

УДК 541.49:546.64,268.5

КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТА ДИСПРОЗИЯ С *s*-ТРИАЗИНОМ

© 2019 г. С. П. Петросянц¹*, А. Б. Илюхин¹, К. А. Бабешкин¹, Е. В. Белова^{1, 2},
А. В. Гавриков¹, Н. Н. Ефимов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 24.01.2019 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

Взаимодействие $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 2,4,6-*трис*(2-пиридил)-*s*-триазином (Tptz) в MeOH, MeCN, H_2O приводит к образованию моноядерных нейтральных и ионных тиоцианатных комплексов с тридентатно координированным лигандом Tptz – $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{Tptz})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Tptz}$ (I), $[\text{Dy}(\text{Tptz})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{MeCN}$ (II) и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Tptz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{NCS} \cdot \text{Tptz} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.25\text{MeOH}$ (III). Структурные особенности полученных соединений определены с привлечением данных РФА, ИК-спектроскопии и термоаналитических методов (ТГ и ДСК). Соединения II и III проявляют свойства молекулярных магнетиков.

Ключевые слова: тиоцианат Dy, *s*-триазин, магнитные свойства, молекулярные магнетики

DOI: 10.1134/S0132344X19080061

Для создания эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, **SMMs**) – координационных соединений, сохраняющих на уровне отдельных молекул остаточную намагниченность в течение некоторого времени после отключения постоянного магнитного поля, – наиболее перспективными являются комплексы *f*-элементов. Именно уникальность магнитных свойств ионов лантанидов, обусловленная внутренней природой *f*-орбиталей [1, 2], определяет перспективу их использования в направленном конструировании систем с улучшенными магнитными свойствами. В свою очередь, известная бистабильность основного состояния Dy^{3+} (f^9) в сочетании со значительной магнитной анизотропией этого иона обуславливают наиболее вероятное (среди всех Ln^{3+}) проявление свойств SMM координационными соединениями этого лантанида. Речь идет о комплексах самого разнообразного строения (моно- и олигоядерных, а также координационных полимерах) с различными структурообразующими лигандами, природа которых влияет на состав и симметрию координационного окружения Ln^{3+} и, следовательно, на суммарную магнитную анизотропию системы. В частности, ранее мы показали, что величины энергетических барьеров перемагничивания ($\Delta E/k_B$) для серии моноядерных тиоцианатов диспрозия(III) с бидентатными лигандами Bipy (2,2'-бипиридилом) и Phen (1,10-фенантролином) – $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Bipy})_2] \cdot 0.5(\text{Bipy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{HBipy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{Bipy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{HPhen}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{Phen})_2]$ – напрямую зависят от структурных особенностей соединений, главным образом, конфигурации координационного окружения [3]. В [4] описано взаимодействие гидратированных тиоцианатов $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) с полидентатным лигандом 2,4,6-*трис*(2-пиридил)-*s*-триазином (**Tptz**) в растворителях различной природы (MeOH, MeCN, H_2O). Установлена (РСА, РФА) возможность получения как нейтральных (например, тиоцианата $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Tptz})(\text{NCS})_3]_2 \cdot \text{Tptz} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), так и ионных комплексов типа $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Tptz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{NCS} \cdot \text{Tptz} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.25\text{MeOH}$ [4]. Поскольку получение новых комплексов Dy^{3+} со свойствами эффективных SMM, несомненно, сохраняет актуальность, исследование комплексообразования в соответствующих системах, подобных описанному в [4], представляет очевидный интерес.

В настоящей работе изучено взаимодействие тиоцианата $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с полидентатным лигандом Tptz. Это предполагало синтез моноядерных нейтральных (ионных) соединений с координированными анионами NCS^- и молекулярными лигандами Tptz, H_2O , MeOH, MeCN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тиоцианат $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3], Tptz (99%, Aldrich) и растворители: метанол, этанол, ацетонитрил марки “ч”. Реактивы использовали без дополнительной очистки/осушки. Все операции проводили на воздухе.

Синтез $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{Tptz})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Tptz}$ (I). $\text{Dy}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1767 г, 0.40 ммоль) в 5 мл H_2O добавляли к раствору Tptz (0.310 г, 0.99 ммоль) в 25 мл MeOH при перемешивании. Прозрачный раствор оливкового цвета переливали в чашку для выпаривания и оставляли на воздухе при комнатной температуре. На следующий день на дне чашки образовывалась твердая фаза, которую отделяли на бумажном фильтре. Выход 0.15 г (37% в расчете на Dy).

Найдено, %: C 48.91; H 3.04; N 21.16; S 8.60.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_{15}\text{O}_2\text{S}_3\text{Dy}$ ($M = 1011.46$)
вычислено, %: C 47.50; H 2.99; N 20.77; S 9.51.

ИК НПВО (ν , cm^{-1}): 3410 сл, 3059 сл, 2063 ср, 2050 ср, 1644 о. сл, 1596 о. сл, 1575 сл, 1546 с, 1517 о. с, 1491 ср, 1470 ср, 1434 ср, 1403 сл, 1385 ср, 1374 с, 1300 сл, 1255 ср, 1151 сл, 1095 сл, 1051 сл, 1007 ср, 909 сл, 861 ср, 810 сл, 766 о. с, 739 ср, 707 сл, 666 с, 632 ср, 490 ср, 412 ср.

