

УДК 541.49:546.64,268.5

КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТОВ ЛАНТАНИДОВ (Dy, Er, Yb) С ТЕТРАМЕТИЛФЕНАНТРОЛИНОМ. СИНТЕЗ, ТЕРМОЛИЗ И SMM СВОЙСТВА¹

© 2021 г. С. П. Петросянц^{1,*}, К. А. Бабешкин^{1,**}, А. Б. Илюхин¹, Е. В. Белова^{1,2}, 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

**e-mail: bkonstantan@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Взаимодействием $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) с 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролином (Me_4Phen) в растворе этанола впервые получены моноядерные нейтральные комплексы $[\text{Ln}(\text{Me}_4\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Me}_4\text{Phen} \cdot 0.75\text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), идентифицированные по данным элементного анализа и РФА. Термоаналитическое исследование полученных продуктов зафиксировало переход внешнесферного лиганда Me_4Phen в первую координационную сферу. Установлено, что полученные соединения проявляют свойства молекулярных магнетиков.

Ключевые слова: тиоцианаты Dy, Er, Yb, Me_4Phen , магнитные свойства, молекулярные магнетики

DOI: 10.31857/S0132344X2104006X

Интерес к гетеролептическим тиоцианатным комплексам лантанидов, содержащим полидентатные N-донорные лиганды ($\text{Vi}^{\text{ru}} = 2,2'$ -бипиридин, Phen = 1,10-фенантролин и подобные), связан с их использованием в области экстракции, для создания новых типов сенсоров [1], в качестве компонента лекарства от рака груди [2]. Исследование фотофизических характеристик показало перспективность использования различных азотсодержащих лигандов для сенсбилизации люминесценции Ln^{3+} в подобных соединениях [3–10]. Особенности электронного строения незаполненных 4f-орбиталей определяют перспективность использования Ln^{3+} в направленном конструировании систем с разнообразными магнитными свойствами [11, 12].

Наиболее исследованным из всех лантанидов в качестве магнитного центра для молекулярных магнетиков (SMM) является Dy, его эффективность доказывают последние публикации группы проф. Лайфилда [13]. В последнее время интерес исследователей стали привлекать также соединения других крамерсовых ионов (имеющих нечетное число электронов) тяжелых Ln, в частности Er и Yb, проявляющие медленную магнитную ре-

лак்சацию. Следует отметить, что в настоящее время сравнительное исследование свойств SMM гетеролептических комплексов Er и Yb, в отличие от обширной информационной базы для диспрозия, находится в стадии накопления и систематизации. Повышенное внимание к трем вышеупомянутым лантанидам связано с бистабильностью основного состояния. Это является одним из основных факторов, обуславливающих проявления свойств SMM разнообразных по составу и строению соединений этих лантанидов [14–25].

Медленная магнитная релаксация комплекса напрямую зависит от координационного окружения магнитного центра, т.е. природы лигандов, типа полиэдра и взаиморасположения донорных центров в полиэдре, особенно для SMM, не содержащих Dy. В частности, мы показали, что величины энергетических барьеров перемагничивания (ΔE) для серии моноядерных тиоцианатов диспрозия с Vi^{ru} и Phen напрямую зависят от структурных особенностей соединений [26], что позже подтвердилось и для аналогичных серий Er^{3+} , Yb^{3+} [27].

Настоящая работа направлена как на расширение наших представлений о направленном синтезе моноядерных 4f-SMMs, так и на дальнейшее изучение зависимости магнитных свойств тиоцианатных соединений лантанидов от их координаци-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X2104006X для авторизованных пользователей.

онного окружения (**КО**). С целью увеличения области исследованных соединений крамерсовых ионов тяжелых лантанидов мы впервые получили тиоцианатные комплексы Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} с 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролином (**Me₄Phen**). Все выделенные соединения идентифицированы по данным элементного анализа и РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $[Ln(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ ($Ln = Dy$ [26], Er , Yb [27], **Me₄Phen** (99%, Aldrich) и этанол (C_2H_5OH) в качестве растворителя. Реактивы использовали без дополнительной очистки/осушки. Все операции проводили на воздухе.

Синтез комплексов $[Ln(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75EtOH$ ($Ln = Dy$ (I), Er (II), Yb (III)). Раствор $[Ln(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ (0.2 ммоль в 15 мл C_2H_5OH) добавляли в раствор 0.6 ммоль **Me₄Phen** в 10 мл C_2H_5OH , перемешивали ~30 мин, оставляли при комнатной температуре для полноты кристаллизации. Через 3 сут твердую фазу отделяли на бумажном фильтре, промывали этиловым спиртом, высушивали при комнатной температуре. Выход I 0.16 г (72% в расчете на Dy).

Найдено, %: C 57.63; H 4.57; N 11.76; S 8.82.

Для $C_{52.5}H_{54.5}N_9O_{1.75}S_3Dy$ ($M = 1098.25$)

вычислено, %: C 57.41; H 5.00; N 11.48; S 8.76.

Выход II 0.17 г (77% в расчете на Er).

Найдено, %: C 57.50; H 4.54; N 11.95; S 8.93.

Для $C_{52.5}H_{54.5}N_9O_{1.75}S_3Er$ ($M = 1103.01$)

вычислено, %: C 57.17; H 4.98; N 11.43; S 8.72.

