

УДК 541.49:546.64,268.5

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИОННЫХ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni-Yb С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ¹

© 2022 г. П. Н. Васильев¹, *, А. В. Гавриков¹, А. Б. Илюхин¹, Н. Н. Ефимов¹

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

*e-mail: anubisvas@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Синтезированы и изучены новые гетерометаллические нитратные комплексы: [Ni(Bipy)₃][Yb(NO₃)₅] · 0.58MeOH (I), [Ni(Phen)₃][Yb(NO₃)₅] (II) и [Ni(Phen)₃][Yb(NO₃)₅] · MeOH (II · MeOH). Анионы [Yb(NO₃)₅]²⁻ в составе полученных координационных соединений являются первыми примерами гомолептических десятикоординационных комплексов Yb. Изучено магнитное поведение однофазных образцов I и II в статическом и динамическом режимах. Обнаружено индуцированное внешним магнитным полем замедление магнитной релаксации в I и II, т.е. свойств моноионных магнетиков (SIM). Таким образом, I и II являются редкими примерами 3d–4f-координационных соединений с островной структурой (а не единым металлоостовом), демонстрирующих замедление релаксации намагниченности. Установлена взаимосвязь свойств SIM с особенностями строения I и II (CIF files CCDC № 2103796 (I), 2103797 (II), 2103798 (II · MeOH)).

Ключевые слова: гетерометаллические 3d–4f-комплексы, никель(II), иттербий(III), моноионные магнетики, магнетоструктурные корреляции

DOI: 10.31857/S0132344X22040065

В настоящее время гетерометаллические 3d–4f-комплексы являются одной из наиболее интенсивно исследуемых групп координационных соединений (КС) благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств – магнитных [1–6], люминесцентных [7–9] и т.д. В свою очередь, важнейшим направлением изучения магнитных свойств таких КС является поиск новых эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs) – комплексов, демонстрирующих значительное замедление релаксации намагниченности после выключения внешнего магнитного поля [10, 11]. Это позволяет рассматривать подобные КС как потенциально более эффективную альтернативу классическим магнитным материалам для записи, хранения и обработки информации [12–16].

Одной из основных причин высокого интереса к поиску новых 3d–4f-SMMs является возможность уменьшения скорости магнитной релаксации путем подавления квантового туннелирования намагниченности (КТН). Последнее становится возможным благодаря наличию значительных магнитных взаи-

модействий между 3d- и 4f-металлоцентрами [17, 18]. Поэтому наибольший интерес для исследователей представляют олиго- и полиядерные системы с небольшими (3–4 Å) расстояниями между металлоцентрами, соединенными различными мостиковыми лигандами [19, 20]. В то же время, КС, структуры которых образованы дискретными моноядерными комплексами, до сих пор остаются практически неизученными.

Также нужно отметить, что основное внимание исследователей 3d–4f-SMM привлекают системы на основе крамерсовых (содержащих нечетное число электронов) ионов тяжелых лантанидов [21–23]. В свою очередь, большинство работ по подобным системам посвящено Dy-содержащим комплексам [24–27]. Это обусловлено сохранением бистабильности основного электронного состояния Dy³⁺ вне зависимости от симметрии поля лигандов [28], что снижает строгость требований к геометрии координационного окружения (КО), необходимой для проявления магнитной анизотропии в комплексах этого лантанида. Гетерометаллические SMM на основе других Ln³⁺ до сих пор остаются значительно хуже изученными [8].

В настоящей работе начато исследование как SMM недиспрозиевых 3d–4f-комплексов, образо-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X22040065 для авторизованных пользователей.

ванных дискретными металлоцентрами. С использованием гидратированных нитатов металлов и бидентатных N-донорных лигандов — 2,2'-бипиридина (**Bipy**) и 1,10-фенантролина (**Phen**) — синтезированы и изучены новые ионные комплексы Ni-Yb — $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.58\text{MeOH}$ (**I**), $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ (**II**) и $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeOH}$ (**II \cdot MeOH**). Соединения охарактеризованы РСА, РФА, элементным анализом и ИК-спектроскопией; магнитное поведение однофазных образцов **I** и **II** изучено в статическом и динамическом режимах — в постоянных и переменных магнитных полях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были использованы следующие коммерческие реагенты и растворители: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”; Химмед) и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%; Lanhit); 2,2'-бипиридин, Bipy (99+%, Alfa Aesar); моногидрат 1,10-фенантролина, Phen · H_2O (99%, Sigma-Aldrich), метиловый спирт CH_3OH (“ос. ч.”; ХИММЕД). Все химические вещества использовались без предварительной очистки.