Синтез $[\text{Dy}(\text{Tptz})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{MeCN}$ (II). Tptz (0.47 г, 1.50 ммоль) растворяли в 30 мл MeOH, затем при перемешивании добавляли раствор $\text{Dy}(\text{NCS})_3$ (0.451 г, 1.01 ммоль) в 30 мл MeOH. При этом практически сразу образовался светло-желтый осадок. Полученную взвесь перемешивали при комнатной температуре ~30 мин, затем переносили на бумажный фильтр. Отделенную твердую фазу промывали метанолом, затем высушивали при комнатной температуре. Выход твердого прекурсора (P) 0.68 г. Часть продукта P кипятили с обратным холодильником в MeCN в течение ~60 мин. Из полученной суспензии отфильтровывали соединение II.

Найдено, %: C 47.94; H 2.46; N 21.06; S 10.04.
Для $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{N}_{16}\text{S}_3\text{Dy}$ ($M = 1000.44$)
вычислено, %: C 48.22; H 2.51; N 22.40; S 9.62.

ИК НПВО (ν , cm^{-1}): 3440 о. сл, 3063 сл, 2075 ср, 2055 с, 1587 сл, 1575 сл, 1546 с, 1514 о. с, 1491 ср, 1472 ср, 1434 ср, 1402 сл, 1385 с, 1374 с, 1300 сл, 1253 ср, 1150 сл, 1095 сл, 1080 сл, 1059 сл, 1049 сл, 1008 ср, 993 сл, 980 сл, 909 о.сл, 861 сл, 854 сл, 810 о. сл, 766 о. с, 741 ср, 707 о. сл, 674 ср, 666 с, 633 ср, 622 сл, 609 сл, 490 ср, 476 сл, 443 сл, 416 ср.

Синтез $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Tptz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{NCS} \cdot \text{Tptz} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 1.25\text{MeOH}$ (III). Часть прекурсора P растворяли при нагревании в 40 мл смеси

MeOH–MeCN (1 : 1). Полученный зеленовато-желтый раствор выдерживали в течение суток, затем отфильтровывали образовавшуюся твердую фазу. Из маточного раствора выпадали кристаллы III, изоструктурные аналогу комплексу иттрия [4].

Найдено, %: C 44.37; H 3.36; N 19.99; S 9.34.
Для $\text{C}_{40.25}\text{H}_{38}\text{N}_{15}\text{O}_{5.75}\text{S}_3\text{Dy}$ ($M = 1082.52$)
вычислено, %: C 44.65; H 3.53; N 19.40; S 8.88.

ИК НПВО (ν , cm^{-1}): 3503 сл, 3360 сл, 3063 сл, 2063 ср, 2002 сл, 1681 сл, 1610 сл, 1596 сл, 1573 сл, 1549 ср, 1519 о. с, 1493 ср, 1471 ср, 1434 ср, 1386 ср, 1372 с, 1304 сл, 1259 ср, 1178 сл, 1151 сл, 1095 сл, 1052 сл, 1007 ср, 981 сл, 916 сл, 852 сл, 814 сл, 770 о. с, 739 ср, 674 ср (пл), 666 с, 632 с, 566 ср, 549 ср, 524 ср, 489 ср, 479 ср (пл), 467 ср, 456 ср, 446 ср (пл), 419 ср, 406 ср.

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировали в диапазоне 4000–400 cm^{-1} на приборе Bruker ALPHA (алмазная приставка).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Полнопрофильное уточнение по Ритвельду структур II и III проведено по программе TOPAS [5]. Уточнялись параметры ячейки, профильные параметры, фон, преимущественная ориентация и шкальный фактор, координаты атомов взяты из изоструктурных соединений иттрия [4] и не уточнены (рис. 1, табл. 1).

Термическую стабильность полученных соединений исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на приборах NETZSCH DSC 204 F1 и NETZSCH TG 209 F1 соответственно [6].

Магнитное поведение комплексов II и III исследовали в статическом и динамическом режимах на магнетометре PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне 2–300 К. Для исследований динамической магнитной восприимчивости использовали магнитные поля напряженностью 0–2000 Э и частотой осцилляции 10–10000 Гц. Величина напряженности оптимального магнитного поля в обоих случаях составляла 1000 Э. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля [7]. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом как диамагнитного вклада образца, оце-

ненного из постоянных Паскаля, так и диамагнитных вкладов держателя и минерального масла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии акватиоцианата диспрозия с Trtz (отношение лиганд : металл ≈ 2 , кипячение в метаноле или ацетонитриле) мы выделили нейтральные (I, II) и катионный (III) моноядерные комплексы. Согласно полученным данным, соединения II и III изоморфны соответствующим иттриевым аналогам [4]. В нейтральном комплексе II координационный узел DyN_9 образуют три аниона NCS^- и две тридентатно координированные молекулы Trtz.