Выход III 0.14 г (64% в расчете на Yb).

Найдено, %: C 56.72; H 4.54; N 11.80; S 8.93.

Для $C_{52.5}H_{54.5}N_9O_{1.75}S_3Yb$ ($M = 1108.79$)

вычислено, %: C 56.87; H 4.95; N 11.36; S 8.68.

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} , $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН. Полнопрофильное уточнение по Ритвельду структур I–III проводили с использованием программы TOPAS [28]. Координаты атомов получали из данных PCA для изоструктурного I–III комплекса $[Y(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75EtOH$ (IV) [29]. В структуре IV один из лигандов NCS разупорядочен по двум позициям, заселенность позиции сольватной молекулы EtOH 0.75. При

уточнении структур I–III координаты всех атомов, за исключением атомов Ln, фиксировались, заселенность сольватной молекулы EtOH фиксирована (0.75), уточнены заселенности разупорядоченного лиганда NCS. В окончательных циклах уточнения все координаты атомов и величины заселенности также фиксированы.

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. Скорости потоков аргона составляли 40 мл/мин в случае ДСК и 30 мл/мин для ТГ. Измерения методом ДСК проводили в калориметре DSC 204 F1 NETZSCH в температурном диапазоне 35–500°C при скорости нагрева 10°C/мин. Потерю массы в ходе термолита в температурном диапазоне 35–500°C определяли на термовесах TG 209 F1 NETZSCH при скорости нагрева 10°/мин. Анализ отходящих газов проводили с помощью сопряженной с термовесами масс-спектрометрической приставки QMS 403C. Перед съемкой кривых ТГА производили вакуумирование печи и заполнение ее аргоном для удаления следов воздуха. Обработку данных термических методов анализа проводили согласно стандартам ISO 11357-1, ISO 11357-2, ISO 11358, ASTM E 1269-95 с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Магнитное поведение комплексов I–III исследовали методами статической и динамической магнитной восприимчивости на магнетометре PPM-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 минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля [30]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада самого образца, минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I–III проходил в спиртовых растворах при соотношении лиганд : комплексообразователь = 3 : 1. Такой состав реаген-

Таблица 1. Основные структурные данные и результаты уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>T</i> , К	296	296	296
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	13.0480(16)	13.0289(8)	13.0087(10)
<i>b</i> , Å	16.4683(18)	16.4646(10)	16.4611(13)
<i>c</i> , Å	24.144(2)	24.1272(14)	24.1151(15)
β , град	100.263(6)	100.229(5)	100.185(5)
<i>V</i> , Å ³	5105(1)	5093.4(5)	5082.6(6)
<i>Z</i>	4	4	4
Интервал 2 θ , град	5–50	4–50	4–50
Шаг 2 θ , град	0.02	0.02	0.02
<i>R</i> _{эксп}	2.18	2.44	3.22
<i>R</i> _{wр}	3.72	7.22	6.35
<i>R</i> _p	2.86	5.29	4.95
GOOF	1.71	2.96	1.97
<i>R</i> _{Bragg}	1.93	3.51	3.27

тов является оптимальным, что было установлено при синтезе аналогичных комплексов Y, Eu и Tb [29]. Комплексы I–III в этих условиях получены с выходом >60%. Данные элементного анализа хорошо соответствуют теоретическому составу полученных комплексов. РФА синтезированных продуктов подтвердил их чистоту и изоструктурность иттриевому аналогу [Y(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH. Так как нам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для РСА, уточнение структур [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH (Ln = Dy, Er, Yb) проведено по порошковым данным РФА (табл. 1, рис. S1–S3).

Координационное число атома Ln в молекулярном комплексе [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] (рис. 1) равно 8, координационный полиэдр (КП) – квадратная антипризма, координационный узел LnON₇. Основания квадратной антипризмы состоят из атомов N₁N₄N₅O₁ и N₂N₃N₆N₇, где N₁ – атом азота разупорядоченной по двум позициям группы NCS[–], N₂ и N₃ соответствуют другим NCS[–], N₄, N₅ и N₆, N₇ принадлежат попарно двум разным Me₄Phen, O₁ – кислород координированной молекулы воды (рис. S4). Расстояние между основаниями квадратной антипризмы равно 2.8147 Å, угол между плоскостями оснований близок к 1.1°. Средние отклонения атомов от средних плоскостей двух квадратных оснований антипризмы составляют 0.1098 Å для N₁N₄N₅O₁ и 0.0186 Å для N₂N₃N₆N₇ соответственно. Расстоя-

ния между ионом Ln³⁺ и атомами КП варьируются от 2.3610 Å для Ln–O до 2.5653 Å для Ln–N₇. Некоординированная молекула Me₄Phen участвует в стекинг-взаимодействии с одним из лигандов Me₄Phen. Кратчайшие расстояния Ln...Ln составляют 9.77, 9.75 и 9.70 Å для Dy, Er, Yb соответственно.

При исследовании твердофазного термолитиза соединений I–III установлено, что в температурном диапазоне 25–100°C происходит удаление сольватных молекул C₂H₅OH (в масс-спектре наблюдались ионы [OH]⁺, [C₂H₅]⁺, [C₂H₅OH]⁺ с *m/z* 17, 29 и 46 соответственно): этот процесс сопровождается поглощением тепла (рис. 2а) и снижением массы образца (рис. 2б). При этом экспериментальная потеря массы (1.03%) оказывается ниже ожидаемой (4.0%) из-за частичного удаления сольватных молекул при вакуумировании печи.