Синтез $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.58\text{MeOH}$ (I**).** Навеску $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.125 г, 0.43 ммоль) растворяли в 30 мл горячего (64°C) MeOH, добавляли Bipy (0.201 г, 1.29 ммоль) и перемешивали при 64°C в течение 5 мин. При этом цвет раствора изменялся с бирюзового на красно-розовый. Затем добавляли $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.193 г, 0.43 ммоль) и перемешивали при 64°C в течение 5 мин. Полученный раствор упаривали при указанной температуре и пониженном давлении (водоструйный насос) до образования красно-розовых кристаллических продуктов, содержащих пригодные для структурного анализа (РСА) кристаллы. Однофазность продукта подтверждена РФА (рис. S1). Выход 0.269 г (61%).

Найдено, %: C 35.11; H 2.08; N 14.49.

Для $\text{C}_{30.58}\text{H}_{26.32}\text{N}_{11}\text{O}_{15.58}\text{NiYb}$ ($M = 1028.93$)

вычислено, %: C 35.66; H 2.56; N 14.97.

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

В случае $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ (**II**) приготовление и упаривание раствора проводили аналогично с использованием Phen · H_2O (0.255 г, 1.29 ммоль). РФА (рис. S2) и РСА нескольких кристаллов продукта, выделенного из маточного раствора, показали, что этот продукт является сме-

сью **II** и $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeOH}$ (**II \cdot MeOH**). В результате выдерживания продукта синтеза в сушильном шкафу при 70°C в течение 3 ч получили однофазный **II** (рис. S3). Выход 0.275 г (59%).

Найдено, %: C 39.71; H 1.97; N 14.01.

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_{11}\text{NiO}_{15}\text{Yb}$ ($M = 1082.4$)

вычислено, %: C 39.95; H 2.24; N 14.24.

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

РСА. Экспериментальные данные для соединений **I**, **II** и **II \cdot MeOH** получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2, оснащенный камерой CCD и источником MoK_α -излучения с графитовым монохроматором [29]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (SADABS) [30]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Атомы H рассчитаны из геометрических соображений. Величины заселенностей разупорядоченных атомов получены при изотропном уточнении с фиксированными для разупорядоченных атомов $U_{\text{изо}} = 0.03 \text{ \AA}^2$ и в дальнейшем фиксировались. Структуры уточнены полноматричным анизотропным МНК, атомы H учитывались в модели наездника. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [31]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Экспериментальные параметры для исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2103796 (**I**), 2103797 (**II**), 2103798 (**II \cdot MeOH**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН.

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000 в ЦКП ИОНХ РАН.

Инфракрасные спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с использованием прибора Bruker ALPHA, оснащенного алмазной приставкой.

Измерения магнитной восприимчивости проводили с помощью автоматизированного комплекса проведения физических измерений Quantum Design PPMS-9 с опцией измерения магнитных свойств. Это оборудование позволяет производить изме-

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II, II · MeOH

Параметр	Значение		
	I	II	II · MeOH
Формула	$C_{30.58}H_{26.32}N_{11}O_{15.58}Ni$	$C_{36}H_{24}N_{11}O_{15}NiYb$	$C_{37}H_{28}N_{11}O_{16}NiYb$
<i>M</i>	1028.93	1082.41	1114.46
<i>T</i> , К	150(2)	120(2)	150(2)
Излучение (λ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.3215(2)	17.6752(4)	10.8817(4)
<i>b</i> , Å	12.8645(3)	12.4625(3)	11.8947(4)
<i>c</i> , Å	16.2933(3)	19.2690(4)	16.6488(6)
α , град	81.6190(10)	90	92.0658(13)
β , град	78.2550(10)	110.7970(10)	106.2592(12)
γ , град	76.7270(10)	90	102.1921(13)
<i>V</i> , Å ³	1851.75(7)	3967.96(16)	2011.65(12)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.845	1.812	1.840
μ , мм ⁻¹	3.106	2.903	2.868
<i>F</i> (000)	1019	2140	1106
Размер образца, мм	0.32 × 0.24 × 0.10	0.28 × 0.2 × 0.10	0.2 × 0.18 × 0.12
Интервал θ , град	2.181–33.068	2.116–33.089	2.280–27.485
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число измеренных отражений	28427	59840	30320
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	12673 (0.0234)	14032 (0.0418)	9171 (0.0297)
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$, %	100.0	99.9	99.7
Max, min пропускание	0.2693, 0.1737	0.7465, 0.488	0.7461, 0.6108
Число параметров	12673/72/630	14032/54/629	9171/2/627
<i>S</i>	0.990	1.022	0.989
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0255, 0.0657	0.0276, 0.0611	0.0238, 0.0431
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0304, 0.0682	0.0384, 0.0652	0.0277, 0.0447
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	0.887/–0.652	1.429/–0.741	0.770/–0.527