Достаточно заметное расхождение между вычисленной и экспериментальной величинами содержания C в комплексе I (47.50 против 48.91%) определяется условиями синтеза, а именно сравнительно быстрым образованием осадка соединения, что, по-видимому, привело к захвату молекул растворителя — MeOH. В случае комплекса II экспериментально определенное содержание N оказывается меньше вычисленного для соответствующего состава (22.40 против 21.06%), что обусловлено чрезвычайной легкостью отщепления сольватных молекул MeCN, по-видимому, еще при высушивании образца.

При уточнении рентгенограммы III установлено наличие примеси $[Dy(H_2O)_3(Trtz)(NCS)_3]$ (IIIb) (6.6%), координаты атомов для которой взяты из изоструктурного соединения Tb [8] (табл. 1). В катионном комплексе III координационная сфера Dy образована тремя атомами O молекул воды, пятью атомами N одного лиганда Trtz и двух анионов NCS^- . Во внешней сфере находятся молекулы воды, метанола, Trtz и один анион NCS^- .

Отсутствие данных РСА для I требовало дополнительных исследований для уточнения положения лигандов в координационной сфере нейтрального комплекса. В ИК-спектре I для групп NCS^- фиксируется расщепленная полоса при 2063 и 2050 cm^{-1} , что характерно для всех тиоцианатов РЗЭ. Кроме того, как и в случае иттриевых аналогов [4], в ИК-спектре I присутствуют интенсивные полосы колебаний $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$ лиганда Trtz при 1546 и 1517 cm^{-1} соответственно. Присутствие в структуре I координированных и внешнесферных молекул Trtz подтверждается наличием двух отчетливых различимых полос при 1374 и 1385 cm^{-1} соответственно.

Дополнительную и однозначную информацию о составе и положении в координационной сфере лигандов в I получили при исследовании твердофазного термолита. В температурном диапазоне 30–200°C на кривых ДСК (рис 2, а) на-

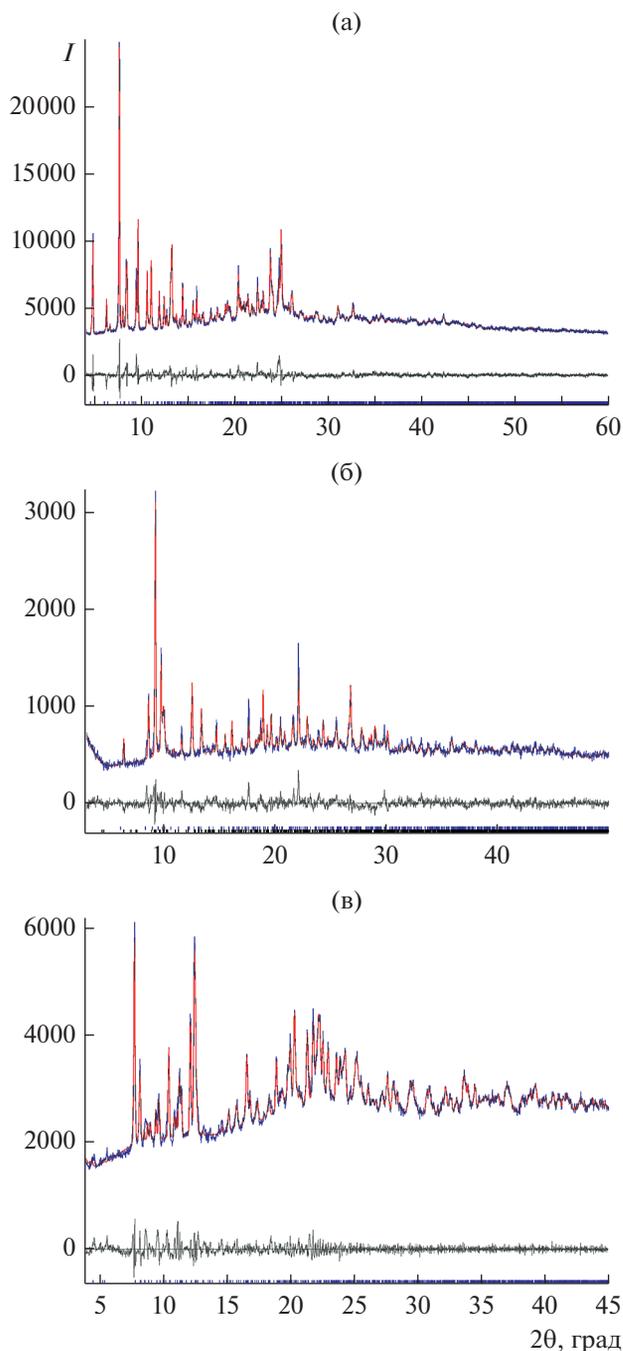


Рис. 1. Полнопрофильное уточнение структур II (а), III (б) и IV (в).

