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [7]		45 / 1000	
$\{[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	8 / квадратная антипризма	63 / 5000	[32]
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{NCS})_3] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$		47 / 1000	[43]
$[\text{Hbpy}][\text{Yb}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$		44 / 1000	
$[\text{Hphen}][\text{Yb}(\text{phen})_2(\text{NCS})_4]$		37 / 1000	
$[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{Q})] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$		6 / 1000	[98]
$(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Yb}(\text{3-NO}_2\text{-salen})_2] \cdot x\text{Solv}$	8 / квадратная антипризма ↔ тригональный додекаэдр	7.5 / 1500	[99]
$[\text{Yb}(\text{QR1})(\text{tta})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	8 / тригональный додекаэдр	16.1 / 1000	[100]
$\{[\text{Yb}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [a]		37 / 1000	[101]
$[\text{Yb}(\text{depma})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		28.9 / 750	[102]

Продолжение таблицы 3			
[Yb(mimph) ₂ (OTf) ₂](OTf)		11.7 / 0.1T	[103]
[Yb ₂ (DAPBH) ₂ (DPP) ₃ (CH ₃ OH)](NO ₃)(ClO ₄) ₂ ·3CH ₃ OH ^[α]	9 / маффин; 8 / тригональный додекаэдр ^[δ]	7 / 2000	[104]
[Yb(H ₂ O) ₃ (18-crown-6)](ClO ₄) ₃	9 / маффин	5.9 / 500	[105]
[Yb ₂ (FBz) ₆ (terpy) ₂]·2HFBz·2H ₂ O ^[α]	9/ Шапочная квадратная антипризма↔ Маффин	25/1000	[106]
{Na[Yb(DOTA)(H ₂ O)]·4H ₂ O} _n ^[α]	9 / шапочная	35 / 1000	[107]
[Yb(tp) ₃]·CH ₃ OH	квадратная	11.7 / 1000	[108]
[Yb(tp) ₂ (tmh)(CH ₃ OH)]·nH ₂ O·mCH ₃ OH	антипризма	29.7 / 1000	
[Yb(tp) ₂ (tta)(CH ₃ OH)]·CH ₃ OH		30.3 / 1000	
[Yb(mimph)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]		17.8 / 0.1T	[103]
[N(C ₂ H ₅) ₄] ₃ [Yb(dipic) ₃]·nH ₂ O	9 / трехшапочная тригональная призма ^[ε]	187 ^[β,γ] / 1000	[97]

hmpa = гексаметилфосфорамид, H₃L = трис(((2-гидрокси-3-метоксибензил)амино)этил)-амин; 3-pyr = 3-пиридон, Fc = ферроцен, trenal = полностью депротонированный 2,2,2'-трис(салицилиденимино)триэтиламин, H₃L^{1,1,4} = 1-(2'-гидроксибензил)-2,2-диметил-3-[3',6'-диаза-3'-(2"-гидроксибензил)-7'-(2"-гидроксифенил) гептил]-1,3-имидазолин Cr* = пентаметилциклопентадиен, DAD = 2,6-Ме₂C₆H₃N=CHCH=NC₆H₃Me₂-2,6; NAS = 2-нафталинсульфонат-анион, tta = 2-теноилтрифторацетонат-анион, Q = 4,5-этилендиокси-4',5'-бис(цианоэтилтио)тетратиафулвален, 3-NO₂-salen = N,N'-бис(3-нитросалицилальдегид)этилендиамин дианион, QR1 = депротонированный родамин-6G-2-(гидрозинометил)хинолин-8-ол, terpy = 2,2',6',2"-терпиридин, derpa = 9-диэтилфосфометилантрацен, mimph = 2-(1-метил-2-((1-метил-1H-имидазол-2-ил)метил)гидразинил)пиридин, OTf = трифторометилсульфонат (трифлат) анион; DAPBH = 2,6-диацетилпиридин бис(бензоилгидразон); DPP = дифенилфосфат; FBz = 2-фторобензойная кислота; DOTA = анион 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты; 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.

^[α] Эти металлы фактически представляют более 1 атома металла, но значительные расстояния Yb-Yb и/или вовлеченность диамагнитных ионов позволяют рассматривать их как моноядерные; ^[β] пересчитаны из см⁻¹; ^[γ] Полиэдр более близок к двухшапочной тригональной призме, в отличие от предполагаемой квадратно-антипризматической геометрии в результате формальных расчетов с помощью SHAPE; ^[δ] полиэдры различны для 2 атомов Yb в пределах биядерной единицы; ^[ε] полиэдр приписывается на основе изоструктурных комплексов Ln, изученных в работе [31]; ^[ζ] Данная величина была оценена на основании квантово-химических расчетов.

Из данных таблицы 3 можно видеть, что число комплексов, координационное окружение Yb³⁺ в которых отвечает требованиям теории Райнхарта и Лонга, т.е., содержит условно экваториальные плоскости [33], до сих пор невелико. Однако даже имеющиеся немногочисленные результаты свидетельствуют о важности этого фактора. Так, самые высокие характеристики SMM (высоту энергетического барьера перемагничивания ΔE_{eff} = 187 K) демонстрирует девятикоординационный трехшапочно-тригонально-призматический комплекс [N(C₂H₅)₄]₃[Yb(dipic^[ab])₃]·nH₂O (Рис. 39) с наиболее отчетливо выраженной условно экваториальной плоскостью [97]. Однако, следует особо отметить, что значение ΔE_{eff} было вычислено только теоретически, а не экспериментально, что заметно снижает ценность полученной информации для практического применения.

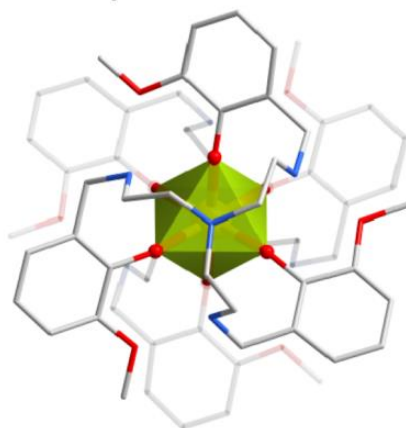


Рис. 38. Строение катиона $[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})_2]^{3+}$ [24].

Если работ о моноядерных SMM на основе иттербия сравнительно немного то, работы, в которых фигурируют полиядерные соединения встречаются довольно часто. Так, можно отметить 1D-полиядерное соединение $[\text{Yb}(\mu_3\text{-OH})(\text{na})(\text{pyzc})]_n$ ($\text{na}^- = 1\text{-нафтолат}$, $\text{pyzc}^- = 2\text{-пиразинкарбоксилат}$) [109] (Рис. 40). В данном соединении ион иттербия 8-координированный и находится в додекаэдрическом окружении NO_7 . Величина энергетического барьера для этого комплекса составляет $\Delta E_{\text{eff}}/k_{\text{B}} = 14.1 \text{ K}$ (3000 Э), время наискорейшей релаксации $\tau_0 = 2.13 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. В работе [110] сообщается о полиядерном комплексе $\{[\text{Yb}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})](\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, где H_2L - 4,5-бис(карбокси)-4',5'-метилдитиотетратиафулвен, DMF – диметилформамид (Рис. 41). Координационный полиэдр Yb в данном соединении описывают как искаженная квадратная антипризма. Магнитометрия с вращением монокристалла при 2 К позволила определить оси магнитной анизотропии. Анизотропия является скорее планарной, чем аксиальной. Измерение магнитной восприимчивости проводили в динамическом режиме при оптимальном поле 1000 Э.