рения магнитных свойств в диапазоне температур от 1.8 до 300 К во внешних магнитных полях до 9 Тл. При измерении динамической магнитной восприимчивости использовали переменное магнитное поле напряженностью 1, 3 и 5 Эв в интервалах частот 10000–1000, 1000–100 и 100–10 Гц соответственно. Такие настройки позволяют как избежать нагрева образца при низких температурах

(что может происходить при высоких амплитудах и частотах модуляции), так и получать наилучшее отношение сигнал/шум. Измерения проводили на поликристаллических образцах, предварительно смоченных минеральным маслом, запечатанных в полиэтиленовые пакетики с целью предотвращения ориентации кристаллитов под действием внешнего магнитного поля. Парамагнитную ком-

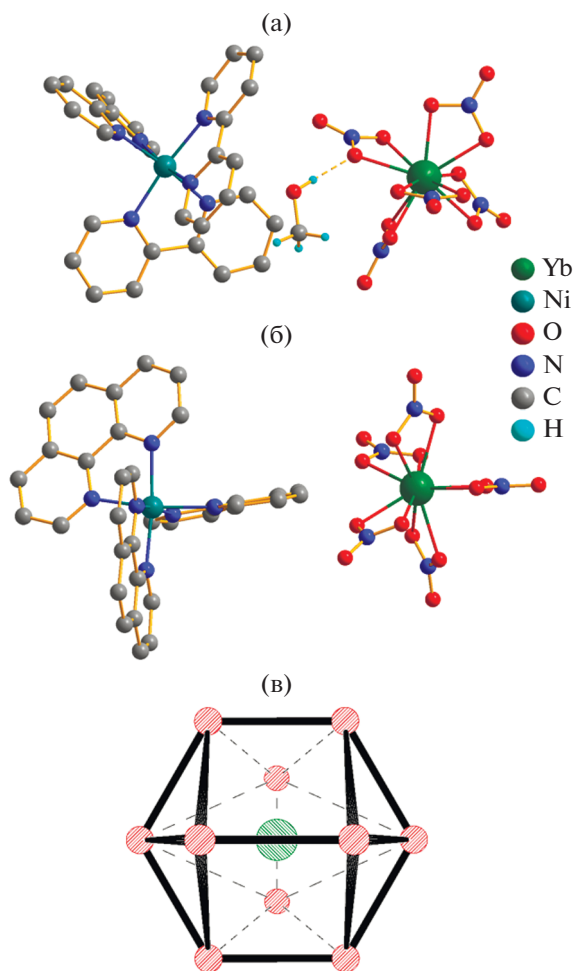


Рис. 1. Молекулярные структуры I (а) и II (б) и строение идеального тетраэдра (в). Атомы Н молекул Вipy и Phen не показаны.

поненту магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, оцененного по аддитивной формуле Паскаля, а также вкладов держателя образца и минерального масла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые комплексы I и II получены в результате взаимодействия нитратов Ni и Yb с классическими бидентатными N-донорными лигандами Bipy и Phen в метанольных растворах. Интересно, что если из растворов, содержащих Bipy, кристаллизуется практически однофазный I, то первичный продукт, выделенный из Phen-содержащих систем, всегда является смесью безсольватного и сольватного комплексов II и II · MeOH. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для ионных нитратных комплексов Sm-Co [32].

Несмотря на простоту составов и всегда аналогичный структурный мотив соединений

$[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$, образующихся в системах состава $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O - Q - Solv$ ($M = Co, Ni$; $Q = Bipy$ и $Phen$; $Solv =$ растворители), получение однофазных образцов в таких системах достаточно затруднительно. Это связано с возможностью изменения качественного и количественного состава лигандов L и сольватных молекул (Solv). Лигандами L чаще всего служат молекулы координирующих растворителей, таких как вода [32–34] и низшие спирты [32, 35, 36]. Таким образом, даже при использовании для синтеза абсолютных растворителей возможность образования не индивидуального $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$, но смеси продуктов подобного состава, достаточно велика.