блюдаются широкие эндоэффекты, при этом потеря массы (рис 2, б) составляет 1.1%. В масс-спектре отходящих газов при этих температурах наблюдаются пики ионных токов для m/z : 15 [CH_3^+], 30 [CH_2O^+], характерных для метанола. В этом же диапазоне, по-видимому, также происходит удаление воды, поскольку ионные токи для m/z : 18 [H_2O^+] и 17 [OH^+] превышают фоновый уровень. При дальнейшем повышении

Таблица 1. Основные структурные данные и результаты уточнения структур II–IV

Параметр	Значение			
	II	III	IIIb	IV
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	14.5986(5)	10.6453(17)	13.60(10)	11.5313(13)
$b, \text{Å}$	15.2271(6)	19.7520(13)	21.23(10)	18.460(4)
$c, \text{Å}$	20.0463(14)	21.240(3)	19.73(22)	20.948(3)
$\alpha, \text{град}$	71.9507(6)	90	85.7(8)	112.175(11)
$\beta, \text{град}$	85.050(5)	94.805(10)	76.8(11)	91.032(12)
$\gamma, \text{град}$	82.939(4)	90	69.5(8)	103.036(11)
$V, \text{Å}^3$	4199.2(4)	4450.4(10)	5193(81)	3996.4(11)
Z	4	4	8	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.59	1.61	1.78	
R_{Bragg}	1.779	3.365	1.790	
Интервал $2\theta, \text{град}$	4–60	3–50		4–45
Шаг $2\theta, \text{град}$	0.02	0.02		0.02
Параметры	36	33		
R_{exp}	1.55	4.22		1.64
R_{wp}	3.83	6.46		3.03
R_p	2.62	4.96		2.07
GOOF	2.46	1.53		1.85

* Содержание в смеси III–IIIb = 93.4(9) : 6.6(9).

температуры на кривых ДСК наблюдается экзоэффект (39.0 Дж/г) при 208°C, при этом потеря массы незначительна. Можно предположить, что выделение тепла на этой стадии происходит из-за

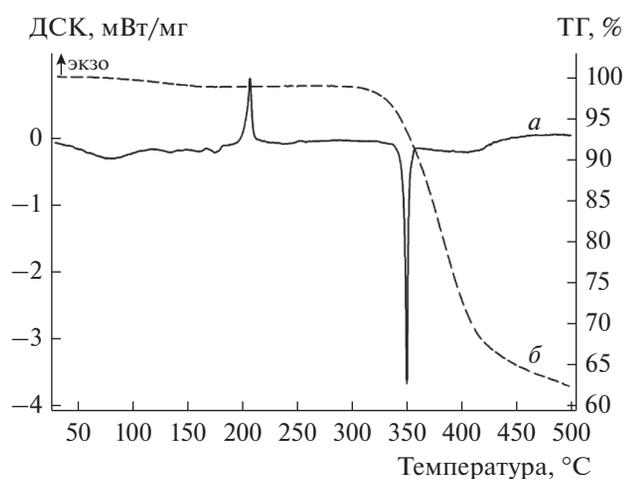


Рис. 2. Кривые ДСК (а) и ТГ (б) комплекса I при нагревании в потоке аргона.

вхождения Trtz во внутреннюю координационную сферу комплекса I с образованием интермедиата типа $[\text{Dy}(\text{Trtz})_2(\text{NCS})_3]$ (IV). Данное предположение подтверждается результатами сравнительного анализа ИК-спектров исходного комплекса I и IV, поскольку в спектре интермедиата, в отличие от I, присутствует только одна четко различимая полоса колебания колец Trtz при 1375 см^{-1} .

Автоиндирование рентгенограммы продукта IV проведено по программе DICVOL04 [9]. Результаты полнопрофильного уточнения приведены на рис. 1в, табл. 1.

Таким образом, можно заключить, что возможность высокотемпературного внедрения изначально внешнесферной молекулы Trtz во внутреннюю сферу Ln^{3+} при нагревании комплексов типа $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{Trtz})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Trtz}$ сохраняется для соединений как легких (Eu [4]), так и тяжелых лантанидов.

Магнитные свойства соединений II и III исследовали в диапазоне 2–300 К в постоянном магнитном поле 5000 Э. Значения $\chi_m T$ (300 К)

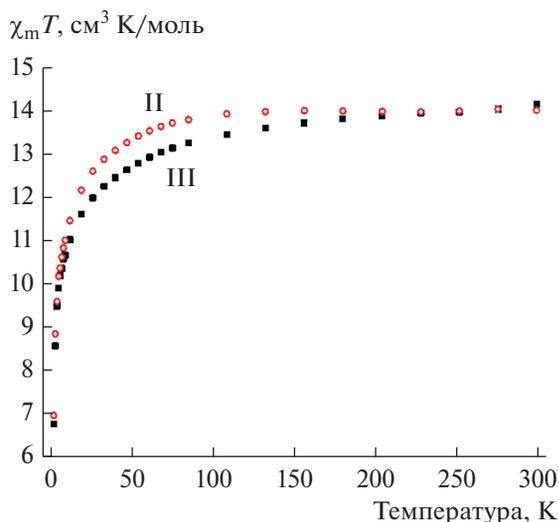


Рис. 3. Температурные зависимости $\chi_m(T)$ соединений II и III в постоянном магнитном поле 5000 Э.