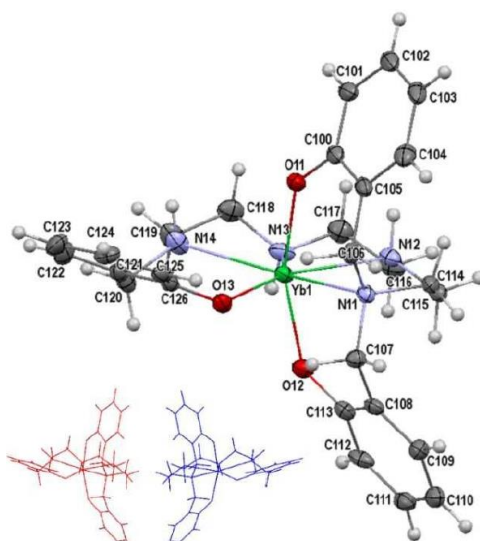


Рис. 39. Молекулярная структура комплекса $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3[\text{Yb}(\text{dipic}^{\text{[ab]}})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [97].

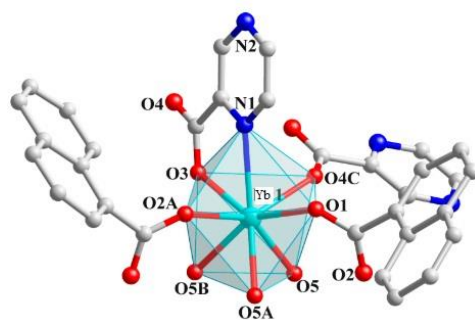


Рис. 40. Локальное координационное окружение иона Yb^{3+} в $[\text{Yb}(\mu_3\text{-OH})(\text{na})(\text{pyzc})]_n$. [109]

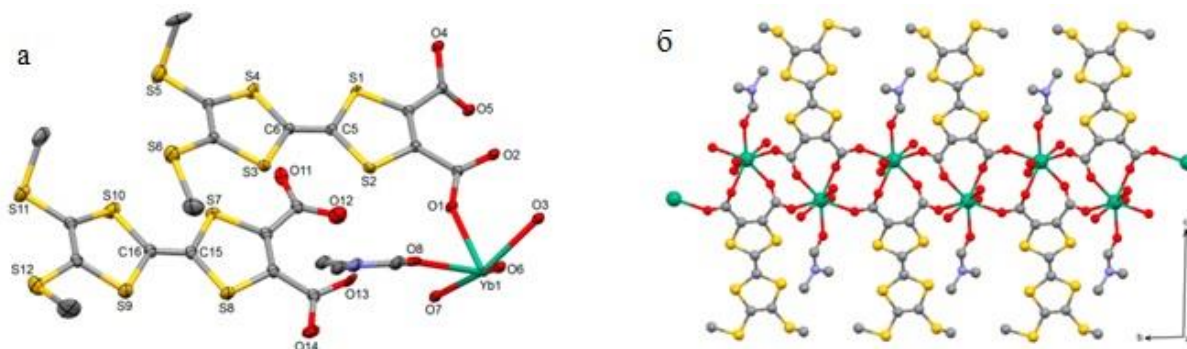


Рис. 41. Молекулярная структура фрагмента $\{[\text{Yb}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})](\text{HL})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (а) и представление 1D-полимерной цепи вдоль оси b (б). Атомы водорода и молекулы кристаллизационной воды не показаны [110].

Зависимости времени релаксации от обратной температуры удалось аппроксимировать только двумя уравнениями закона Аррениуса, что соответствует двум процессам механизма Орбаха: ($\tau^{-1} = \tau_1^{-1} \exp(-\Delta E_1/k_B/T) + \tau_2^{-1} \exp(-\Delta E_2/k_B/T)$) выше и ниже 3 К со значениями $\tau_1 = 3.3 \cdot 10^{-7}$ с, $\Delta E_1/k_B = 28$ К, $\tau_2 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ с, и $\Delta E_2/k_B = 3.2$ К. Раньше такое отклонение от описания экспериментальных данных единственным уравнением Аррениуса наблюдалось, но никогда количественно не анализировалось.

В работе [80] сообщается о получении 1D-полядерного SMM на основе Yb^{3+} , $[\text{Yb}(\text{VcrCOO})(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\text{Vcr} = (\eta_6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Рис. 42). Координационное число Yb равно 7, координационный полиэдр – пентагональная бипирамида. Исследование динамической магнитной восприимчивости показало, что даже в оптимальном поле 2000 Э ниже 3 К квантовое туннелирование намагниченности играет большую роль. Значение эффективного энергетического барьера составляет $\Delta E/k_B = 36$ К, время релаксации $1.5 \cdot 10^{-7}$ с.

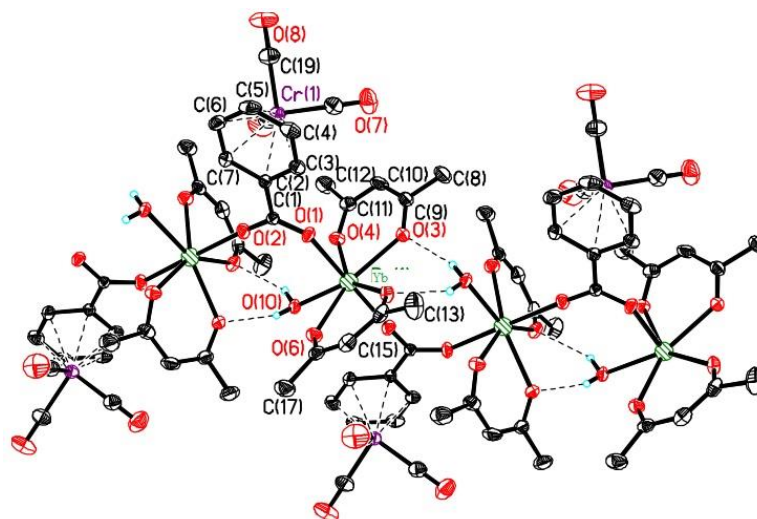


Рис. 42. Молекулярная структура фрагмента $[\text{Yb}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [80].

Несмотря на редкость SMM на основе Yb^{3+} , можно предложить некоторые корреляции между конфигурацией координационного окружения и характеристиками SMM моноядерных комплексов Yb. Во-первых, непригодность чрезмерно химически эквивалентного координационного окружения, первоначально предполагавшаяся в [43], более надежно подтверждена с учетом самых последних результатов. Действительно, по сравнению с соответствующими «химически анизотропными» комплексами, комплексы с одинаковыми донорными центрами проявляются значительно худшие SMM-свойства. Поскольку эта тенденция сохраняется для систем с различной геометрией Yb^{3+} , а именно для октаэдрических [92] и квадратно-антипризматических систем [98], а также для девятикоординированных комплексов [105,108], в настоящее время эту тенденцию можно рассматривать как правильную и повсеместную.

Имеющиеся данные также позволяют предположить неоднозначную геометрию координационного полиэдра как еще один негативный фактор для SMM-характеристик моноядерных систем на основе Yb. Действительно, независимо от задействованных лигандов, восемь- [99] или девятикоординированные [106] системы с неоднозначной геометрией полиэдра демонстрируют низкие SMM характеристики по сравнению с комплексами с аналогичными координационными числами, но четко определенным полиэдром иона Yb^{3+} . Этот эффект, вероятно, происходит из-за неспособности обеспечить лигандное поле с благоприятной конфигурацией, поскольку в такой среде нельзя выделить какие-либо конкретные четко выраженные элементы симметрии. Кроме того, общие данные для множества комплексов, содержащих девятикоординированный Yb^{3+} , свидетельствуют о более низкой эффективности таких систем по сравнению с системами с меньшими координационными числами. Эта тенденция проистекает из химической природы этих систем, практически всегда содержащих

жесткие полидентатные лиганды, например, ароматические N-доноры, [106,111] основания Шиффа [103], β -дикетонат-анионы [108], и т.д. Это, во-первых, не позволяет достигнуть требуемой низко искаженной геометрии, а во-вторых, может привести к неблагоприятно неоднозначной геометрии координационного полиэдра Yb^{3+} .