Однако координация дополнительными лигандами L более предпочтительна в системах, содержащих катионы легких лантанидов – например La^{3+} [33–36] и Sm^{3+} [32] – за счет достаточно больших ионных радиусов таких катионов. Благодаря значительно меньшему, за счет лантанидного сжатия, ионному радиусу Yb^{3+} [37], в Yb-содержащих системах подобные процессы практически не протекают. Действительно, KC, содержащие фрагменты состава $[Yb(NO_3)_5(L)_x]$, практически неизвестны в настоящее время (CSD, версия 5.42, май 2021). Это позволяет заключить, что структурное разнообразие KC общего состава $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$ в случае Yb определяется в основном качественным и количественным составом молекул Solv.

Соединение I изоструктурно известному комплексу $[Co(Bipy)_3][Sm(NO_3)_5] \cdot 0.61MeOH$ [32]. Структура I образована моноядерными комплексными катионами $[Ni(Bipy)_3]^{2+}$ и анионами $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ (рис. 1а), а также сольватными молекулами MeOH. Заселенность позиции MeOH составляет $\sim 1/2$. Воспроизводимость такого результата была подтверждена PCA монокристаллов I, полученных в новом синтезе. Их отбор провели под слоем маточного раствора, после чего непосредственно в маточном растворе кристаллы были смонтированы на держатель под защитой перфторированного масла и помещены под ток холодного N_2 ($T = 100$ K). В структуре $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ атом Yb координирован десятью атомами O пяти хелатных NO_3^- , причем четыре из пяти NO_3^- разупорядочены.

Комплексы II и II · MeOH образованы комплексными катионами $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и анионами $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ (рис. 1б, S4), в случае II · MeOH – также сольватными молекулами MeOH. Три (II) и два (II · MeOH) из пяти лигандов NO_3^- в анионном комплексе разупорядочены.

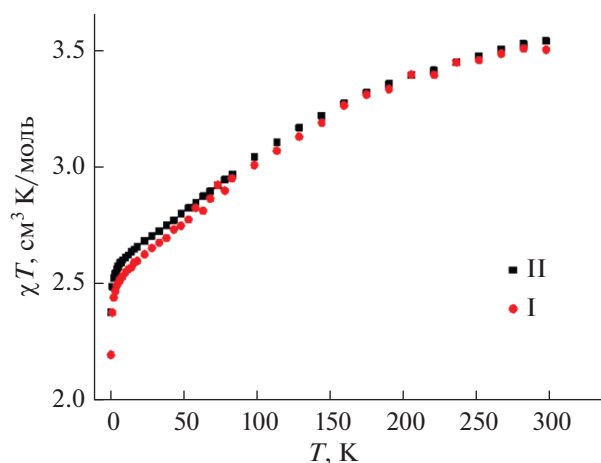


Рис. 2. Температурные зависимости χT для комплексов I и II в магнитном поле 5000 Э.

Атомы Ni в катионных комплексах I, II и II · MeOH имеют обычное октаэдрическое окружение. Строение анионных комплексов $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ в соединениях I и II, II · MeOH различно. В структуре I разворот двух позиций разупорядоченных лигандов NO_3^- друг относительно друга значителен (расстояния O...O двух позиций достигают 1.40 Å). В структурах II и II · MeOH разворот двух позиций разупорядоченных лигандов NO_3^- друг относительно друга существенно меньше – расстояния O...O двух позиций составляют 0.74 Å (II) и 0.76 Å (II · MeOH).

Несмотря на это различие, строение КП Yb в трех комплексах близко друг к другу, и, согласно расчетам в программном пакете SHAPE [38], ближе всего к тетрадекаэдру (рис. 1в, табл. S1).

Если рассматривать лиганды NO_3^- как “normalized bites” [39], то пять лигандов образуют вокруг атома Yb тригонально-бипирамидальное окружение. На рис. 1в хорошо видно, что два аксиальных лиганда находятся под и над плоскостью, а три экваториальных лежат в плоскости рисунка.