равны 13.81 и 14.16 $\text{см}^3 \text{К/моль}$ (рис. 3) для комплексов II и III соответственно, они удовлетворительно согласуются с теоретическим значением 14.17 $\text{см}^3 \text{К/моль}$ для одного свободного иона Dy^{3+} ($4f^9$, ${}^6H_{15/2}$, $g = 4/3$) [10]. Величины $\chi_m T$ обоих комплексов при понижении температуры до 100 К уменьшаются незначительно, а при дальнейшем охлаждении – все более заметно, достигая при 2 К минимальных значений – 6.97 $\text{см}^3 \text{К/моль}$ для комплекса II и 6.77 $\text{см}^3 \text{К/моль}$ для комплекса III. Подобный ход зависимостей типичен для комплексов Dy [3, 11–13]. С учетом близости теоретических и экспериментальных значений $\chi_m T(300 \text{ К})$ можно заключить, что магнитное поведение II и

III в описанных условиях определяется практически исключительно природой Dy^{3+} .

С целью установления наличия/отсутствия у полученных комплексов свойств молекулярных магнетиков (SMMs) было проведено исследование магнитного поведения II и III в динамическом режиме, т.е. в переменных полях различной напряженности. В нулевом магнитном поле на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости комплекса III наблюдался лишь незначительный рост величин $\chi''(\nu)$ вплоть до значения 0.12 $\text{см}^3/\text{моль}$ при максимальной доступной частоте используемого оборудования $\nu = 10000 \text{ Гц}$. Это свидетельствует о некотором замедлении релаксации намагниченности для III, но отсутствие на зависимостях $\chi''(\nu)$ максимумов не позволяет провести количественное определение важнейших характеристик процесса. Для комплекса II медленная магнитная релаксация в нулевом поле не обнаружена.

Как известно, приложение внешнего магнитного поля уменьшает вероятность квантового туннелирования, что может привести к уменьшению скорости релаксации. Измерения динамической магнитной восприимчивости в ненулевых магнитных полях привели к появлению значимого сигнала на мнимых компонентах динамической магнитной восприимчивости комплексов II (рис. 4) и III (рис. 5). Варьирование величины напряженности внешнего магнитного поля H_{DC} позволило определить оптимальное поле, при наложении которого максимумы на соответствующих зависимостях $\chi''(\nu)$ расположены при наименьших значениях частоты, что соответствует наибольшим временам релаксации. Для обоих

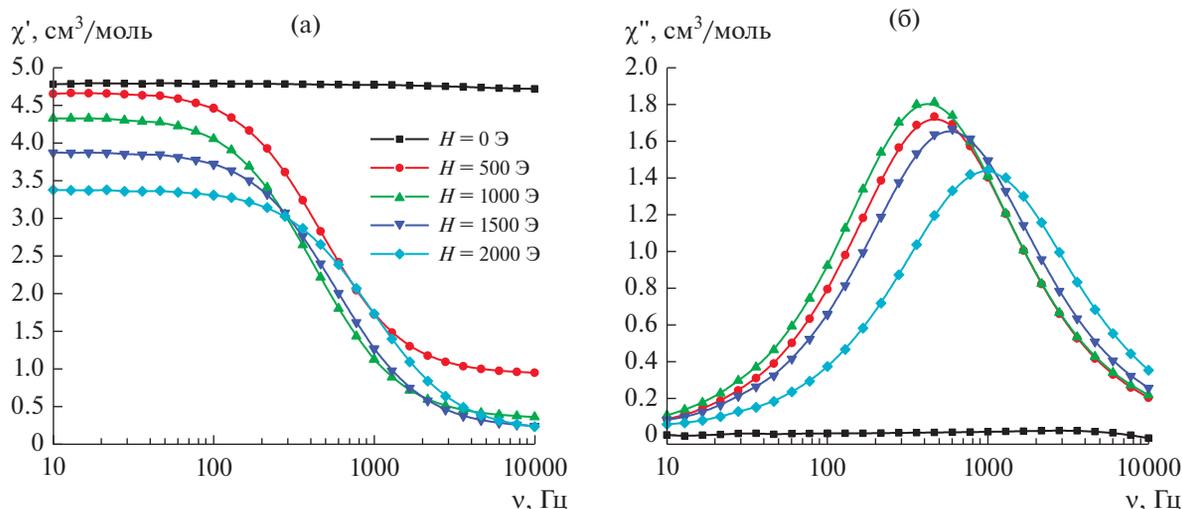


Рис. 4. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса II при $T = 2 \text{ К}$ в магнитных полях различной напряженности.

