

УДК 541.49:546.643,268.5

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ МОНОЯДЕРНЫХ АКВА- И АКВАХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (Tb, Dy, Er, Yb) С БИПИРИДИНОМ¹

© 2021 г. С. П. Петросянц^{1, *}, К. А. Бабешкин^{1, **}, А. Б. Илюхин¹, Н. Н. Ефимов¹

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

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

**e-mail: bkonstantan@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

С использованием солей $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) и 2,2'-бипиридина (Bipy) синтезированы комплексы $[\text{Tb}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (I), $[\text{Ln}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (II), Yb (IV)), $[\text{Er}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Yb}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (V). Структура комплекса V исследована методом РСА (CIF file CCDC № 2024688). Из рассмотрения магнитных характеристик синтезированных комплексов следует, что замещение молекул воды в координационной сфере аквахлоридов на бидентатный Bipy приводит к получению молекулярных магнетиков со значимыми барьерами перемагничивания, особенно в случае соединения иттербия, $\Delta E/k_B([\text{Yb}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Bipy}) = 43 \text{ K}$.

Ключевые слова: хлориды лантанидов, комплексы с Bipy, магнетизм, молекулярные магнетики

DOI: 10.31857/S0132344X21030038

Молекулярные магнетики (SMM – single-molecule magnet) представляют собой современную альтернативу традиционным магнитным материалам. До открытия SMM веществами с магнитными центрами наименьшего размера считались наночастицы, которые на сегодняшний день широко известны и достаточно подробно исследованы [1–4]. Однако преимущество SMM перед наночастицами состоит не только в их меньшем размере, но и в однородности, относительной простоте синтеза и возможности варьирования магнитных свойств за счет использования различных лигандов при создании молекулярных систем.

В последнее десятилетие среди SMM наибольшее внимание исследователей привлекают комплексы РЗЭ [5–7]. Именно для таких соединений на сегодняшний день получены как наибольшие значения барьеров перемагничивания, так и температур блокировки [8–16]. Эти исключительные достижения обусловлены большой локальной анизотропией ионов тяжелых (начиная с Tb) лантанидов. Их магнитная анизотропия в сочетании с большими магнитными моментами определяет перспективность синтеза и исследования магнетизма в моноядерных комплексах ионов лантани-

дов [17–19]. Однако прогнозирование свойств SMMs на основе лантанидов остается нетривиальной задачей. Исследования последних лет показывают, что магнитное поведение $4f$ -SMMs очень чувствительно к структурным особенностям соединений, влиянию поля лигандов, а также наличию и силе магнитных взаимодействий как внутри-, так и межмолекулярных. В частности, недавно были выявлены корреляции между координационным окружением (КО) и магнитной релаксацией $4f$ -SMMs при изучении тиоцианатных комплексов Dy, Er и Yb с 2,2'-бипиридином (Bipy) и 1,10-фенантролином (Phen) [20, 21].

С целью систематического исследования влияния лигандного состава на магнитную релаксацию $4f$ -SMMs в настоящей работе синтезированы моноядерные хлоридные комплексы с бидентатным гетероциклическим лигандом Bipy, $[\text{Tb}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (I), $[\text{Ln}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (II), Yb (IV)), $[\text{Er}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Yb}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (V). Чистота полученных продуктов подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА), магнитное поведение всех комплексов исследовано с применением методов статической и динамической магнитной восприимчивости.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X21030038 для авторизованных пользователей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), Bipy (Aldrich), CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ без дополнительной очистки или осушки. Все операции проводили на воздухе.

Синтез $[\text{Tb}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (I). К подогретому до $T \approx 40^\circ\text{C}$ раствору $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.181 г, 0.484 ммоль) в 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ добавляли раствор Bipy (0.156 г, 1.00 ммоль) в 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, смесь перемешивали до охлаждения до комнатной температуры. Гомогенный раствор переносили в выпарительную чашку, через неделю изотермического концентрирования полученную фазу отделяли на фильтре, промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Выход 0.208 г (70% в расчете на Tb). По данным РФА, полученный продукт представлял собой смесь фаз I и $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. S1).

Синтез $[\text{Dy}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Bipy}$ (II). Раствор $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.191 г, 0.506 ммоль) в 15 CH_3OH вносили в раствор Bipy (0.260 г, 1.66 ммоль) в 10 мл CH_3OH . Полученную вязкую массу заливали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, растирали до получения кристаллической фазы, которую высушивали на воздухе. Выход 0.273 г (84% в расчете на Dy). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S2).