Стоит отметить, что результаты анализа известных структур Yb-содержащих КС (CSD, версия 5.42, май 2021) свидетельствуют о практически полном отсутствии комплексов (как гомо-, так и гетерометаллических), содержащих десятикоординационный Yb^{3+} в абсолютно гомолептическом КО. Это позволяет заключить, что соединения, изученные в данной работе, являются первыми представителями таких КС.

Магнитное поведение однофазных образцов I и II изучено методом статической (direct current, DC) и динамической (alternating current, AC) магнитной восприимчивости. Исследование в статическом режиме проводили в диапазоне 2–300 К в постоянном магнитном поле 5000 Э. Вид полученных температурных зависимостей χT (рис. 2) определяется вкладом как Yb^{3+} , так и Ni^{2+} . Так, значения χT при 300 К составляют 3.56 и 3.54 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ для I и II соответственно. Указанные значения близки к сумме теоретических для невзаимодействующих ионов Yb^{3+} ($S = 1/2$, $L = 3$, $g = 8/7$, ${}^2F_{7/2}$, $\chi T = 2.57 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) и Ni^{2+} ($S = 1$, 3F_4 , $g_{\text{Ni}} = 2.20$, $\chi T = 1.01 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) [40]. При дальнейшем понижении температуры значения χT монотонно уменьшаются до 20 К, затем происходит более резкое уменьшение до минимальных величин при $T = 2 \text{ K}$ (2.2 и 2.4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ для I и II соответственно). Такое поведение обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и термическим падением заселенности штатковских подуровней Yb(III), расщеплением уровней m_J в нулевом поле в результате влияния эффекта поля лигандов и/или эффектом Зеемана (насыщения) [41]. Вклад обменных взаимодействий $\text{Ni}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$, влияние которых отмечается для известных гетерометаллических комплексов [42, 43], в случае I и II можно считать пренебрежимо малым. Это обусловлено особенностями строения I и II, а именно островной структурой и большими расстояниями между металлоцентрами. Кратчайшие расстояния между металлоцентрами в структурах I и II приведены ниже.

Комплекс	Yb...Yb, Å	Ni...Ni, Å	Yb...Ni, Å
I	8.94, 9.27	8.74, 9.32	7.02, 7.03
II	9.48, 9.67	9.57, 9.63	6.89, 7.75

С целью установления наличия у I и II свойств SMM, а именно замедления релаксации намагниченности, было изучено магнитное поведение I и II в AC-режиме (в переменных магнитных полях). Для обоих комплексов на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости, полученных в нулевом магнитном поле, не наблюдается значимых сигналов (рис. 3, 4), что свидетельствует об отсутствии медленной магнитной релаксации. Такое поведение является типичным для комплексов Yb^{3+} [44–50] и, по всей видимости, обусловлено влиянием процесса квантового туннелирования

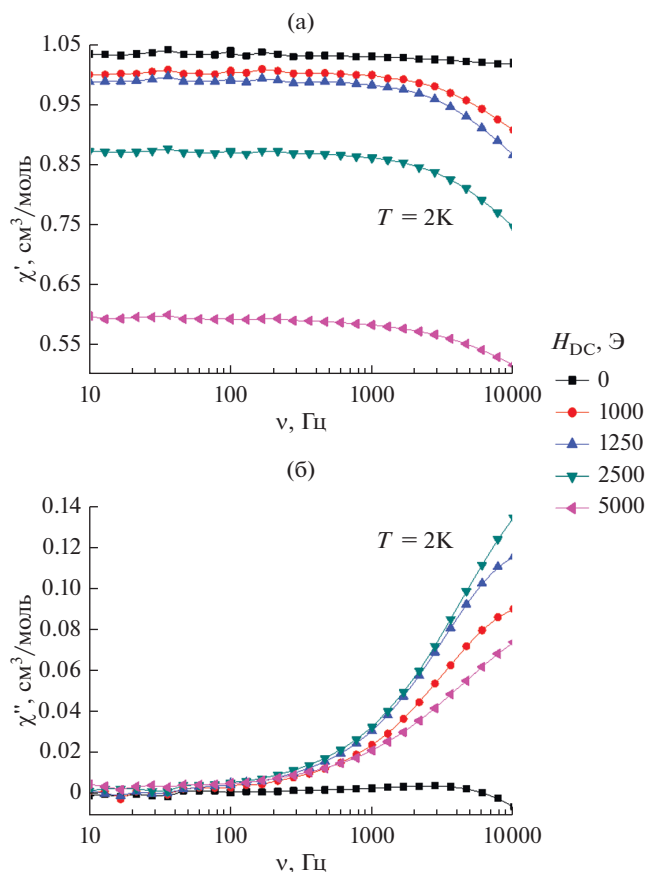


Рис. 3. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса I при различных напряженностях внешнего магнитного поля. Сплошные линии – визуальные ориентиры.