При дальнейшем нагреве до 150°C начиналось удаление координированной молекулы воды (в масс-спектре наблюдались ионы [H₂O]⁺ и [OH]⁺ с *m/z* 18 и 17 соответственно), сопровождавшееся поглощением тепла (рис. 2а) и небольшой потерей массы (рис. 2б), экспериментальная потеря массы 1.8% согласуется с ожидаемым значением 2.1% в пределах экспериментальной погрешности) вплоть до 200°C.

После удаления воды из внутренней координационной сферы для всех трех комплексов наблюдались экзотермические эффекты, не сопровождавшиеся потерей массы. Такие эффекты мо-

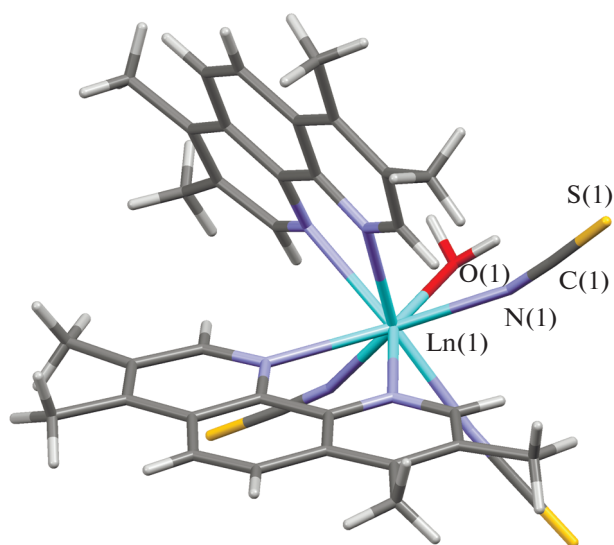


Рис. 1. Строение внутренней сферы комплекса $[\text{Ln}(\text{Me}_4\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3]$, где Ln(1) – атом Dy (I), Er (II), Yb (III).

гут быть связаны как с твердофазной химической реакцией, так и с упорядочением аморфной или метастабильной структуры, наследуемой после удаления растворителя, или с обоими процессами одновременно. Рекристаллизация/кристаллизация из аморфного вещества является самопроизвольным процессом и обязательно происходит, если время релаксации при данной температуре сопоставимо со временем эксперимента. Непосредственно после удаления растворителя вещество чаще рентгеноаморфно, но при дальнейшем нагреве и выдержке в температурном диапазоне, совпадающем с таковым для экзоэффекта на кривой ДСК, на рентгенограмме вещества возникают рефлексы, не совпадающие с прекурсором. По всей видимости, эти эффекты связаны с образованием новой кристаллической структуры. Предположительно, при этом происходит вхождение

Me_4Phen во внутреннюю координационную сферу продукта дегидратации. Подобное явление наблюдалось ранее для изоструктурных комплексов Y, Eu и Tb [29]. Для них ввод внешнесферной группы Me_4Phen во внутреннюю сферу также был подтвержден по изменению дифракционной картины на рентгенограмме порошка образца после ТГ. В отличие от Y, Eu и Tb, в комплексах I (Dy) и III (Yb) фиксируется не один экзоэффект, а суперпозиция нескольких эффектов. По всей видимости, это связано с тем, что кристаллизация и образование связей лиганд–металл – не одностадийный процесс.

Магнитные свойства всех полученных комплексов были исследованы в диапазоне 2–300 К во внешнем магнитном поле 5000 Э (рис. 3). Поскольку кратчайшие расстояния Ln...Ln в соединениях I–III составляют более 9.70 Å, ионы лантанидов в них можно считать изолированными друг от друга магнитными центрами. Это подтверждается как формой зависимостей $\chi_m T$, характерных для комплексов соответствующих лантанидов, так и близостью величин $\chi_m T$ при 300 К к теоретическим значениям $\chi_m T$ изолированных ионов Ln^{3+} (табл. 2). Для комплекса I значения $\chi_m T$ при понижении температуры до 60 К уменьшаются незначительно, а при дальнейшем охлаждении – все более заметно, с температурой 6 К происходит резкий спад с минимальным значением при 2 К. Для комплекса II ход зависимости аналогичен I, однако уменьшение при низких температурах более пологое. Для комплекса III, что типично для Yb-содержащих комплексов, уменьшение $\chi_m T$ равномерное вплоть до 4 К, после чего также происходит более быстрое приближение к минимальному значению.