Заключение к литературному обзору

Таким образом, анализ большого количества теоретических и экспериментальных исследований лантанидсодержащих SMM позволяет сделать следующие выводы:

1. Задача направленного дизайна эффективных молекулярных магнетиков включает в себя синтез и исследование комплексов с высоким энергетическим барьером ΔE_{eff} , температурой блокировки T_B и высокой химической, термической стабильностью.
2. Среди моноядерных комплексов лантанидов, производные Dy^{3+} изучаются как SMM наиболее интенсивно – число соответствующих исследований намного превышает количество работ, посвященных комплексам других Ln^{3+} (в том числе, Yb^{3+}).
3. Это вызывает отчетливый недостаток сравнительных систематических исследований молекулярных магнетиков на основе Yb^{3+} .

Таким образом, необходимо продолжать систематическое изучение Yb-содержащих SMM, что подразумевает проведение сравнительных исследований родственных (близких по составу и строению) комплексов.

Кроме того, поскольку значительная часть Dy-содержащих SMM проявляющих рекордные характеристики характеризуются низкой химической стабильностью, актуальной является задача синтеза комплексов, сочетающих высокие характеристики SMM и удовлетворительную устойчивость в условиях возможной эксплуатации (стабильность на воздухе по крайней мере при комнатной температуре и т.д.).

Чрезвычайно важно, что наиболее перспективными объектами исследования для решения обозначенных выше задач являются моноядерные соединения, для которых вкладом в свойства SMM магнитных взаимодействий между металлоцентрами (практически всегда негативным) можно пренебречь.

3. Экспериментальная часть

3.1 Используемые реагенты и растворители

В исследовании использовались следующие коммерческие реагенты и растворители: Dy_2O_3 (Aldrich), $Ba(NCS)_2 \cdot 3H_2O$, водный раствор H_2SO_4 , гидратированные ацетилацетонаты лантанидов $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$, пиразин-2-карбоновая кислота ($PygCOOH$) и растворители (MeOH, EtOH, THF) от Alfa Aesar, а также $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“ч.”; Химмед), $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.99%; Lanhit), 2,2'-бипиридин, Bpy (99+%, Alfa Aesar) и моногидрат 1,10-фенантролина, $Phen \cdot H_2O$ (99%, Sigma-Aldrich). Все манипуляции проводили на воздухе. Все реагенты и растворители использовались в том виде, в котором они были получены.

3.2 Синтез исследуемых комплексов

3.2.1 Синтез тиоцианатов Dy^{3+}

Комплекс $[Dy(NCS)_3(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (**1**) синтезирован с использованием оксида Dy_2O_3 и водного раствора HNCS по методике, разработанной для получения тиоцианатов Eu и Tb [112]. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): = 3298 (о.с), 3202 (с), 3178 (с), 2099 (с), 2083 (о.с), 1640 (ср), 1620 (ср), 1607 [ср(пл.)], 1434 (сл), 946 (сл), 782 (сл), 640 [ср(пл.)], 599 (о), 491 (с), 464 (о.с), 449 (о.с), 435 (о.с), 416 (о.с) cm^{-1} .

Комплексы $[Dy(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$ (**2**) и $[Dy(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$ (**3**) были синтезированы согласно следующей схеме: комплекс **1** (0,41 ммоль) растворяли в EtOH (10-20 мл) и к нему добавляли раствор бипиридина (в случае **2**; 1,54 ммоль) или фенантролина (в случае **3**; 1,54 ммоль) в EtOH (10 мл). Выпавшая кристаллическая фаза отделялась, промывалась EtOH и просушивалась на воздухе. Выход: 86.5 % (**2**) and 75.7 % (**3**) по отношению к Dy. Для комплекса **2**: $C_{28}H_{24}DyN_8O_2S_3$ (763.23): найдено С 43.74, Н 2.96, N 13.98, S 12.70, вычислено С 44.06, Н 3.17, N 14.68, S 12.60; ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3493 [ср (пл)], 3400 (ср), 3105 (ср), 3077 (ср), 3054 (ср), 2962 (ср), 2086 (ср), 2056 (с), 1619 (ср), 1595 (с), 1573 (ср), 1562 (ср), 1493 (ср), 1473 (ср), 1455 (сл), 1434 (с), 1316 (ср), 1282 (сл), 1240 (ср), 1219 (ср), 1177 (ср), 1156 (ср), 1100 (ср), 1065 (ср), 1041 (сл), 1013 (с), 967 (ср), 906 (сл), 868 (шир. сл), 811 (сл), 758 (о.с), 736 (о.с), 644 (с), 626 (ср), 600 (ср), 552 (ср), 525 (ср), 475 (ср), 440 (ср), 416 (с) cm^{-1} . Для комплекса **3**: $C_{39}H_{27}DyN_9O_{1.5}S_3$ (904.38): вычислено. С 51.79, Н 3.01, N 13.94, S 10.64; найдено С 51.11, Н 2.74, N 13.27, S 10.20. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3070 (шир. сл), 2045 (с), 2005 (ср), 1624 (ср), 1589 (ср), 1575 (ср), 1518 (ср), 1495 (ср), 1449 (сл), 1420 (с), 1342 (ср), 1299 (сл), 1256 (сл), 1221 (сл), 1207 (сл), 1141 (ср), 1103 (ср), 1090 (ср), 1052 (сл), 986 (сл), 971 (сл), 864 (ср), 843 (о.с), 768 (ср), 722 (о.с), 637 (ср), 626 (сл), 583 (сл), 554 (сл), 528 (сл), 511 (сл), 486 (ср), 462 (сл), 416 (ср) cm^{-1} .

Анионные комплексы $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ (**5**) синтезировали согласно следующей схеме: К раствору лиганда (~1.5 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли водный раствор HNCS (~0.5 ммоль), затем раствор тиоцианата металла (~0.5 ммоль) в 15 мл EtOH. Кристаллическая твердая фаза выделялась при изотермическом концентрировании полученных растворов через 2-3 дня. Кристаллы отделялись на стеклянном фильтре, промывались этанолом и просушивались в вакуумном эксикаторе над силикагелем. Выход: 59,26 % (**4**) and 67,5 % (**5**) по отношению к Dy. Комплекс **4**: $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{DyN}_{10}\text{OS}_4$ (882.39): вычисл. С 46.28, Н 3.08, N 15.87, S 14.53; найдено С 46.30, Н 2.73, N 15.23, S 14.88. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3543 (ср), 3467 (ср), 3053 (шир. ср), 2869 (ср), 2048 (с), 2005 [ср (пл)], 1616 (ср), 1593 (с), 1583 (ср), 1573 (ср), 1522 (ср), 1490 (ср), 1470 (ср), 1456 (ср), 1433 (с), 1355 (ср), 1323 (ср), 1308 (ср), 1272 (ср), 1242 (ср), 1219 (ср), 1171 (ср), 1151 (ср), 1099 (ср), 1088 (ср), 1062 (ср), 1044 (ср), 1013 (с), 994 (ср), 970 (ср), 929 (ср), 897 (ср), 879 (ср), 806 (сл), 756 (о.с), 735 (с), 721 (с), 649 (ср), 643 (с), 624 (ср), 609 (ср), 552 (сл), 542 (сл), 514 (сл), 490 (ср), 481 (ср), 463 (ср), 442 (ср), 416 (с) cm^{-1} . Комплекс **5**: $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{DyN}_{10}\text{S}_4$ (936.44): вычисл. С 51.30, Н 2.69, N 14.96, S 13.69; найдено С 50.70, Н 2.50, N 14.76, S 14.32. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3091 (ср), 3050 (ср), 2090 (ср), 2048 (с), 2009 [ср (пл)], 1626 (ср), 1617 [сл (пл)], 1589 (ср), 1573 (ср), 1536 (ср), 1517 (ср), 1493 (ср), 1466 (ср), 1449 (сл), 1420 (с), 1365 (сл), 1340 (ср), 1316 (сл), 1297 (сл), 1280 (сл), 1252 (сл), 1232 (сл), 1218 (сл), 1184 (ср), 1139 (ср), 1103 (ср), 1069 (сл), 1054 (сл), 1037 (сл), 991 (сл), 974 (сл), 919 (сл), 885 (сл), 862 (ср), 840 (о.с), 823 (ср), 769 (ср), 726 (с), 716 (с), 636 (ср), 619 (ср), 552 (сл), 538 (сл), 503 (сл), 486 (ср), 462 (ср), 436 (сл), 418 (ср) cm^{-1} . Однофазность всех полученных образцов были подтверждена РФА (Рис. П4).