Найдено, %: C 27.45; H 4.36; N 5.99.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_8\text{Cl}_3\text{Dy}$ ($M = 647.256$)
вычислено, %: C 27.83; H 4.36; N 6.49.

Синтез $[\text{Er}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). Раствор $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.191 г, 0.500 ммоль) в 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вносили в подогретый до $T \approx 40^\circ\text{C}$ раствор Bipy (0.160 г, 1.017 ммоль) в 20 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, смесь перемешивали до охлаждения до комнатной температуры. Гомогенный раствор переливали в выпарительную чашку, через неделю изотермического концентрирования полученную фазу отделяли на фильтре, промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Выход 0.264 г (78% в расчете на Er). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S3).

Найдено, %: C 35.45; H 4.30; N 7.95.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cl}_3\text{Er}$ ($M = 676.062$)
вычислено, %: C 35.53; H 3.88; N 8.28.

Синтез $[\text{Yb}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Bipy}$ (IV). Раствор $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.193 г, 0.498 ммоль) в 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вносили в раствор Bipy (0.154 г, 0.984 ммоль) в 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и перемешивали 30 мин. Полученную вязкую массу обрабатывали аналогично II. Выход 0.273 г (84% в расчете на

Yb). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S4).

Найдено, %: C 27.45; H 4.36; N 5.95.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_8\text{Cl}_3\text{Yb}$ ($M = 657.796$)
вычислено, %: C 27.39; H 4.29; N 6.38.

Монокристаллы $[\text{Yb}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (V) выделяли из этанольного раствора, содержащего $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Bipy (соотношение 1 : 2).

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000. РФА проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Полнопрофильное уточнение по Ритвельду структур II, III и IV проведено по программе TOPAS [22] (рис. S2–S4, табл. 1).

РСА соединения V получен на дифрактометре Bruker SMART APEX2 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [23]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам с использованием программы SADABS [24]. Структура определена комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов и уточнена полноматричным анизотропно-изотропным МНК. Позиции атомов H в лигандах Bipy рассчитаны из геометрических соображений и уточнены в модели наездника, позиции атомов H молекул H_2O локализованы из Фурье-синтезов и уточнены с наложением ограничения (DFIX 0.90 0.03). Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [25]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры V приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные для структуры V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2024688; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Магнитное поведение комплексов II–IV исследовали методами статической и динамической магнитной восприимчивости на магнетометре PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне температур 2–300 К в постоянных магнитных полях напряженностью 0–5000 Э. Для исследований динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля напряженностью 5, 3 и 1 Э для диапазонов частот переменного поля 10–100, 100–1000 и 10–10000 Гц соответственно. Такие условия измерения позволили как избежать нагревания образца при низких температурах (может происходить при больших значениях амплитуды и частоты модуляции), так и получить наилучшее соотношение сигнал : шум. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в мине-

Таблица 1. Результаты уточнения структур II–IV

Параметр	Значение		
	II	III	IV
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	11.6696(13)	17.3380(19)	11.66197(50)
$b, \text{Å}$	10.909(6)	9.2085(12)	10.94937(35)
$c, \text{Å}$	10.1771(6)	17.2682(15)	10.08126(38)
α , град	86.072(8)	90	85.7694(25)
β , град	74.814(8)	117.3185(63)	74.6135(28)
γ , град	79.626(7)	90	79.5111(30)
$V, \text{Å}^3$	1229.59(18)	2449.52(49)	1219.970(82)
Z	2	4	2
Интервал 2θ , град	5–50	5–50	5–50
Шаг 2θ , град	0.02	0.02	0.02
$R_{\text{экс}}$	1.38	3.16	3.74
$R_{\text{вп}}$	5.31	4.08	5.49
$R_{\text{н}}$	3.50	3.05	4.11
GOOF	3.86	1.29	1.47

ральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля [26]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом как диамагнитного вклада самого образца, оцененного из постоянной Паскаля, так и диамагнитных вкладов минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез координационных соединений с использованием в качестве исходных веществ гидратированных солей часто проводят в смешанных сольвосистемах вода–спирт, что сказывается на разнообразии выделяемых продуктов. В случае комплексов с Viry состав продуктов также зависит от соотношения лиганд : комплексообразователь. Реализуется возможность выделения соединений с различным количеством бидентатного лиганда, хлорид-ионов и молекул воды во внутренней и внешней координационной сферах [27]. Все эти факторы приводят к тому, что в случае каждого комплексообразователя приходится подбирать условия для получения чистого (по данным РФА) образца. Например, синтез комплекса IV (XEWUR [28]) приведен для отношения $\text{Viry} : \text{Yb} \approx 2$, увеличение мольного отношения $\text{Viry} : \text{Yb}$ до 3 также дало чистый XEWUR. Ком-

плекс IV всегда присутствовал и в других синтезах с использованием 95%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и при варьировании как нагрева, так и порядка введения реагентов, но при этом наряду с XEWUR получили комплекс $[\text{Yb}(\text{Viry})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [28].