Синтезированные в данной работе комплексы I–III содержат крамерсовы ионы, способные проявлять медленную магнитную релаксацию. С целью исследования динамики магнитного поведения комплексов были проведены измерения

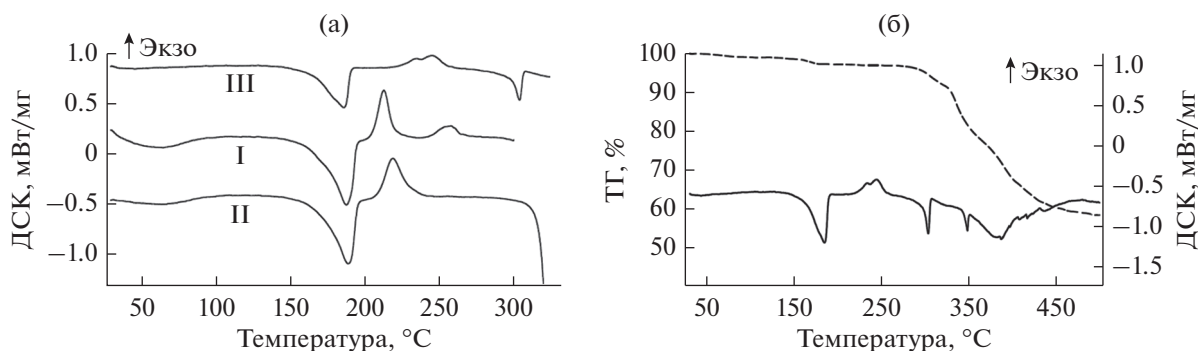


Рис. 2. Кривые ДСК комплексов I–III в диапазоне 25–300°C (а); кривые ТГ (пунктиром) и ДСК (сплошная линия) комплекса III (Ln = Yb) (б).

магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Для всех полученных соединений в нулевом магнитном поле на зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости ($\chi''(\nu)$) значимых сигналов не наблюдается. Это может быть связано с влиянием эффекта квантового туннелирования (КТН) [32], которое выражается в существенном уменьшении времени релаксации намагниченности молекул. Для подавления КТН измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в постоянных магнитных полях различной напряженности (0–5000 Э). В ненулевых внешних магнитных полях удалось зафиксировать медленную магнитную релаксацию для всех полученных соединений. Оптимальными значениями напряженности магнитных полей (H_{dc}), соответствующими наибольшим значениям времени релаксации, являются 1000 Э для I и II и 2500 Э для комплекса III (рис. S5–S7). Для лучшего понимания динамики медленной магнитной релаксации необходимо оценить вклад различных механизмов в релаксацию намагниченности. Результатом аппроксимации экспериментальных данных $\chi''(\nu)$ в оптимальном поле (рис. 4) с использованием обобщенной модели Дебая стали зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ (рис. 5).

С целью определения параметров релаксационных процессов для полученных соединений проводили аппроксимацию высокотемпературных участков зависимостей $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса $\tau_{0r} = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, где ΔE – высота энергетического барьера перемагничивания молекулы; k_B – постоянная Больцмана, τ_0 – наименьшее время релаксации, T – температура. Это выражение является математическим выражением механизма релаксации Орбаха. Для аппроксимации были выбраны следующие интервалы высокотемпературных участков: 4.5–5.5 К для комплекса I, 2.9–3.1 К для II и 5.5–6.5 К для III. Наилучшее соответствие теоретических зависимостей и экспериментальных данных было получено с использованием следующих наборов параметров: $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 28 \text{ K}$ (I); $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 15 \text{ K}$ (II); $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 30 \text{ K}$ (III). Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы I–III проявляют свойства молекулярных магнетиков при приложении постоянно внешнего магнитного поля.

Для соединений I–III графики зависимостей $\tau(1/T)$ в полулогарифмической системе координат являются нелинейными (рис. 5). Это свидетельствует о наличии механизмов релаксации намагниченности, отличных от механизма Орбаха. Аппроксимация данных, соответствующих полным диапазонам температур для каждого комплекса, может быть осуществлена только при учете нескольких механизмов релаксации. В случае

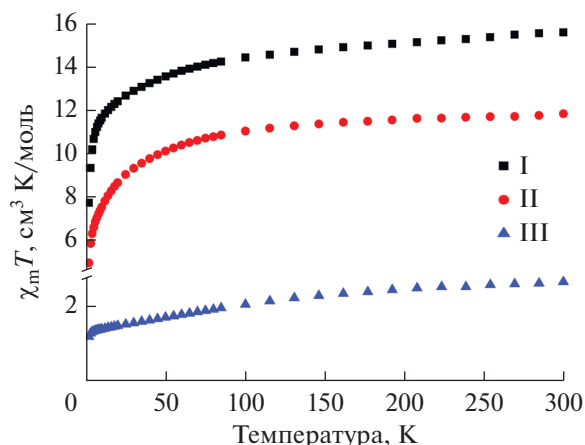


Рис. 3. Температурные зависимости $\chi_m T(T)$ соединений I–III в постоянном магнитном поле 5000 Э.