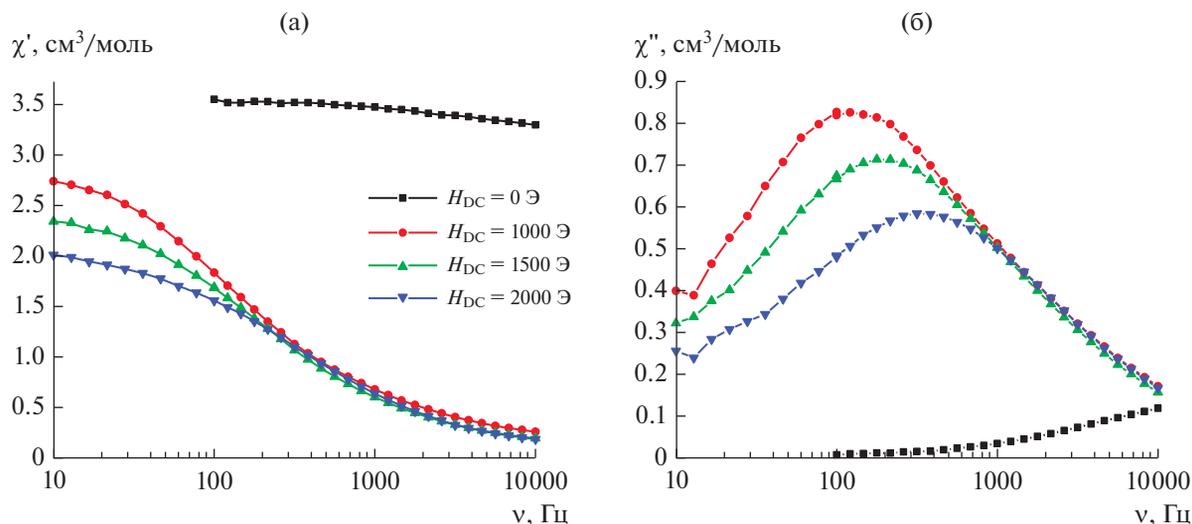


Рис. 5. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса III при $T = 2$ К в магнитных полях различной напряженности.

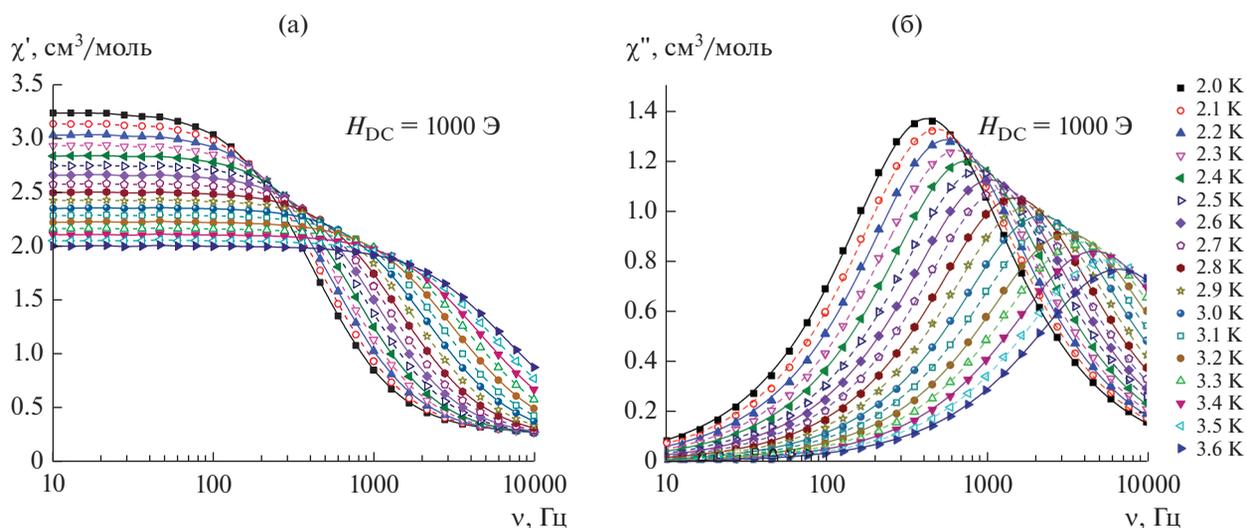


Рис. 6. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса II в магнитном поле напряженностью $H = 1000$ Э в интервале $T = 2-3.6$ К (линии – аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая).

комплексов оптимальное поле составляет $H_{DC} = 1000$ Э (рис. 4, 5).

С целью определения температурной зависимости времен релаксации в оптимальном поле частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в интервалах температур 2–3.6 К (рис. 6) и 2–7 К (рис. 7) для комплексов II и III соответственно. Времена релаксации намагниченности определяли аппроксимацией зависимостей мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты с использованием

обобщенной модели Дебая. На основании этих данных рассчитаны зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ для комплексов II и III (рис. 8).