3.2.2 Синтез ацетилацетонатов-пиразинкарбоксилатов Dy^{3+} , Yb^{3+}

Комплексы $[\text{Ln}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**6**), Yb (**7**)) синтезированы по одинаковой методике. Гидратированные трис-ацетилацетонаты лантанидов, $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,68 ммоль), растворяли в ТГФ (11 мл). Раствор PyrCOOH (85 мг, 0,68 ммоль) в смеси EtOH (11 мл) и дистиллированной воды (3 мл) добавляли при перемешивании к полученным растворам. Смеси нагревали в течение 20 минут на водяной бане и затем медленно концентрировали в вакууме. После охлаждения до комнатной температуры соединения **6**, **7** выпадали в осадок. Выходы составили 65–70%. После декантации маточный раствор концентрировали с получением дополнительного количества кристаллов **6**, **7**, что приводило к увеличению общего выхода до 80%. Синтез комплексов $[\text{Ln}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{phen})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (**8**), Yb (**9**)) проводили по аналогичной методике, с той лишь разницей, что добавляли чистый 1,10-фенантролин (0,7 ммоль) к смеси ТГФ+ $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однофазность образцов комплексов **6-9** подтвержден РФА.

Для **6**, вычислено для $C_{15}H_{21}N_2O_8Dy$: С, 34.66; Н, 4.07; N, 5.39. Найдено: С, 34.47; Н, 3.89; N, 5.22%. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3375 ср, 3200 сл, 3100 сл, 3064 сл, 2991 сл, 2964 сл, 2919 сл, 2854 сл, 1708 сл, 1680 о.сл, 1643 сл, 1573 с, 1512 о.с, 1474 ср, 1451 с, 1420 с, 1394 с, 1378 о.с, 1360 с, 1280 ср, 1260 с, 1189 ср, 1174 ср, 1165 ср, 1049 ср, 1035 ср, 1015 с, 922 ср, 885 ср, 861 ср, 802 с, 763 с, 729 с, 687 ср, 653 с, 563 ср, 531 с, 500 ср, 4556 с, 429 ср, 404 о.с.

Для **7**, вычислено для $C_{15}H_{21}N_2O_8Yb$: С, 33.97; Н, 3.99; N, 5.28. Found: С, 33.74; Н, 3.68; N, 5.02%. ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3375 ср, 3200 сл, 3100 сл, 3064 сл, 2991 сл, 2964 сл, 2918 сл, 2852 сл, 1708 сл, 1680 о.сл, 1643 сл, 1573 с, 1512 о.с, 1474 ср, 1451 с, 1420 с, 1394 с, 1378 о.с, 1359 с, 1280 ср, 1260 с, 1189 ср, 1174 ср, 1165 ср, 1049 ср, 1035 ср, 1015 с, 922 ср, 885 ср, 861 ср, 802 с, 763 с, 729 с, 687 ср, 653 с, 563 ср, 531 с, 500 ср, 4556 с, 429 ср, 404 о.с.

3.2.3 Синтез гетерометаллических нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+}

Синтез $[Ni(Vру)_3][Yb(NO_3)_5] \cdot 0.58MeOH$ (**10**). Навеску $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.125 г, 0.43 ммоль) растворяли в 30 мл горячего (64 °С) MeOH, добавляли Вру (0.201 г, 1.29 ммоль) и перемешивали при 64 °С в течение 5 мин. При этом цвет раствора изменялся с бирюзового на красно-розовый. Затем добавляли $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.193 г, 0.43 ммоль) и перемешивали при 64 °С в течение 5 мин. Полученный раствор упаривали при указанной температуре и пониженном давлении (водоструйный насос) до образования красно-розовых кристаллических продуктов, содержащих пригодные для структурного анализа (РСА) кристаллы. Однофазность продукта подтверждена РФА (рис. П5). Выход 0.269 г (61%).

Для комплекса **10**: $C_{30,58}H_{26,32}N_{11}O_{15,58}NiYb$ ($M = 1028.93$), вычислено %: С 35.66; Н 2.56; N 14.97, найдено, %: С 35.11; Н 2.08; N 14.49.

ИК **10** (НПВО; ν , cm^{-1}): 3308 шир.сл, 3107 сл, 3080 сл, 2944 о.сл, 2834 сл, 1780 сл, 1732 сл, 1602 ср, 1576 сл, 1569 ср, 1480 с, 1470 о.с, 1439 с, 1310 о.с, 1246 ср, 1225 ср, 1173 ср, 1156 ср, 1122 сл, 1105 ср, 1071 сл, 1065 сл, 1044 сл, 1027 с, 1023 с, 972 сл, 912 сл, 890 сл, 813 ср, 756 с, 749 с, 735 с, 653 ср, 633 ср, 582 сл, 571 сл, 548 сл, 530 сл, 500 сл, 479 сл, 467 сл, 445 сл, 418 ср.

В случае $[Ni(Phen)_3][Yb(NO_3)_5]$ (**11**) приготовление и упаривание раствора проводили аналогично с использованием Phen $\cdot H_2O$ (0.255 г, 1.29 ммоль). РФА (рис. П6) и РСА нескольких кристаллов продукта, выделенного из маточного раствора, показали, что этот продукт является смесью **11** и $[Ni(Phen)_3][Yb(NO_3)_5] \cdot MeOH$ (**11**·MeOH). В результате выдерживания продукта синтеза в сушильном шкафу при 70 °С в течение 3 ч получили однофазный **11** (рис. П7). Выход 0.275 г (59%).

Для комплекса **11**: $C_{36}H_{24}N_{11}NiO_{15}Yb$ ($M = 1082.4$) вычислено %: С 39.95; Н 2.24; N 14.24, найдено, %: С 39.71; Н 1.97; N 14.01.

ИК **11** (НПВО; ν , см^{-1}): 3317 ш.сл, 3110 сл, 3078 сл, 2945 о.сл, 2832 сл, 1779 сл, 1734 сл, 1600 ср, 1577 сл, 1570 ср, 1480 с, 1470 о.с, 1439 с, 1418 ср, 1311 о.с, 1246 ср, 1223 ср, 1174 ср, 1158 ср, 1121 сл, 1106 ср, 1071 сл, 1065 сл, 1044 сл, 1027 с, 1023 с, 972 сл, 912 сл, 890 сл, 813 ср, 753 с, 750 с, 738 с, 656 ср, 630 ср, 582 сл, 573 сл, 548 сл, 530 сл, 502 сл, 478 сл, 467 сл, 447 сл, 420 ср.

Остальные комплексы $[\text{M}(\text{Ln})_3][\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]$ (**12-17**), где $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Zn^{2+} ; $\text{L} = \text{bpy}$, phen ; $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$, Yb^{3+} были синтезированы одинаково согласно такой же схеме: взвешенные кристаллогидраты нитратов 3d-элементов и лантанида были растворены в MeOH (20 мл). Затем в раствор добавляли порошок лиганда. Кристаллическая твердая фаза выделялась через ~ 1 день после изотермического концентрирования полученных растворов в течение 20 мин. Однофазность продуктов **12-17** подтверждена РФА.