комплексов I и II хорошее соответствие с экспериментальными данными может быть достигнуто при использовании механизмов релаксации Орбаха и Рамана ($\tau_{\text{Ram}}^{-1} = C_{\text{Ram}} T^{n_{\text{Ram}}}$, где C_{Ram} и n_{Ram} – параметры механизма релаксации Рамана) для значений: $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 30 \text{ K}$, $C_{\text{Ram}} = 75 \text{ K}^{-n_{\text{Ram}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 2.56$ (I); $\tau_0 = 3.6 \times 10^{-9} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 29 \text{ K}$, $C_{\text{Ram}} = 2630 \text{ K}^{-n_{\text{Ram}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 2.29$ (II) (рис. 5а, 5б). Значения n в уравнении для механизма релаксации Рамана, близкие к 2, свидетельствуют об эффекте так называемого “фононного горла” [33]. Для комплекса III совпадение теоретической кривой и экспериментальных данных может быть получено при использовании суммы механизмов релаксации Орбаха и КТН ($\tau_{\text{КТН}}^{-1} = B$), что свидетельствует о неполном подавлении эффекта туннелирования даже в ненулевом внешнем магнитном поле (рис. 5в). Релаксационные параметры при аппроксимации экспериментальных данных во всем интервале температур (2–6.5 К) равны: $\tau_0 = 3.2 \times 10^{-7} \text{ c}$, $\Delta E/k_B = 26 \text{ K}$, $B = 1410 \text{ c}^{-1}$. Для комплексов I и III барьеры перемагничивания, полученные для высокотемпературных интервалов и для полных диапазонов температур близки. Это свидетельствует о том, что при температурах выше 4.5 К

Таблица 2. Магнитная восприимчивость полученных комплексов в постоянном поле 5000 Э

Соединение	$\chi_m T$ (300 К)	$\chi_m T$ (теор.) [31]	$\chi_m T$ (2 К)
	см ³ К/моль		
I	15.59	14.17	7.71
II	11.83	11.48	4.93
III	2.65	2.57	1.18

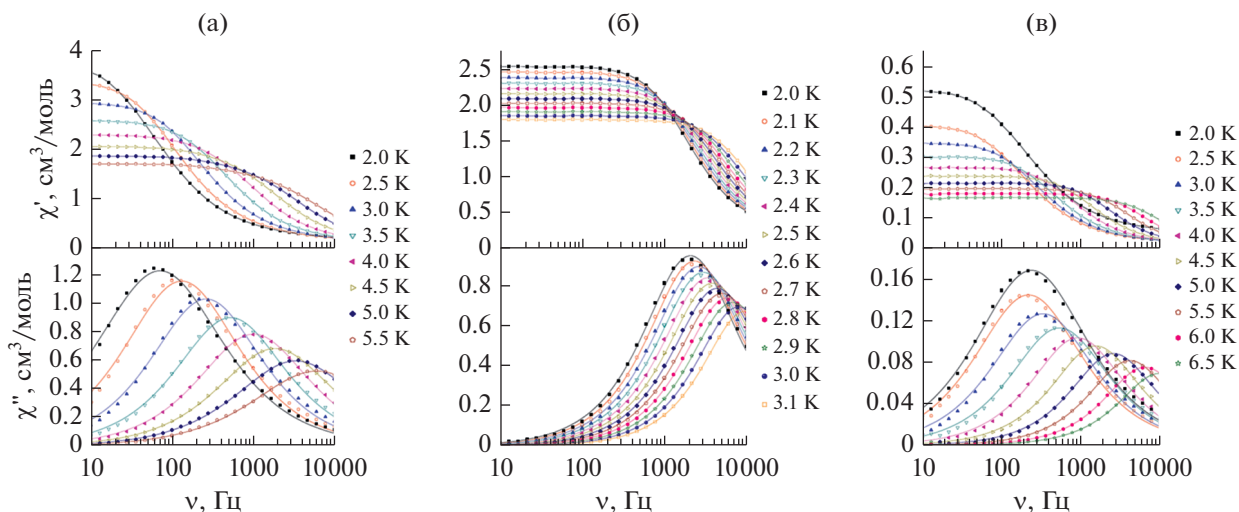


Рис. 4. Частотные зависимости действительной χ' (сверху) и мнимой χ'' (снизу) компонент динамической магнитной восприимчивости комплексов I (а), II (б), III (в) в магнитных полях напряженностью 1000 (I, II) и 2500 Э (III) в интервалах температур 2–5.5 (I), 2–3.1 (II) и 2–6.5 К (III) (линии – проводники для глаз (χ'), аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая (χ'')).

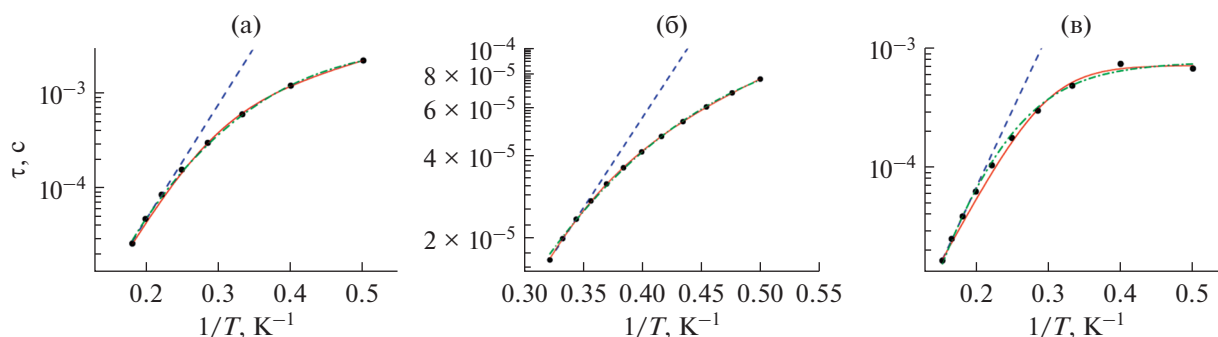


Рис. 5. Зависимости времени релаксации комплексов I (а), II (б), III (в) в магнитных полях 1000 (I, II) и 2500 Э (III) от обратной температуры. Пунктирные линии – аппроксимация высокотемпературных участков с использованием механизма Орбаха; сплошные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Орбаха и Рамана (I, II) и Орбаха и КТН (III); штрихпунктирные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Рамана и КТН.