Соединения II–IV однофазны (рис. S2–S4, в табл. 1). Во всех соединениях координационное число атома Ln равно 8, полиэдры наиболее близки к двушапочной тригональной призме (II, IV; рис. 1a) и квадратной антипризме (III; рис. 16). РФА продукта, полученного в результате синтеза соединения I, показал, что образец не однофазен (рис. S1) и содержит ~10% $[\text{Tb}(\text{Viry})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (EPUPUC, [29]). При синтезе I для любых условий не удалось получить однофазный продукт.

Из раствора $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Viry (соотношение 1 : 2) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ нам удалось выделить монокристалльный продукт V и выполнить его PCA (табл. 2). Данная структура ранее была известна [28], однако качество сделанного нами PCA на полученном монокристалле V оказалось существенно лучше описанного в литературе, в частности параметры структуры были определены с большей точностью.

Магнитные свойства всех полученных комплексов были исследованы в диапазоне 2–300 К

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры V

Параметр	Значение
<i>M</i>	543.67
<i>T</i> , К	150(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	14.2178(5)
<i>b</i> , Å	7.6379(3)
<i>c</i> , Å	17.3344(6)
β, град	90.8530(10)
<i>V</i> , Å ³	1882.21(12)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	1.919
μ, мм ⁻¹	5.418
<i>F</i> (000)	1052
Размер образца, мм	0.2 × 0.18 × 0.06
Интервал θ, град	2.350–29.578
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Число измеренных отражений	17310
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4957 (0.0394)
Полнота до θ = 25.242°, %	99.9
Макс., мин. пропускание	0.4929, 0.38
Число параметров	236
<i>S</i>	1.000
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0293, 0.0610
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0532, 0.0684
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e/Å ³	1.733/–0.750

во внешнем магнитном поле 5000 Э (рис. 2). Зависимости $\chi_m T(T)$ для комплексов II и III имеют схожий вид. При охлаждении от комнатной тем-

пературы до 2 К в достаточно широком интервале температур значения $\chi_m T$ практически не изменяются до 85 К (II) и 100 К (III), а затем следует достаточно плавное их уменьшение вплоть до 5 К. В процессе дальнейшего охлаждения наблюдается более резкое уменьшение значений $\chi_m T$ до минимальных при 2 К. Для Yb-содержащего комплекса IV наблюдается уменьшение значений $\chi_m T$ с понижением температуры примерно с равной скоростью во всем диапазоне температур.

Таблица 3. Экспериментальные* и теоретические значения $\chi_m T$ для изолированных ионов Ln³⁺

Соединение	$\chi_m T$ (300 К)	$\chi_m T$ (теор.)	$\chi_m T$ (2 К)
	см ³ К/моль		
I	11.89	11.82	6.51
II	14.46	14.17	7.63
III	11.66	11.48	5.16
IV	2.54	2.57	1.12

* Постоянное поле 5000 Э.

Вид полученных зависимостей $\chi_m T(T)$ для всех комплексов соответствует таковой для моноядерных комплексов аналогичных лантанидов [30], а значения $\chi_m T$ (300 К) комплексов II–IV удовлетворительно согласуются с теоретическими для изолированных ионов Ln³⁺ (табл. 3). Учитывая достаточно большие (>6.5 Å) расстояния Ln...Ln в

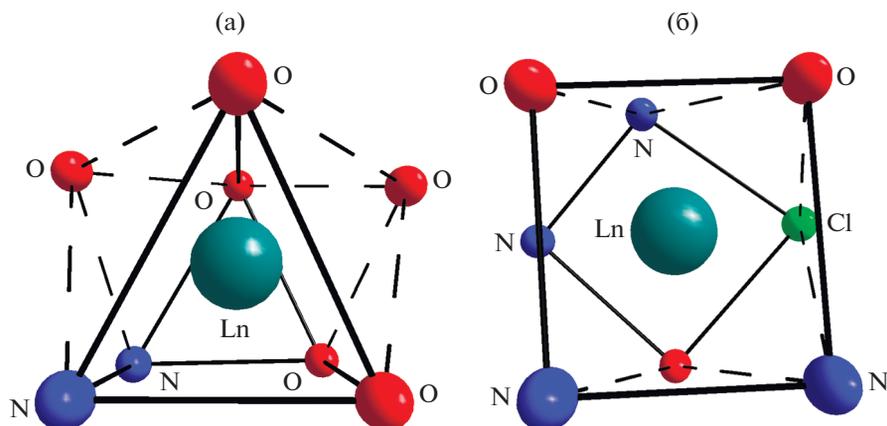


Рис. 1. Координационные полиэдры лантанидов для соединений II и IV (а); III (б).