3.3. Методы характеристики

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX2 [113] (табл. П1-П3). Поглощение для **1**, **3** и **4** учитывалось полуэмпирическим методом на основе эквивалентов с использованием программного обеспечения SADABS. [114]. Для уточнения структур использовались модели изоструктурных комплексов Y [115] для **1**, Eu [116] для **3**, Y [117] для **4**. Положения атомов водорода были вычислены из геометрических соображений, атомы водорода молекул воды располагались в разностных картах Фурье. Для соединения **4** проведен РСА при 120 и 296 К с одного монокристалла. Все вычисления проводились с использованием программного обеспечения SHELXL-2016 [118].

Монокристалл соединения **1** был отобран из высушенного образца. Кристаллы соединений **3** и **4** были получены при перекристаллизации образцов из метилового спирта. Монокристалл соединения **3** предварительно был высушен на воздухе. РСА соединения **4** выполнено на монокристалле, взятом непосредственно перед экспериментом из маточного раствора. Из-за отсутствия кристаллов, пригодных для проведения РСА, кристаллическое строение **2** и **5** подтверждали РФА.

Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия отражения). Параметры элементарной ячейки были уточнены методом Ритвельда с помощью программного обеспечения TOPAS [119]. (рис. П4)

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

Инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением (ИК-НПВО) были записаны в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием оборудования Bruker ALPHA (алмазная приставка).

3.4 Магнитные методы исследования

Исследование магнитного поведения были проведены с использованием автоматизированного комплекса измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9. Данный прибор работает в диапазоне температур от 2 до 300 К с возможностью проведения измерений во внешних магнитных полях от -9 до 9 Т (PPMS-9). АС-восприимчивость измеряли в переменном магнитном поле с амплитудой модуляции 1-5 Э в диапазоне частот от 10 до 10000 Гц. Измерения проводились на поликристаллических образцах, запаянных в полиэтиленовые пакетики и покрытые минеральным маслом для предотвращения ориентирования кристаллитов в магнитном поле. Парамагнитные компоненты магнитной восприимчивости χ были определены с учетом диамагнитного вклада, оцененных по аддитивной схеме Паскаля, вкладов упаковки и минерального масла.

Полученные данные с магнитометра представляют собой массив необработанных значений, которые надо привести к формату графиков и таблиц. В файле результатов находятся следующие данные: массы образца, упаковки и минерального масла, молярная масса, температура, значение магнитного поля, значения намагниченности и стандартного отклонения измеряемой величины. Магнитная восприимчивость в постоянном магнитном поле находится по следующей формуле:

$$\chi = \frac{(M - M_{bag} \frac{H}{5000}) M_r}{mH} + \chi_{dia}, \quad (7)$$

где M – измеренная намагниченность, етп

m – масса образца, г

H – напряженность внешнего магнитного поля, Э

M_r – молярная масса образца, г/моль

χ_{dia} – диамагнитная поправка, вычисляемая с учетом постоянных Паскаля.

Поправка восприимчивости полиэтиленовой упаковки вычислялась по формуле, для исключения влияния на результаты:

$$M_{bag} = \left(\frac{1}{\tanh(2.38739 \cdot T)} - \frac{1}{1/(2.38739 \cdot T)} \right) \cdot \frac{-2.20869 \cdot 10^{-4}}{0.0518 \cdot m_{bag}}, \quad (8)$$

Где m_{bag} – масса полиэтиленового пакета.

4. Обсуждение результатов

4.1 Моноядерные тиоцианаты диспрозия с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином

Данный раздел посвящен синтезу и исследованию новых нейтральных и анионных тиоцианатных комплексов диспрозия с N-гетероциклическими лигандами, 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином, проявляющих свойства молекулярных/ионных магнитов. Все соединения охарактеризованы РСА, РФА, методами ИК-спектроскопии и термического анализа. Исследовано магнитное поведение всех соединений в статическом и динамическом режимах, результаты исследований динамики магнитного поведения свидетельствуют о том, что все новые соединения проявляют свойства молекулярных магнитов.

Гетеролептические тиоцианаты металлов могут быть получены путем реакции обмена соответствующих хлоридов (нитратов) гидратов с тиоцианатом калия в спиртовых растворах. Обычно аква тиоцианаты металлов не изолированы, и их растворы в спирте использовались как начальные реактивы.

4.1.1 Синтез и характеристика комплексов

Гетеролептические тиоцианаты металлов могут быть получены обменными реакциями между соответствующими гидратированными хлоридами (нитратами) и тиоцианатом калия в спиртовых растворах. Как правило, гидратированные тиоцианаты металлов не выделяются, а их спиртовые растворы используются в качестве исходных реагентов. [120–122].

В предыдущих работах [112,116], была предложена методика получения аква тиоцианатов европия и тербия $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) путем растворения оксида в водных растворах HNCS. Выделенные комплексы были полностью охарактеризованы структурными и аналитическими методами. В настоящей работе указанный метод синтеза был успешно использован для получения аква тиоцианата диспрозия, и индивидуальное соединение $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) было выделено из водного раствора. В результате перекристаллизации **1** из EtOH, при температуре концентрирования спиртового раствора < 50 °C был получен двухфазный продукт (Рис. П8), состоящий из **1** и ассоциата $[\text{Dy}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{EtOH})_3(\text{NCS})_9]$, аналогичного ассоциата $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{EtOH})_3(\text{NCS})_9]$ и образованного тремя типами комплексов, а именно, нейтральным $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})(\text{NCS})_3]$, катионным $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_2(\text{NCS})_2]^+$, анионным $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_4]^-$ [112]. Можно полагать, что образование подобных ассоциатов характерно и для тиоцианатов других Ln.

Получение комплексов **2–5** выполняли по методикам, приведенным в [116]. Все полученные однофазные продукты **2–5** изоструктурны аналогам Y и Eu. В комплексах **1–5** координационное число (КЧ) ионов Dy³⁺ 8. Координационная сфера **1** образована тремя ионами NCS[−] и пятью молекулами воды (координационный узел DyN₃O₅). В комплексах **2–3** также присутствует три тиоцианат-иона, одна молекула воды и по две молекулы bpy и phen, соответственно (координационный узел DyN₇O). Анионные комплексы **4** и **5** содержат четыре аниона NCS[−] и две молекулы bpy и phen, соответственно (координационный узел DyN₈).

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры для соединений, синтезированных в настоящем исследовании представлены в табл П1.

Структура соединения [Dy(H₂O)₅(NCS)₃]·H₂O (**1**) входит в изоморфный ряд [Ln(H₂O)₅(NCS)₃]·H₂O (Ln = Y [115], Eu, Tb [112]), она образована моноядерными нейтральными комплексами [Dy(H₂O)₅(NCS)₃] и молекулами кристаллизационной воды (Рис. 43а). Полиэдр атома Dy промежуточный между квадратной антипризмой и двушапочной треугольной призмой (Рис. 43б). Величина средних отклонений атомов от среднеквадратичных плоскостей в двух квадратных основаниях антипризмы 0.015 Å (O(2)N(1-3)) и 0.140 Å (O(1, 3-5)), угол между ними 1.1°. Так описывали строение полиэдра в соединениях [Ln(H₂O)₅(NCS)₃]·H₂O (Ln=Y [115], Eu, Tb [112]). С учетом искажения одного основания полиэдр можно рассмотреть как двушапочную треугольную призму (шапки - атомы O(1, 3)). Четырехугольные грани призмы практически планарны, средние отклонения 0.006, 0.015, 0.020 Å. Величины длин связей с шапками O(3) 2.382(4) и O(1) 2.389(4) Å наибольшие, остальные 2.34-2.35 Å (Табл. П9). Несмотря на значительное "ромбическое" искажение четырехугольника O(1,4,3,5) (расстояния O(1)...O(3) 4.131 Å, O(4)...O(5) 3.656 Å), угол между треугольными основаниями призмы равен 15.7°.