(для I) и 5.5 К (для III) механизм Орбаха является приоритетным путем релаксации намагниченности.

При рассмотрении возможных процессов релаксации намагниченности и их комбинаций следует иметь в виду, что механизм релаксации Орбаха зачастую не вносит вклад в релаксацию. Ранее это наблюдалось для тиоцианатных комплексов Er и Yb [27]. На эту мысль наводит как возможность аппроксимации $\tau(1/T)$ для I–III при использовании суммы механизмов релаксации КТН и Рамана (рис. 5), так и сравнение величин энергетических барьеров и τ_0 . Для соединений I и III $\tau_0 \approx 10^{-7}$ с, при том, что времена релаксации, характерные для надбарьерного перемагничивания, соответствующего механизму Орбаха, должны принимать значения от 10^{-10} до 10^{-12} с [34]. Для комплекса II барьер перемагничивания, по-

лученный аппроксимацией суммой механизмов КТН и Орбаха оказывается в 2 раза большим, чем полученный из высокотемпературных данных. Это также указывает на то, что релаксация проходит по механизму, отличному от механизма Орбаха [35]. Однако, несмотря на вышесказанное, значения ΔE , полученные из уравнения Аррениуса, можно использовать в качестве оценочных параметров для сравнения магнитных свойств SMM [27].

В случае использования при аппроксимации экспериментальных данных суммы механизмов КТН и Рамана были получены следующие параметры релаксации: $C_{\text{Ram}} = 4.13 \text{ K}^{-n_{\text{Ram}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 5.3$, $B = 286 \text{ c}^{-1}$ (I); $C_{\text{Ram}} = 149 \text{ K}^{-n_{\text{Ram}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 5.1$, $B = 7930 \text{ c}^{-1}$ (II); $C_{\text{Ram}} = 1.47 \text{ K}^{-n_{\text{Ram}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 5.7$, $B = 1296 \text{ c}^{-1}$ (III). В данном случае ве-

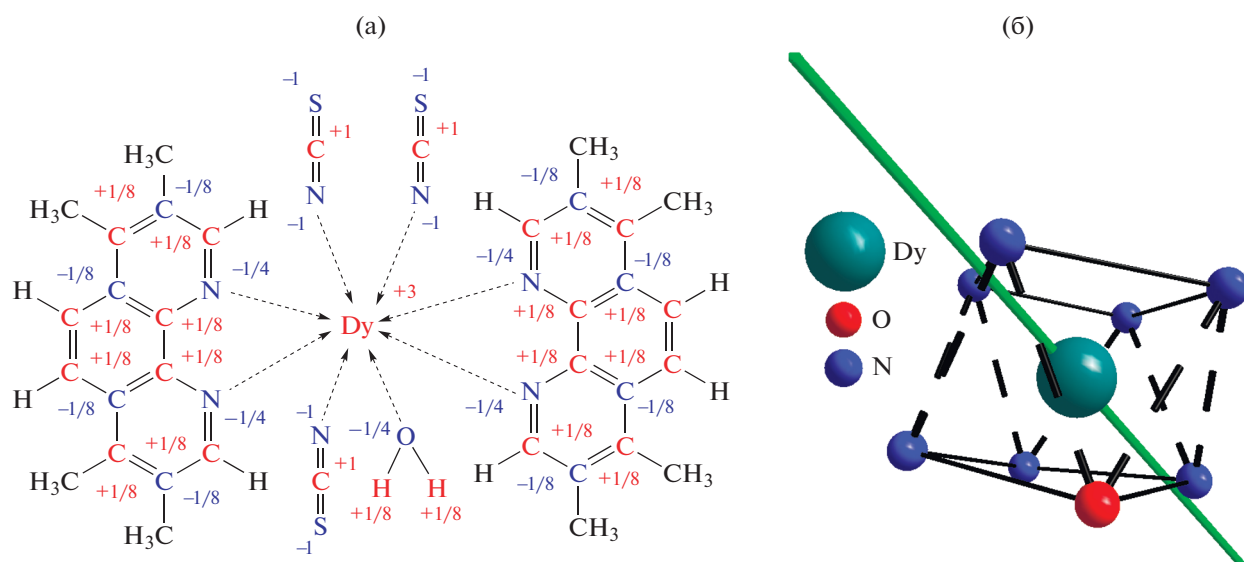


Рис. 6. Схема теоретического распределения зарядов, взятая за основу при расчете оси легкого намагничивания (а); направление оси легкого намагничивания относительно квадратно-призматического окружения атома Dy (б).

личины n_{Ram} близки к друг другу и к $n_{\text{Ram}} = 5$. Это может указывать на то, что соединения I–III являются системами с низколежащими термически заселенными возбужденными состояниями [34]. Использование для аппроксимации данных наборов механизмов, отличных от представленных выше, приводит к избыточной параметризации.