комплексах II–IV можно сделать вывод об определяющем влиянии на магнитное поведение этих комплексов природы иона Ln^{3+} .

Для достаточно большого числа комплексов тяжелых лантанидов наблюдается медленная релаксация намагниченности. С целью проверки наличия медленной магнитной релаксации для полученных в данной работе комплексов были проведены исследования динамической магнитной восприимчивости всех соединений. В результате этих измерений получены частотные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') компоненты магнитной восприимчивости в магнитных полях до 5000 Э при 2 К.

В нулевом магнитном поле значимый сигнал на кривых $\chi''(\nu)$ наблюдается только для комплекса II. Однако максимум находится за пределами ширины частотного диапазона используемого оборудования, что не позволяет определить параметры медленной магнитной релаксации. Для всех остальных комплексов отклонения на зависимостях $\chi''(\nu)$ от нулевых значений оказываются в пределах погрешности измерения магнетометра. С целью уменьшения возможного влияния процесса квантового туннелирования намагниченности (КТН), способного увеличивать скорость релаксации, проведены измерения $\chi''(\nu)$ во внешних магнитных полях различной напряженности до 5000 Э для соединений II–IV (рис. S5–S7).

Приложение внешнего магнитного поля позволило обнаружить и исследовать медленную магнитную релаксацию для всех полученных соединений. Оптимальным магнитным полем, соответствующим наибольшим значениям времени релаксации, является 1000 Э для всех синтезированных комплексов. (рис. S5–S7). Были получены зависимости действительной (рис. S8) и мнимой (рис. 3) компонент магнитной восприимчивости от частоты в различных диапазонах температур в оптимальном магнитном поле. По результатам

аппроксимации изотерм $\chi''(\nu)$ с использованием обобщенной модели Дебая получены зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ (рис. 4).

Для соединения II на зависимостях $\chi''(\nu)$ наблюдается два пика (рис. 3а), один из которых при 5 К уже оказывается за правой границы частотного диапазона используемого оборудования (высокочастотный пик), тогда как второй, менее интенсивный, может быть зарегистрирован вплоть до 7 К (низкочастотный пик). Наличие двух пиков на зависимостях мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты ранее описано для монокристаллических SMM [31–36]. Объяснением этому может служить полиморфизм [37], из-за которого свойства молекулярного магнетика радикально меняются. Однако на рентгенограмме для комплекса II отсутствуют какие-либо признаки второй фазы. Также возникновение второго пика на $\chi''(\nu)$ возможно в результате внутри- или межмолекулярного взаимодействия между ионами лан-

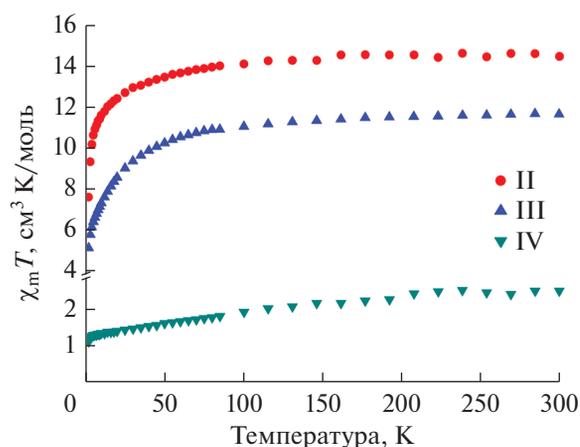


Рис. 2. Температурные зависимости $\chi_m T(T)$ соединений II–IV в постоянном магнитном поле 5000 Э.