намагниченности (КТН) [51], приводящего к увеличению скорости релаксации намагниченности.

Приложение постоянных магнитных полей различной напряженности позволило наблюдать ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости для I и II (рис. 3б, 4б). Однако отсутствие на всех зависимостях выраженных максимумов в пределах рабочего диапазона используемого оборудования (10–10000 Гц) не позволяет определить количественные характеристики релаксации намагниченности для обоих комплексов. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении существенного вклада механизма КТН в релаксацию намагниченности I и II во всем диапазоне приложенных постоянных полей.

Магнитное поведение гетерометаллических систем Ni-Yb до сих пор остается сравнительно слабоизученным [41–43, 52]. Кроме того, практиче-

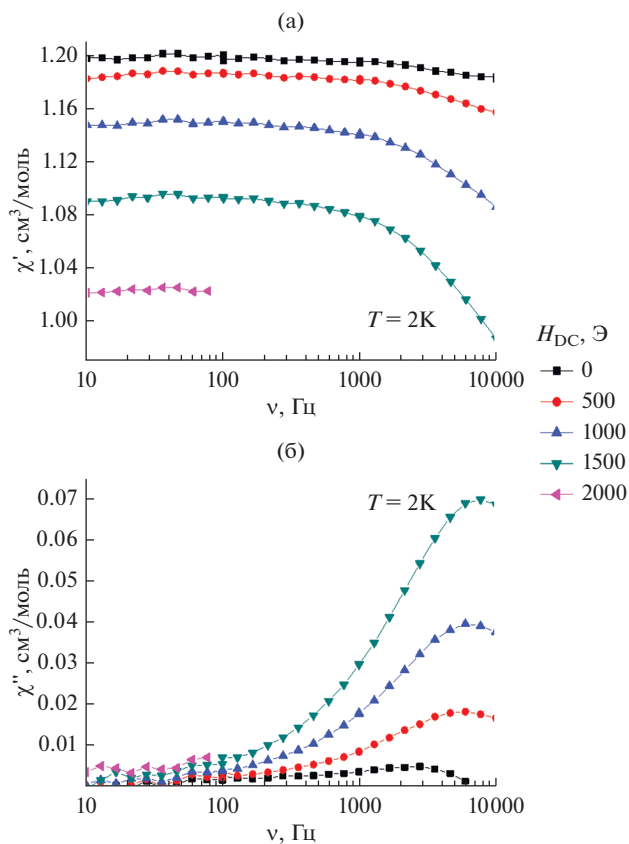


Рис. 4. Частотные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса II при различных напряженностях внешнего магнитного поля. Сплошные линии – визуальные ориентиры.

ски все известные исследования касаются систем с единым металлоостовом, т.е. с металлоцентрами, соединенными различными мостиковыми лигандами и находящимися на небольшом расстоянии (3–4 Å) друг от друга. Поэтому значительное влияние на магнитное поведение таких систем оказывают обменные и/или диполь-дипольные магнитные взаимодействия. Напротив, структуры I и II образованы дискретными моноядерными комплексами, а расстояния между металлоцентрами значительны (см. выше). Это позволяет сделать допущение об определяющем влиянии на магнитное поведение I и II в динамическом режиме конфигурации КО изолированного Yb^{3+} .

В [53] на основании теоретического анализа определены геометрии КО, наиболее оптимальные для максимизации магнитной анизотропии (а, значит, и свойств SMM/SIM) Ln^{3+} . Согласно этой модели, наиболее оптимальным для иона Yb^{3+} , обладающего вытянутой конфигурацией