Для определения параметров релаксационных процессов в комплексе II проводили аппроксимацию высокотемпературной (3.6–3.4 К) части зависимости $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, описывающим процесс релаксации Орбаха. Наилучшее приближение теоретической зависимости к экспериментальным дан-

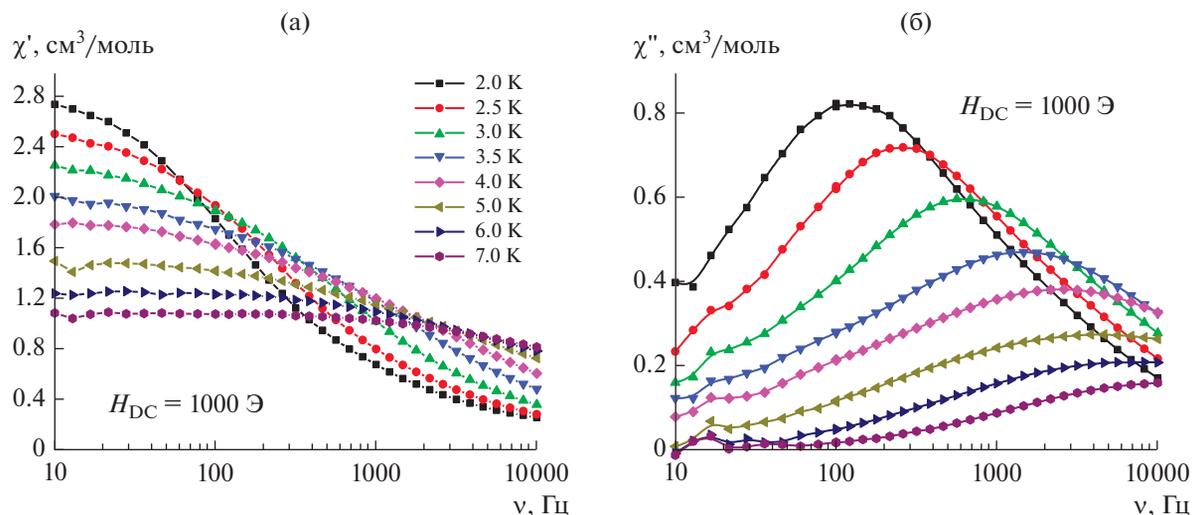


Рис. 7. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса III в магнитном поле напряженностью $H = 1000$ Э в интервале $T = 2-7$ К (линии – проводники для глаз (а), аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая (б)).

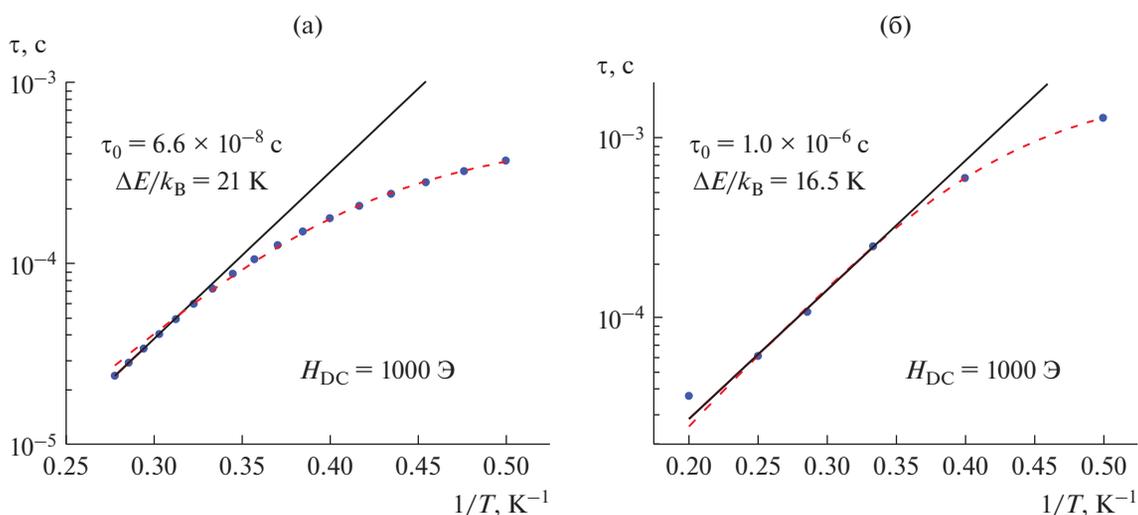


Рис. 8. Зависимость времени релаксации комплекса II (а) и III (б) в оптимальном магнитном поле $H_{DC} = 1000$ Э от обратной температуры. Сплошная линия – аппроксимация высокотемпературного участка ($T = 3.6-3.4$ К (II), $5-3$ К (III)) уравнением Аррениуса; пунктирная линия – аппроксимация с использованием суммы прямого и орбаховского механизмов релаксации.

ным получено при значении предэкспоненциального множителя $\tau_0 = 6.6 \times 10^{-8}$ с и барьера перемагничивания молекулы $\Delta E/k_B = 21$ К. Отклонение хода зависимости $\ln \tau(1/T)$ от линейного при увеличении температуры указывает на наличие дополнительных механизмов релаксации. Для выявления дополнительных путей релаксации и определения их параметров была проведена аппроксимация с использованием суммы нескольких механизмов. Наилучшее приближение экспериментальных данных и теоретической кри-

вой получены для суммы прямого механизма релаксации и механизма релаксации Орбаха:

$$\tau^{-1} = A_{\text{direct}} H^n T + \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T),$$

где A_{direct} и n – параметры прямого механизма релаксации; T – температура; τ_0 – время наименьшей релаксации; $\Delta E/k_B$ – высота энергетического барьера перемагничивания молекулы; k_B – постоянная Больцмана. Полученные в результате аппроксимации во всем исследуемом диапазоне температур (2–3.6 К) значения параметров оказа-

лись равны: $A_{\text{direct}} = 9.7 \times 10^{-10} \text{ с К}^{-1} \text{ Э}^{-n}$, $n = 4.0$, $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-7} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 20 \text{ К}$.