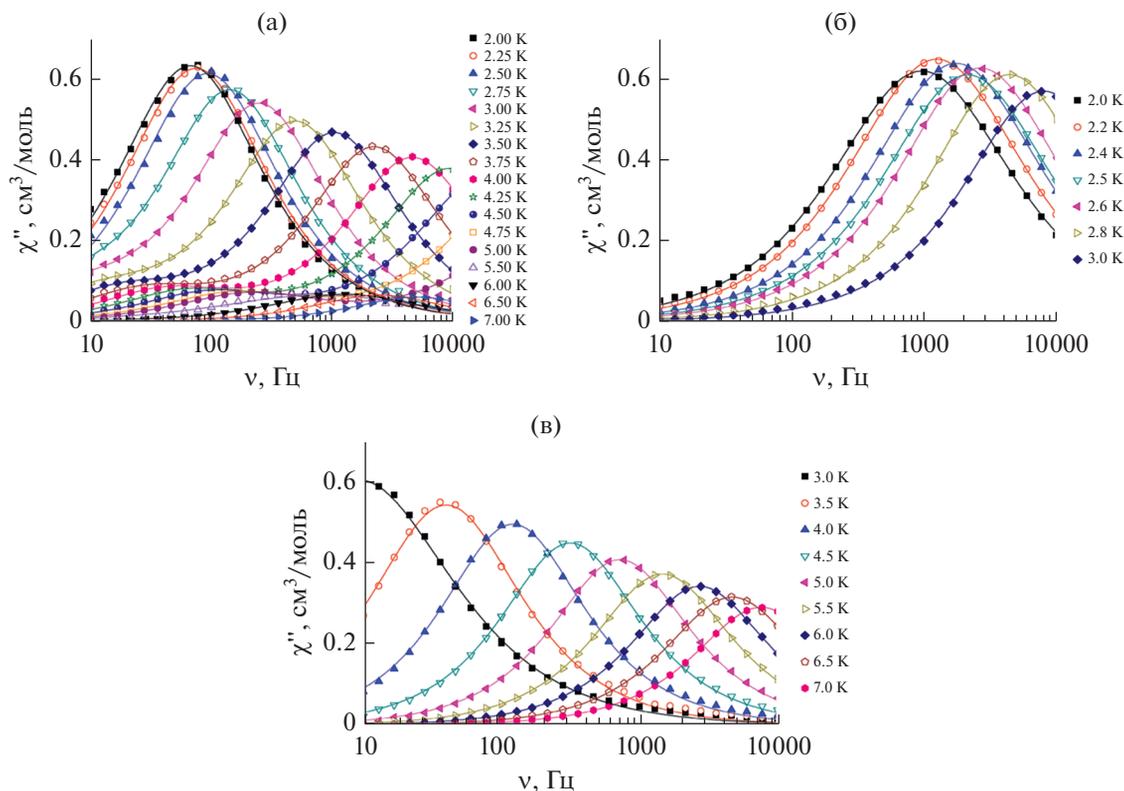


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости комплексов II (а), III (б), IV (в) в магнитном поле 1000 Э (линии – аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая).

танидов [38]. Однако минимальное расстояние $Du-Du = 6.78 \text{ \AA}$, что исключает наличие межмолекулярного магнитного взаимодействия. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что наличие двух пиков, вероятно, связано с разупорядочением иона водорода в координированной молекуле воды, как и в ранее исследованных производных бенхротренкарбоновой кислоты [39]. Еще одной возможной версией может быть возникновение второго релаксационного пика из-за магнитного диполь-дипольного взаимодействия [40]. Релаксационные параметры были определены как для обоих наблюдаемых релаксационных процессов.

Для определения параметров релаксационных процессов полученных соединений проводили аппроксимацию высокотемпературных участков (табл. 4) зависимостей $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса, описывающим механизм релаксации Орбаха:

$$\tau_{Or}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T),$$

где $\Delta E/k_B$ – высота энергетического барьера перемещения молекулы; k_B – постоянная Больцмана, τ_0 – наименьшее время релаксации, T – температура. Оптимальное соответствие теоретических зависимостей и экспериментальных данных для соответствующих диапазонов температур было по-

лучено с использованием наборов параметров для комплексов II–IV, представленных в табл. 4. Для всех полученных комплексов, проявляющих медленную магнитную релаксацию, на зависимостях $\tau(1/T)$ наблюдается отклонение от линейности (рис. 4). Видимо, в релаксации намагниченности также участвуют другие механизмы, определив которые, мы можем получить полное релаксационное уравнение для каждого из комплексов.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных $\tau(1/T)$ для полученных комплексов II (низкочастотный пик) и IV, проявляющих медленную магнитную релаксацию, была достигнута при использовании суммы механизмов релаксации Орбаха и Рамана ($\tau_{Ram}^{-1} = C_{Ram} T^{n_{Ram}}$), где C_{Ram} и n_{Ram} – параметры механизма релаксации Рамана. При аппроксимации всего объема экспериментальных данных для высокочастотного пика комплексов II и III оптимальной является сумма процессов релаксации Рамана и КТН ($\tau_{КТН}^{-1} = B_{КТН}$). Наилучшее приближение теоретической зависимости к экспериментальным данным для всех полученных результатов найдено при использовании релаксационных параметров, представленных в табл. 4. Использование других механизмов релаксации и их сумм приводит к недостаточно хорошему