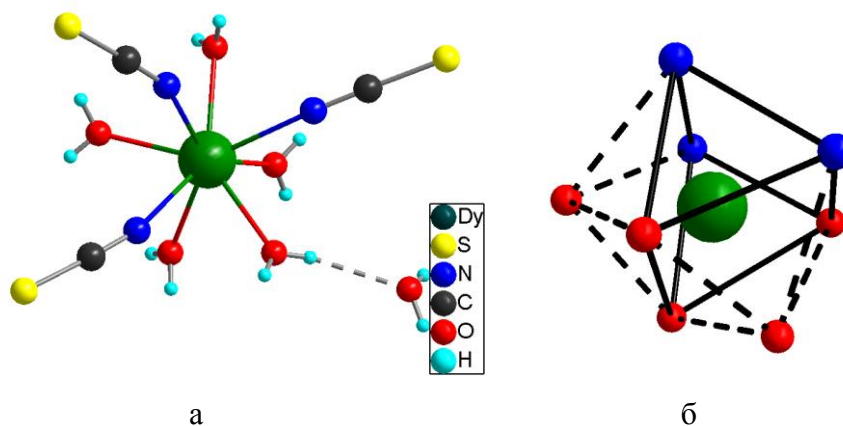


Рис. 43. Молекулярная структура (а) и координационное окружение атома Dy (б) комплекса **1**.

Соединение [Dy(H₂O)(bpy)₂(NCS)₃]·0.5(bpy)·H₂O (**2**) (Рис. 44) изоморфно соединениям [Ln(H₂O)(bpy)₂(NCS)₃]·0.5(bpy)·H₂O (Ln = Y и Eu [116]). Монокристаллы приемлемого качества

были получены для соединения Y [116], а строение Eu-содержащего аналога и **2** доказано по данным РФА. На примере соединения **4** сравнивали строение полиэдров трех изоморфных соединений $[\text{Hbpy}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Dy}$) при различных температурах и результаты уточнения по Ритвельду $\text{Ln} = \text{Dy}$. Строение полиэдра Ln во всех случаях одинаково, поэтому при обсуждении полиэдра Dy в **2** будут использованы более точные данные Y аналога. Координационное окружение Y однозначно: два основания квадратной антипризмы N(2-5) и O(1)N(1,6,7) (величина средних отклонений атомов от среднеквадратичных плоскостей 0.012 Å и 0.013 Å), угол между ними 1.4°.

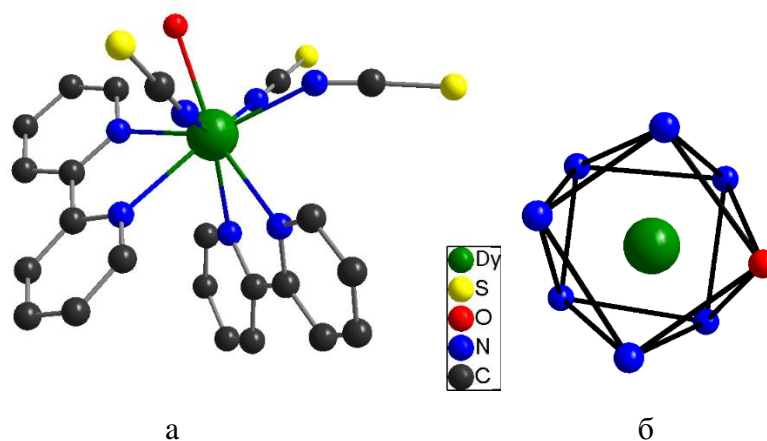


Рис. 44. Фрагмент структуры (а) и координационное окружение атома Dy (б) комплекса **2**.

Соединение $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen}$ (**3a**) (Рис. 45) отличается от изоморфных комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}$ [116]) на 0.5 молекул кристаллизационной воды. Следует отметить, что РСА Eu-содержащего комплекса проводили при 183 К в токе N_2 на монокристалле, вынутом непосредственно перед экспериментом из маточного раствора. Молекула воды в Eu образце разупорядочена по четырем позициям вокруг центра инверсии (заселенность двух кристаллографически независимых позиций одинакова и составляет 0.25). РСА предварительно высушенного на воздухе монокристалла **3a** проводили при комнатной температуре. Параметры элементарных ячеек близки, уточнение структуры **3a** проведено с использованием модели Eu комплекса. Таким образом, можно утверждать, что соединения $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при нормальных условиях теряют кристаллизационную воду без разрушения кристалла. Полиэдр атома Dy в соединении **3** искаженная двушапочная треугольная призма (Рис. 45б) с шапками O(1) и N(7). Средние отклонения атомов N от среднеквадратичных плоскостей прямоугольных граней призмы 0.034, 0.061 и 0.08 Å. Угол между треугольными основаниями призмы 18.5°. Расстояния N(2)... N(6) и O(1)...N(7) 3.753 и 4.387 Å. Атомы O(1)N(2,6,7) в среднем выходят на 0.230 Å от среднеквадратичной плоскости, проведенной через них.

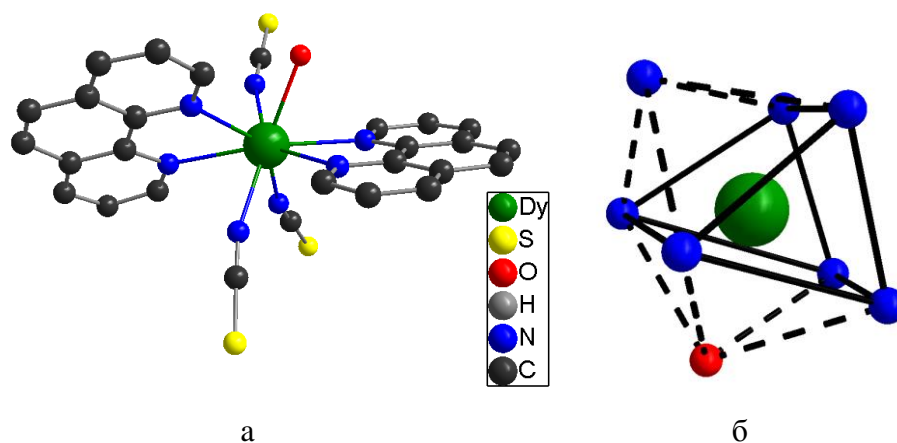


Рис. 45. Фрагмент структуры (а) и координационное окружение атома Dy (б) комплекса **3**.

Определено строение трех соединений изоморфного ряда $[\text{Hbpy}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ [117], $x = 1$, $T = 183 \text{ K}$; Eu [116], $x = 1$, $T = 183 \text{ K}$; Dy 4, $x = 1$, $T = 120 \text{ K}$; Dy 4, $x = 0.25$, $T = 296 \text{ K}$), Рис. 46а. Экспериментальные данные для **4** получены при 120 К в токе N_2 с монокристалла, вынутого непосредственно перед экспериментом из маточного раствора. После этого система охлаждения была отключена, и при 296 К на воздухе сняты 6 проходов по 364 фреймов, каждый проход продолжался 213 мин. Уточнение структуры по всему массиву с фиксированной величиной $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$ привело к величине заселенности кристаллизационной воды 0.25, в последующих расчетах заселенность фиксировалась, в окончательном уточнении $U_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.079(3) \text{ \AA}^2$. Уточнение структуры **4** отдельно по каждому проходу с фиксированной величиной $U_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.08 \text{ \AA}^2$ привело к величинам заселенности молекул кристаллизационной воды 0.57, 0.42, 0.33, 0.27, 0.22, 0.19 (полнота эксперимента до $\theta = 25.24^\circ \sim 85\%$; $R1$ 0.036-0.039, без учета поглощения). Следует отметить, что один из NCS лигандов (S(2,4)), участвующих в водородных связях O-H...S (при 120 К расстояния O-H, H...S(4), O...S(4) 0.95, 2.47, 3.329(3), угол O-H...S(4) 149°) при десольватации становится разупорядоченным, атомы N двух разупорядоченных позиций совпадают. Второй лиганд NCS(2) участвует, кроме того, в ВС N-H...S и остается упорядоченным при 296 К. Полиэдр атома Dy в **4** ближе всего к квадратной антипризме при 120 и 296 К (Табл. П10).