Как известно, для комплексов, содержащих Dy, характерны наибольшие значения ΔE среди изоструктурных комплексов лантанидов и всех молекулярных магнетиков [13], однако для комплекса I барьер перемагничивания оказался несколько меньше, чем ΔE изоструктурного комплекса Yb (III). Для того чтобы объяснить небольшую величину барьера перемагничивания комплекса I, был произведен расчет оси легкого намагничивания в программе Magellan (выбор зарядов атомов основан на принципах, изложенных в [33] (рис. 6а)). Известно, что для проявления оптимальных свойств комплекса как молекулярного магнетика необходимо, чтобы ось легкого намагничивания была близка к оси симметрии КП [36]. По-видимому, существенное отклонение оси легкого намагничивания от оси симметрии квадратной антипризмы (рис. 6б), наряду с гетеролептическим окружением и геометрически-жестким лигандом Me_4Phen , негативно влияет на величину барьера перемагничивания.

В ряду представленных крамерсовых ионов только Dy^{3+} имеет так называемую “сплюснутую” электронную плотность исходя из теоретической модели Райнхарта и Лонга [36]. Из-за этого линейное КО оптимально для замедления магнитной релаксации в комплексах этого лантанида.

Во всех комплексах Dy, представленных в табл. 3, КО лантанидов существенно отличается от оптимального, что не позволяет достичь близких к рекордным величин ΔE . При этом для нейтральных комплексов Dy значение барьера перемагничивания вдвое уменьшается при замещении молекул воды в координационной сфере аквадиоцианата Dy на геометрически-жесткие лиганды, такие как $\text{Vi}u$, Phen или Me_4Phen . Это, вероятно, связано с увеличением жесткости КП и, соответственно, с невозможностью приблизиться к оптимальному КО вследствие стерических затруднений.

Из полученных результатов следует, что значение ΔE в случае иона Er^{3+} , практически не изменяется при переходе от исходного тиоцианата (двухшапочная тригональная призма) к комплексу II (квадратная антипризма). Такое поведение нехарактерно для иона эрбия, так как при анализе литературных данных можно сделать вывод о наибольшей чувствительности Er^{3+} к КО [27]. Оптимальным КО Er^{3+} является, исходя из исследованных на сегодняшний день Er-содержащих SMM, так называемый “сэндвич”, для которого характерны объемные плоские лиганды, удаленные от иона лантанида и параллельные друг другу, а также содержащие идентичные донорные центры. Примером комплекса с подобным КО является полученный в [37] $(\text{C}_5\text{H}_5\text{VMe})\text{Er}(\text{COT})$, барьер перемагничивания которого составляет 421 К в нулевом магнитном поле — одно из наибольших значений для всех SMM на основе Er^{3+} . Близость величин ΔE для комплексов Er, представленных в табл. 3, можно объяснить отклонением КО этих соединений от оптимального. Как двухшапоч-

Таблица 3. Барьеры перемагничивания ($\Delta E/k_B$, K) и оптимальные постоянные магнитные поля (H_{dc} , Oe) моноядерных нейтральных тиоцианатных комплексов Dy, Er, Yb с бидентатными N-донорными лигандами

Соединение	КЧ(Ln)/полиэдр	$\Delta E/k_B$ Орбах/сумма механизмов (H_{dc})	Литература
$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	8/квадратная антипризма или двухшапочная тригональная призма	43 (1000)	[26]
$[\text{Dy}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot 0.5\text{Bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8/квадратная антипризма	28 (500)	[26]
$[\text{Dy}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8/двухшапочная тригональная призма	27/23 (1000)	[26]
$[\text{Dy}(\text{Me}_4\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Me}_4\text{Phen} \cdot 0.75\text{EtOH}$	8/квадратная антипризма	28/28 – Орбах + Раман (1000)	Настоящая работа
$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	8/двухшапочная тригональная призма	14 (1000)	[27]
$[\text{Er}(\text{Me}_4\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Me}_4\text{Phen} \cdot 0.75\text{EtOH}$	8/квадратная антипризма	15/29 – Орбах + Раман (1000)	Настоящая работа
$[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	8/двухшапочная тригональная призма	50 (2500)	[27]
$[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot 0.5\text{Bipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8/квадратная антипризма	47 (1000)	[27]
$[\text{Yb}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8/двухшапочная тригональная призма	22 (1000)	[27]
$[\text{Yb}(\text{Me}_4\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Me}_4\text{Phen} \cdot 0.75\text{EtOH}$	8/квадратная антипризма	30/32 – Орбах + КТН (2500)	Настоящая работа

ная тригональная призма, так и квадратная антипризма из-за малых расстояний между основаниями полиэдра существенно отличаются от “сэндвича”, что и приводит к низким значениям барьеров перемагничивания для комплексов Er(III). Усугубляет этот факт наличие в КП донорных центров различной природы – азотов Me_4Phen и NCS^- и кислорода молекулы воды.