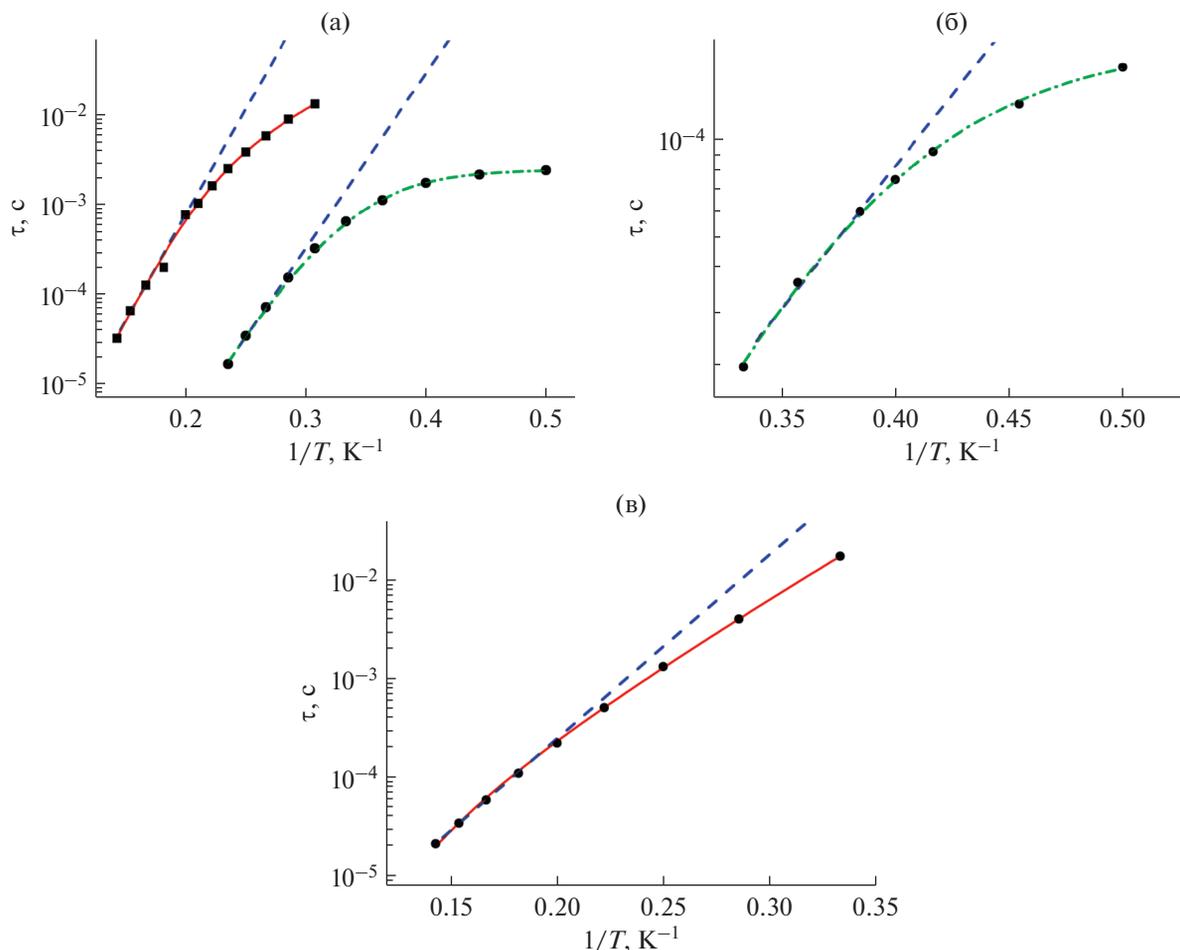


Рис. 4. Зависимости времени релаксации комплекса II (а, квадраты – низкочастотный пик, круги – высокочастотный пик), III (б), IV (в) в магнитном поле 1000 Э от обратной температуры. Пунктирные линии – аппроксимация высокотемпературных участков с использованием механизма Орбаха; сплошные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Орбаха и Рамана; штрихпунктирные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Рамана и КТН.

совпадению экспериментальных данных и теоретической кривой и/или избыточной параметризации. По результатам проведенных исследований видно, что соединения II–IV проявляют свойства молекулярных магнетиков во внешнем магнитном поле.