В изоморфном ряду $[\text{Hphen}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ структурно охарактеризованы четыре соединения ($\text{Ln} = \text{Y}$ [117]; Ce [123]; Eu [116]; Dy ([124]), (Рис. 47). Так как получить монокристалл **5**, пригодный для РСА, не удалось, то строение кристалла подтверждали уточнением по Ритвельду, а строение полиэдра рассмотрели на примере Y аналога. Координационное окружение атома Y квадратная антипризма, Основания N(1,3,5,6) и N(2,4,7,8) планарны с точностью 0.001 и 0.002 \AA , угол между плоскостями оснований 0.3° . Аналогичные величины для Ce-содержащего соединения [123] 0.002, 0.012 \AA , 0.5° .

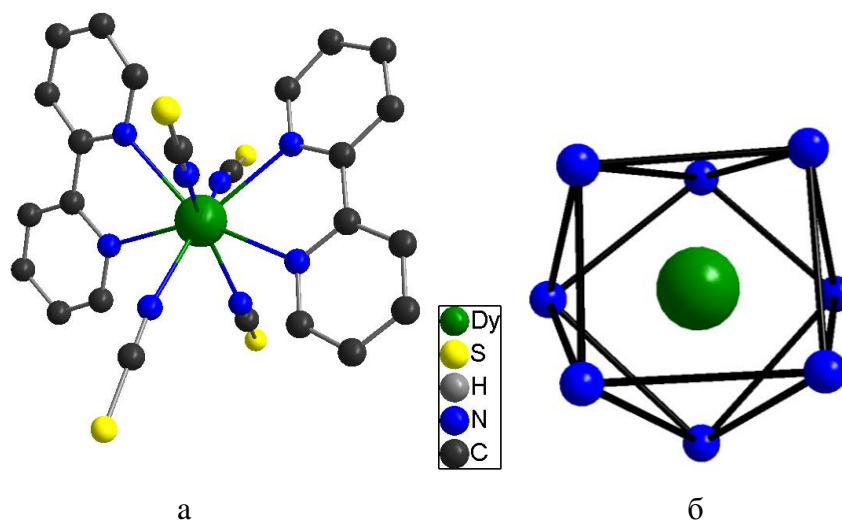


Рис. 46. Фрагмент структуры (а) и координационное окружение атома Dy (б) соединения **4**.

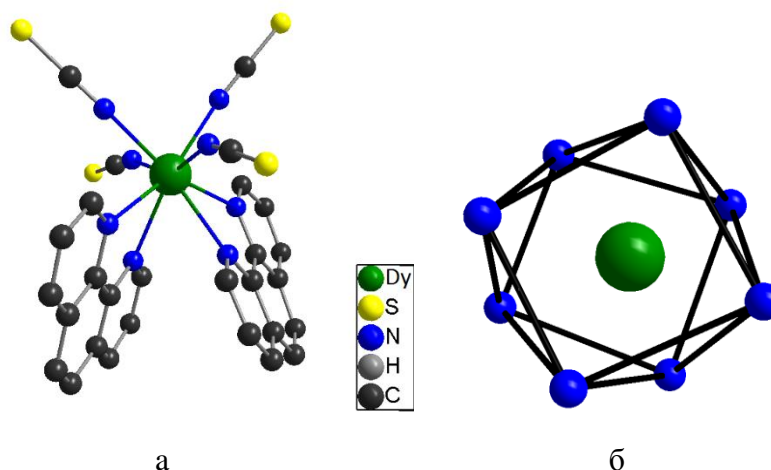


Рис. 47. Фрагмент структуры (а) и координационное окружение атома Dy (б) комплекса **5**.

Сравнительное исследование ИК-спектров соединений **1** – **5** позволило выявить наиболее информативные участки: 610-660 (плоскостные деформационные колебания колец bpru и phen), 1440-1540 ($\nu(\text{CN})$ в bpru и phen) и 1970-2130 ($\nu(\text{CN})$ в N-координированных SCN^-) cm^{-1} (Рис. 48).

Наиболее информативным представляется изменение положения полос валентных колебаний, $\nu(\text{CN})$, группы NCS (1970-2130 cm^{-1}) [125]. Так, для комплекса **1** эта полоса находится при $\approx 2080 \text{ cm}^{-1}$, а для комплексов **2** - **5** – при 2053, 2045, 2045 и 2048 cm^{-1} , соответственно (Рис. 48а). В то же время, положение этой полосы очень слабо изменяется при переходе от нейтральных **2** и **3** к анионным комплексам **4** и **5** (диапазон 2045-2055 cm^{-1} для комплексов **2-5**). Это позволяет предположить, что смещение данной полосы обусловлено не различной природой комплексов, а различной природой сопутствующих лигандов — монодентатные O-донорные молекулы воды в структуре **1** заменяются на хелатные N-донорные молекулы bpru и phen в

структурах **2-5**. Полосы в областях $610-660\text{ см}^{-1}$ и $1440-1540\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах **2-5** практически не перекрываются с полосами деформационных колебаний молекул воды, различимых в ИК-спектре **1** (группы полос $500-540$ и $1620-1640\text{ см}^{-1}$, соответственно). В области $610-660$ и $1440-1540\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов **2-5** наблюдается общее падение интенсивности полос, а также изменение соотношения интенсивностей по сравнению со свободными лигандами *bpy* и *phen* (Рис. 48б), причем положение полос в ИК-спектрах комплексов близко. Кроме того, стоит отметить возникновение в ИК спектрах **2-5** дополнительных (по сравнению со свободными лигандами) полос $\nu(\text{CN})$ $1440-1540\text{ см}^{-1}$, а также возникновение дополнительных разрешенных полос в ИК-спектрах комплексов **4** и **5**, содержащих протонированные молекулы лигандов (Рис. 48). Эти изменения, вероятно, объясняются одновременным присутствием в структурах комплексов **2-5** лигандов в различных формах (сольватной и координированной в случае **2** и **3**, координированной и протонированной в случае **4** и **5**).

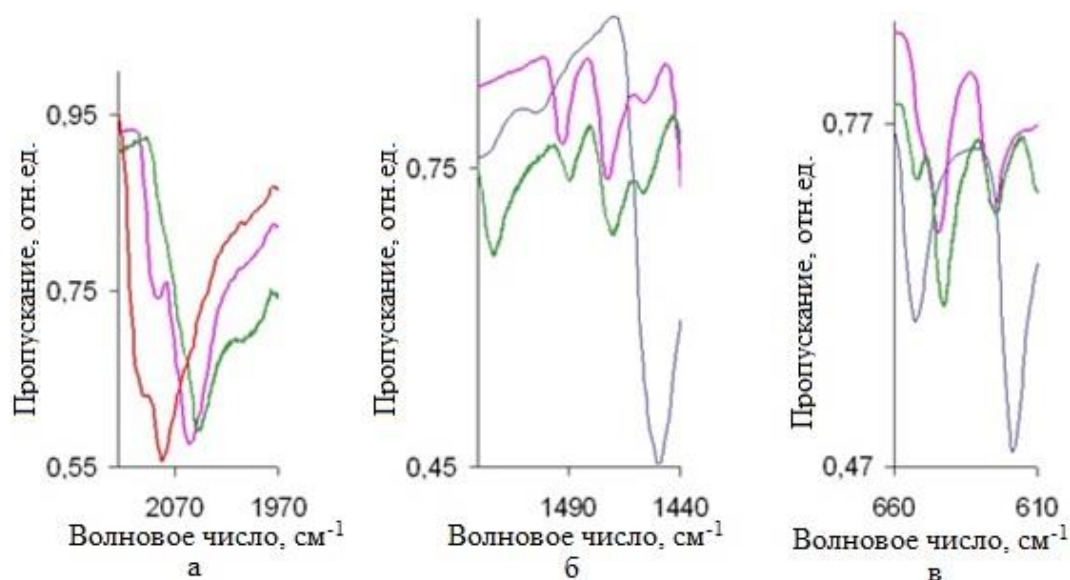


Рис. 48. ИК-спектры комплексов **2** (розовая) и **4** (зеленая) в сравнении со спектрами *bpy* (синяя) и *phen* (красная) в диапазоне $1970-2130$ (а), $1440-1540$ (б) и $610-660$ (в) см^{-1} .