Для нейтральных тиоцианатных комплексов Yb барьер перемагничивания слабо меняется при переходе от аква тиоцианата к комплексу с Bipy, но резко уменьшается в комплексах с Phen или Me_4Phen (табл. 3). Существенно меньшие значения барьеров для комплексов с лигандами типа Phen обусловлены большей геометрической жесткостью этих лигандов. Согласно модели Райнхарта–Лонга, двухшапочная тригональная призма является более предпочтительным КП (по сравнению с квадратной

антипризмой) для увеличения магнитной анизотропии Yb^{3+} , что объясняется наличием элементов экваториальной симметрии (“шапок”). Однако эта закономерность однозначна только для эквивалентных донорных центров в экваториальных позициях, формирующих однородное поле лигандов. С этой точки зрения, малое значение ΔE комплекса $[\text{Yb}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ объясняется различной природой “шапок”: атомов O молекулы воды и N лиганда Phen. Увеличение барьера перемагничивания при переходе от $[\text{Yb}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к III, вероятно, обусловлено влиянием электронодонорных свойств метильных групп при переходе от $[\text{Yb}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к III, хотя вклад данного фактора достаточно хорошо исследован только для SMM, содержащих Dy^{3+} [33]. Величина ΔE для комплекса III является достаточно суще-

ственной как среди тиоцианатных комплексов Yb, так и в целом среди всех молекулярных магнетиков на основе Yb. Кроме того, барьер перемагничивания для Yb-содержащего комплекса III практически равен ΔE для Dy-содержащего соединения I, что довольно редко можно наблюдать для молекулярных магнетиков на основе лантанидов.

В заключение хотелось бы подчеркнуть несколько важных результатов данного исследования. Для тиоцианатных комплексов Dy, Er и Yb, содержащих Me₄Phen, сохраняются тенденции образования комплексов как с внутри-, так и с внешнесферными молекулами лиганда [8, 26, 29], а также – перехода Me₄Phen из экзо- в эндоординацию при нагревании [38], характерные для полидентатных N-донорных лигандов. Введение объемного бидентатного лиганда Me₄Phen в координационную сферу тиоцианатов Dy и Yb оказывает негативное влияние на релаксационные характеристики комплексов I и III. Однако различие между этими лантанидами состоит в том, что если для Dy-содержащих комплексов введение любого N-донорного лиганда приводит к уменьшению барьера перемагничивания, то в случае Yb-содержащих соединений влияние такого лиганда, как Віру практически незаметно в отличие от более геометрически-жестких лигандов. Для II, содержащего Er, эффект замены молекул воды на Me₄Phen незаметен, $\Delta E/k_B$ остается равным ~15 К. Влияние координации Me₄Phen на величину барьера перемагничивания связано с отклонением КО от оптимальных в исследуемых комплексах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heffeter P., Jakupec M.A., Korner W. et al. // Biochem. Pharmacol.* 2007. V. 73. P. 1873.

2. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev.* 2010. V.39. P. 189.

3. *Stanley J.M., Holliday B.J. // Coord. Chem. Rev.* 2012. V.256. P. 1520.

4. *D'Aléo A., Pointillart F., Ouahab L. et al. // Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 1604.

5. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 434. P. 160441.

6. *Goel N. // J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 3. P. 529.

7. *Ghose M., Banerjee S., Patra S., Mukherjee K.K. // J. Lumin.* 2016. V. 180. P. 224.

8. *Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 456. P. 76.

9. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 486. P. 499.

10. *Kot K., Oczko G., Puchalska M., Starynowicz P. // Polyhedron.* 2019. V. 173. P. 114119.

11. *Huang Ch. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications.* Singapore: J. Wiley & Sons, 2010. 588 p.

12. *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.*

13. *Guo F.-S., Day B. M., Chen Y.-C. et al. // Science.* 2018. V. 362. P. 1400.

14. *Benelli C., Gatteschi D. // Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 2369.

15. *Tong Y.-Z., Gao C., Wang Q.-L. et al. // Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 9020.

16. *Lin S.-Y., Wang C., Zhao L. et al. // Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 223.

17. *Lannes A., Luneau D. // Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 6736.

18. *Pedersen K.S., Dreiser J., Weihe H. et al. // Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 7600.

19. *Chen Y., Ma F., Chen X. et al. // Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 13889.

20. *Dogaheh S.G., Khanmohammadi H., Sanudo E.C. // New J. Chem.* 2017. V. 41. № 18. P. 10101.

21. *Mandal L., Biswa S., Cosquer G. et al. // Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 17493.

22. *Pointillart F., Cador O., Le Guennic B., Ouahab L. // Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 150.

23. *McAdams S.G., Ariciu A.-M., Kostopoulos A.K. et al. // Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 216.

24. *Comba P., Daumann L.J., Klingeler R. et al. // Chem. A Eur. J.* 2018. V. 24. № 20. P. 5319.

25. *Zhu Z., Guo M., Li X.-L., Tang J. // Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 350.

26. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 3561.

27. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al. // Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 12644.

28. TOPAS. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2005.

29. *Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В. и др. // Коорд. химия.* 2017. Т. 43. № 6. С. 330 (*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>

30. *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>
31. *Kahn O.* Molecular Magnetism. New York: VCH Publishers, Inc., 1993. P. 380.
32. *North J.M., van de Burgt L.J., Dalal N.S.* // Solid State Commun. 2002. V. 123. P. 75.
33. *Aravena D., Ruiz E.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 9916.
34. *Chilton N.F., Collison D., McInnes E.J.L. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2551.
35. *Rinehart J.D., Long J.R.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
36. *Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 644 (*Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Babeshkin K.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 592).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080062>