Возможность влияния эффекта квантового туннелирования при рассмотрении релаксации намагниченности молекулярных систем, помещенных во внешнее магнитное поле, до сих пор окончательно не выяснена. В нулевых магнитных полях эффект КТН зачастую оказывается основным механизмом магнитной релаксации. Считается, что КТН может быть полностью подавлено при приложении магнитного поля оптимальной напряженности. Так, в ряде работ, посвященных исследованиям медленной магнитной релаксации комплексов Ду авторы заявляют о том, что в оптимальных магнитных полях эффект КТН полностью пропадает [41, 42]. Однако другие исследователи утверждают, что для некоторых соеди-

нений, несмотря на приложение внешнего постоянного магнитного поля, процесс КТН не удается полностью подавить. Так, в исследовании [43] отсутствие медленной релаксации для комплекса Eг авторы объясняют именно существенным влиянием КТН. В [44] показано, что влияние КТН имеет место быть даже в присутствии поля напряженностью 2000 Э. Более того, в [45] аналогично комплексу II наблюдается несколько пиков на зависимости $\chi''(\nu)$ в постоянном магнитном поле 1500 Э, которые также рассматривают как два разных релаксационных процесса. Один из этих релаксационных процессов авторы указанной работы аппроксимируют суммой механизмов релаксации Орбаха и КТН. Более детальное обсуждение наиболее реальных путей релаксации системы имеет смысл проводить при наличии квантово-химических расчетов, позволяющих провести оценку вероятности ее прохождения по тому или иному механизму.

Таблица 4. Результаты аппроксимации зависимостей $\tau(1/T)$ для комплексов II–IV

Комплекс		II (высокочастотный пик)	I (низкочастотный пик)	III	IV
Рисунок		4а		4б	4в
Орбах	Диапазон температур, К	6–7		2.6–3	6–7
	$\Delta E/k_B$, К	45	54	20	43
	τ_0 , с	4.0×10^{-10}	1.5×10^{-8}	2.3×10^{-8}	1.7×10^{-8}
Орбах + Раман	Диапазон температур, К	2–7		2–3	3–7
	$C, K^{-n_{\text{Raman}}} \text{ с}^{-1}$		0.18		8.6×10^{-4}
	n_{Raman}		5.1		9.0
	$\Delta E/k_B$, К		60		31
	τ_0 , с		7.2×10^{-9}		7.0×10^{-7}
Раман + КТН	Диапазон температур, К	2–7		2–3	3–7
	$C, K^{-n_{\text{Raman}}} \text{ с}^{-1}$	7.0×10^{-3}		2.26	
	n_{Raman}	11		9	
	$B_{\text{КТН}}$	412		4945	

Для комплексов лантанидов с объемными N-донорными лигандами, такими как Viру , величина барьера перемагничивания для комплекса III весьма существенна. Так, $\Delta E/k_B$ комплекса III (20 К) меньше $\Delta E/k_B$ для комплекса $[\text{HViру}] - [\text{Er}(\text{Viру})_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (35 К) [21]. Наиболее вероятная причина этого, как можно судить на основании [21, 46–48], состоит в том, что квадратная антипризма является более перспективным полиэдром с точки зрения медленной магнитной релаксации и проявления свойств SMM комплексами Er, чем двушапочная тригональная призма (рис. 1а). Также для Er существенную роль играет однородность КО, чего не достигается в полученном соединении III, так как в нем присутствуют донорные центры двух видов – O и N.

В [21, 49–51] показано, что для соединений Yb увеличение числа типов атомов в координационном полиэдре Yb приводит к росту величины барьера перемагничивания ΔE . Координационный полиэдр комплекса Yb с рекордным значением ΔE среди Yb-содержащих SMM – квадратная антипризма, как и в случае полученного нами соединения IV (рис. 1б). Это объясняет тот факт, что значение барьера перемагничивания для IV ($\Delta E/k_B = 43$ К), приближается к таковому для диспрозия (в данном классе соединений) и в настоя-

щее время входит в ряд самых больших из известных величин для соединений иттербия [21].