Наблюдаемые для комплекса III максимумы на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости заметно уширены (рис. 7), что может свидетельствовать о наличии второго максимума, присутствие которого, возможно, вызвано разупорядочением протонов в молекуле воды комплекса III. Аппроксимация высокотемпературной (5–3 К) части зависимости времени релаксации от обратной температуры уравнением Аррениуса позволила оценить время наискорейшей релаксации $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ с}$ и барьера перемагничивания молекулы $\Delta E/k_B = 17 \text{ К}$. В то же время аппроксимация в интервале 2–7 К, как и в случае комплекса II, дала приемлемые с физической точки зрения результаты только при использовании суммы прямого механизма релаксации и механизма релаксации Орбаха. Параметры наилучшего приближения: $A_{\text{direct}} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ с К}^{-1} \text{ Э}^{-n}$, $n = 4.0$, $\tau_0 = 5.9 \times 10^{-7} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 19 \text{ К}$.

Можно заключить, что значения $\Delta E/k_B$, полученные с использованием суммы прямого и орбаховского механизмов релаксации, согласуются с аналогичной величиной, полученной на основании аппроксимации высокотемпературного участка уравнением Аррениуса. Этот факт свидетельствует о том, что уже при температурах выше 3.4 К (для II) и 5 К (для III) основной вклад в релаксацию молекулы вносит именно механизм Орбаха.

Таким образом, комплексы II и III являются представителями так называемых field-induced SMMs, т.е. демонстрируют существенно замедленную релаксацию намагниченности при приложении постоянных магнитных полей.

С учетом ранее полученных результатов исследования тиоцианатных SMMs с бидентатными N-донорными лигандами *Viру* и *Phen*, близкими по природе к *Trtz* [3], можно предположить, что увеличение дентатности таких лигандов приводит к ухудшению свойств SMM. Действительно, для комплексов $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Viру})_2] \cdot 0.5(\text{Viру}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, исследованных в [3], величины $\Delta E/k_B$ составляют, соответственно, 28 и 27 К. Сделанное предположение дополнительно подтверждается результатами исследования тиоцианатного комплекса $[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{Terpy})_2]$ с другим тридентатным N-донорным лигандом подобного строения – 2,2';6',2"-терпиридином (**Terpy**) [14]. Для указанного соединения, даже при приложении постоянных магнитных полей различной напряженности, удается установить только факт наличия несколько замедленной релаксации намагниченности, однако

определение важнейших характеристик процесса ($\Delta E/k_B$ и τ_0) невозможно. Полученные результаты подтверждают обнаруженные ранее теоретические закономерности влияния геометрии координационного окружения на свойства SMM гетеролептических тиоцианатных комплексов *Dу* [15]. Действительно, геометрическая жесткость тридентатных лигандов *Trtz* и *Terpy* [14], очевидно, делает невозможным реализацию “сэндвичевой” геометрии КО, оптимальной для проявления свойств SMM у комплексов *Dу* согласно [15].

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, а также литературные данные для тиоцианатных комплексов РЗЭ с гетероциклическими полидентатными N-донорными лигандами [3, 16, 17], свидетельствуют о тенденции тиоцианатов РЗЭ формировать соединения как с координированными, так и с внешнесферными молекулами таких лигандов. Переход полидентатного N-лиганда из экзо- в эндокоординацию происходит при повышении температуры, причем характеристики процесса определяются природой как иона Ln^{3+} (в первую очередь, величиной ионного радиуса), так и органического лиганда (его стерическими особенностями). Кроме того, известные результаты исследования подобных комплексов как SMM свидетельствуют об отрицательном влиянии увеличения дентатности N-донорного лиганда на параметры соответствующих процессов медленной магнитной релаксации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10407). Исследование комплексов методом элементного анализа выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang Ch.* Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Singapore: J. Wiley & Sons, 2010. 588 p.
2. *Wang B., Jiang S., Wang X., Gao S.* // Rare Earth Coord. Chem. Fundamentals and Applications. Pt 9 / Ed. Huang Ch. J. Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., 2010. P. 355.

3. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3561.
4. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V., Efimov N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 12. P. 745. <https://doi.org/10.1134/S1070328418120060>
5. TOPAS. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2005.
6. *Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Novotortsev V.M.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 16. P. 2654.
7. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 660. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110064>
8. *Goel N.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 3. P. 529.
9. *Boultif A., Louër D.* // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. № 5. P. 724.
10. *Benelli C., Gatteschi D.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2369.
11. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806.
12. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Ilyukhin A.B. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6199.
13. *Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Efimov N.N. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3369.
14. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 499.
15. *Rinehart J.D., Long J.R.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
16. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 6. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S1070328417060057>
17. *Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 76.