Таким образом, принимая во внимание различное строение молекул *bpy* и *phen*, можно заключить, что ИК-спектроскопия является полезным способом предварительной идентификации качественного лигандного состава комплексов, образующихся в системе $\text{Ln}^{3+} - \text{NCS}^- - \text{L}$, где *L* – гетероциклический α-дииминный лиганд.

4.1.2 Магнитные свойства

Для полученных комплексов, как нейтральных $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**), так и анионных $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ (**5**) зависимости магнитной восприимчивости от температуры были исследованы в интервале 2-300 К в магнитном поле 5000 Э (Рис. 49). Значения $\chi_m T$ при 300 К близки к теоретическим (Таблица 4) и остаются практически постоянными до 100 К. При дальнейшем понижении температуры значения $\chi_m T$ плавно уменьшаются и достигают минимума при $T = 2$ К. Такое поведение может быть обусловлено расщеплением m_j уровней в нулевом поле в результате влияния эффекта поля лигандов и/или эффектом Зеемана при наложении внешнего магнитного поля.

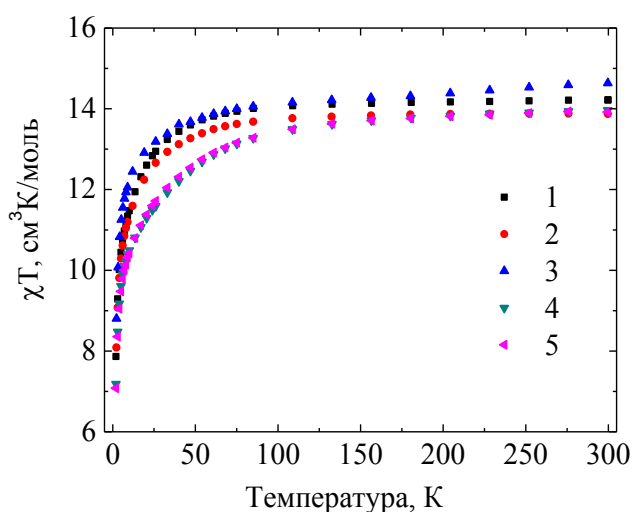


Рис. 49. Температурные зависимости $\chi_m T$ для моноядерных комплексов **1 - 5** в поле 5000 Э.

Таблица 4. Магнитные характеристики комплексов **1-5**

комплекс	$\chi_m T$ (300 К) $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$\chi_m T$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ [126]	χT (2 К), $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1	14.15	14.17	7.93
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2	13.70		8.09
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 3	14.35		8.8
$[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4	13.97		7.18
$[\text{Hphen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ 5	13.92		7.08

С целью выявления наличия у исследуемых комплексов **1-5** свойств, характерных для молекулярных магнитов, были проведены измерения ас-восприимчивости. Измерения динамической магнитной восприимчивости в нулевом магнитном поле для комплексов **1, 2** и **5** показали наличие частотных зависимостей, однако максимумы на зависимостях $\chi''(\nu)$ не были обнаружены (Рис. П11,12).

Отличные от нуля значения мнимой компоненты ас восприимчивости (χ'') с максимумами в нулевом внешнем поле наблюдали только для комплексов **3** (Рис. 50) и **4** (Рис. 51). Температурная зависимость времени релаксации комплекса **3**, $\tau = f(1/T)$, в интервале 2 - 4 К является практически горизонтальной (Рис. П13), т.е. квантовое туннелирование в указанном температурном интервале оказывает значительное влияние на релаксационный процесс.

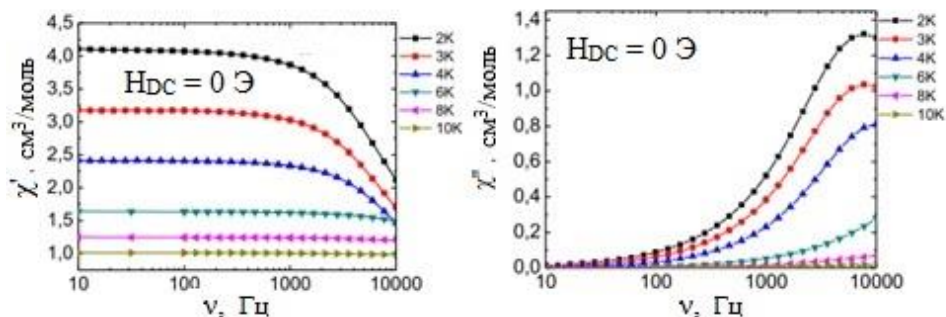


Рис. 50. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компонент АС-восприимчивости комплекса **3** в нулевом магнитном поле. Линии являются визуальными ориентирами.

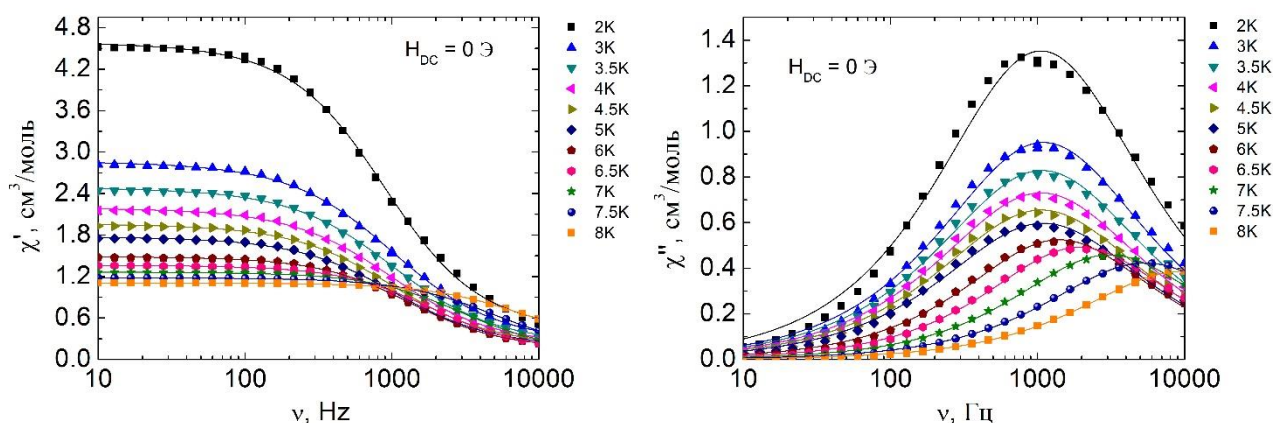


Рис. 51. Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) компонент АС-восприимчивости комплекса **4** в нулевом магнитном поле. Линии – аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

Аппроксимация зависимостей $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ комплекса **4** с использованием обобщенной модели Дебая [55, 56], позволила определить времена релаксации $\tau = 1/2\pi\nu_{\max}$ и параметр α , который отвечает за распределение времен релаксации в магнитной системе, и значение которого может изменяться от 0 до 1 (табл. П14). Зависимость $\ln\tau(1/T)$ представляет собой два псевдолинейных участка: высокотемпературный (5 – 8 К) и температурнонезависимый (квантовое туннелирование) (Рис. 52). Из хода зависимости видно, что при температурах ниже 6 К квантовое туннелирование намагниченности является ограничивающим фактором для времени