Дополнительно на КО и, соответственно, на магнитные свойства может влиять эффект кристаллической упаковки, наличие водородных связей и стекинг-взаимодействий в структуре полученных комплексов [37, 52]. Для соединения III наблюдаются только водородные связи между атомами хлора в КО лантанида и ионами водорода координированных молекул воды, за счет чего образуется разветвленная 3D-структура. Для соединений II и IV стекинг-взаимодействия и водородные связи Cl–H действуют кооперативно. При этом также образуется 3D-структура, в которой присутствуют параллельные плоскости, где расположены все координированные молекулы Viру . Такое упорядочение комплексных ионов дополнительно фиксирует их КО, что может негативно сказываться на проявлении ими свойств SMM.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что синтезированные соединения II–IV проявляют свойства индуцированных полем молекулярных магнетиков. Для комплекса II наблюдаются два релаксационных процесса, природа которых может быть связана как с разупорядочением иона водорода координированных молекул воды, так и с магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Комплекс

IV обладает барьером перемагничивания, сравнимым с рекордным значением для данного класса комплексов с РЗЭ. Кроме того, эмпирические закономерности зависимости барьера перемагничивания от типа и взаиморасположения донорных центров, полученные в работе [21] подтверждают свою актуальность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез и исследование комплексов I и II выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10407); синтез и исследование комплексов III и IV – Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20155). Исследование комплексов методом элементного анализа выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gatteschi D., Villain J., Sessoli R.* Molecular Nanomagnets. Oxford: Oxford University Press, 2006. 395 p.
2. *Winpenny R., Aromí G.* Single-Molecule Magnets and Related Phenomena. Springer, 2006. 262 p.
3. *Bartolomé S.J., Luis F., Fernandez J.F.* Molecular Magnets: Physics and Applications. Springer, 2014. 401 p.
4. *Benelli C., Gatteschi D.* Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides. Wiley, 2015. 450 p.
5. *Layfield R.A., Murugesu M.* Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism. Wiley-VCH, 2015. 368 p.
6. *Gupta S.K., Murugavel R.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 3685.
7. *Feng M., Tong M.-L.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 7574.
8. *Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 11445.
9. *Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C. et al.* // Angew. Chem. 2017. V. 129. P. 11603.
10. *Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D. et al.* // Nature. 2017. V. 548. P. 439.
11. *Woodruff D.N., Winpenny R.E., Layfield R.A.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 5110.
12. *Zhang P., Zhang L., Tang J.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 3923.
13. *Lee S., Ogawa T.* // Chem. Lett. 2017. V. 46. P. 10.
14. *Lu J., Guo M., Tang J.* // Chem. Asian J. 2017. V. 12. P. 2772.
15. *McAdams S.G., Ariciu A.-M., Kostopoulos A.K. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 216.
16. *Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.C. et al.* // Science. 2018. V. 362. P. 1400.
17. *Sessoli R., Powell A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 2328.
18. *Sorace L., Benelli C., Gatteschi D.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3092.
19. *Guo Y.-N., Ungur L., Granroth G.E. et al.* // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5471.
20. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3561.
21. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 12644.
22. TOPAS. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2005.
23. APEX II and SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
24. *Sheldrick G.M.* SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
26. *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>
27. *Petrosyants S.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 11. P. 749.
28. *Semenova L.I., Skelton B.W., White A.H.* // Australian J. Chem. 1999. V. 52(6). P. 551.
29. *Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bunzli J.-G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 9265.
30. *Kahn O.* Molecular Magnetism. New York: VCH Publishers Inc., 1993. P. 380.
31. *Pinkowicz D., Ren M., Zheng L.-M. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 12502.
32. *Gupta S.K., Rajeshkumar T., Rajaraman G., Murugavel R.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 7168.
33. *Habib F., Luca O.R., Vieru V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 11290.
34. *Jeletic M., Lin P.H., Le Roy J.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19286.
35. *Lucaccini E., Briganti M., Perfetti M. et al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 5552.
36. *Ruiz J., Mota A.J., Rodríguez-Diéguez A. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 7916.
37. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
38. *Hu Z.-B., Jing Z.-Y., Li M.-M. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 10761.
39. *Gavrikov A. V., Koroteev P.S., Efimov N.N. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3369.
40. *Li J., Han Y., Cao F. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 9279.
41. *Yang L., Wang X., Zhu M. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2142.
42. *Zhang S., Mo W., Yin B. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 12393.
43. *Liu C., Li M., Zhang Y. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 24. P. 2940.
44. *Wang R., Wang H., Wang J. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 2998.

45. *Katoh K., Yasuda N., Damjanović M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2020. V. 26. P. 4805.
46. *Gonzalez J.F., Montigaud V., Saleh N. et al.* // Magnetochemistry. 2018. V. 4. P. 39.
47. *Lim K.S., Kang D.W., Song J.H. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 739.
48. *Silva M.R., Martín-Ramos P., Coutinho J.T. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 6752.
49. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806.
50. *Liu J.-L., Yuan K., Leng J.-D. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8538.
51. *Soussi K., Jung J., Pointillart F. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2015. V. 2. P. 1105.
52. *Kobayashi F., Ohtani R., Nakamura M. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 11. P. 7409.