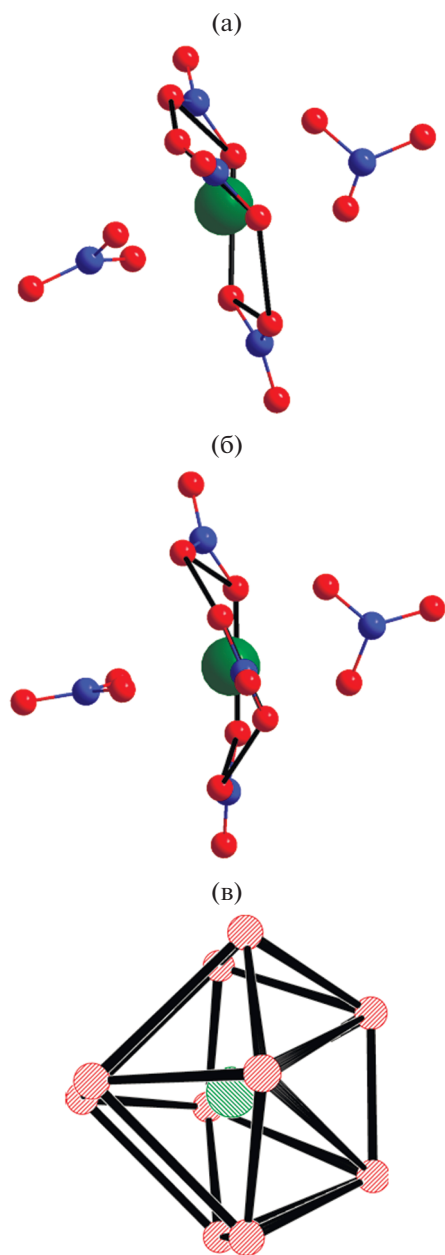


Рис. 5. Искажение экваториальной плоскости КО Yb в структурах I (а) и II (б) по сравнению с идеальным тетрадекаэдром (в). Для наглядности экваториальные донорные центры соединены линией. Для разупорядоченных NO_3^- показано по одной позиции.

электронной плотности, является КО с экваториальной симметрией, т.е. с донорными центрами лигандов, образующими экваториальную плоскость. Это заключение подтверждается известными данными по гомометаллическим иттербиевым SMM. Так, наибольшим известным энергетическим барьером перемагничивания характеризуется девяти-

координационный комплекс $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3[\text{Yb}(\text{Dipic})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Dipic = дианион пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты) с трехшапочно-тригонально-призматическим КО Yb^{3+} [54], в котором “шапочные” донорные центры формируют слабоискаженную экваториальную плоскость.

С точки зрения модели, предложенной в [53], слабовыраженные свойства SMM I и II обусловлены сочетанием двух факторов:

1) наличием в КО Yb^{3+} , апикальных лигандов NO_3^- (рис. 5а, 5в), что препятствует усилению собственной анизотропии Yb^{3+} .

2) сильной искаженностью экваториальной плоскости по сравнению с идеальным тетрадекаэдрическим КО (рис. 5б, 5в).

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

Таким образом, нами получены и изучены новые гетерометаллические комплексы Ni-Yb. В отличие от большинства известных гетерометаллических КС этих металлов, структуры соединений образованы не олиго- или полиядерными комплексами, в которых ионы металлов соединены мостиковыми лигандами, а моноядерными комплексными ионами. Анионы $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ в составе полученных КС являются примерами практически неизвестных гомолептических десятикоординационных комплексов Yb. Измерения динамической магнитной восприимчивости полученных КС показали, что даже при приложении внешних магнитных полей релаксация намагниченности протекает слишком быстро. В результате определение важнейших количественных характеристик процесса релаксации — в частности, энергетические барьеры перемагничивания молекулы и времена наискорейшей релаксации — невозможно. Указанные особенности релаксации намагниченности, по-видимому, обусловлены сочетанием наличия в КО Yb^{3+} апикальных лигандов и искаженности элементов экваториальной симметрии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по синтезу и исследованию комплексов I и II проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13015). Исследование комплекса II · MeOH, а также исследование комплексов методом элементного анализа выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efimov N., Koroteev P., Gavrikov A. et al. // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. № 4. P. 38.
2. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J. et al. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
3. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 48. P. 14261.
4. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 11. P. 660. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110064>
5. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 47. P. 5075.
6. Li M., Lan Y., Ako A.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 24. P. 11587.
7. Cheng J.W., Zhang J., Zheng S.T. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 88.
8. Zhu S.D., Hu J.J., Dong L. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 45. P. 16032.
9. Mamontova E., Long J., Ferreira R. et al. // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. № 4. P. 41.
10. Dey A., Kalita P., Chandrasekhar V. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. № 8. P. 9462.
11. Feltham H.L.C., Brooker S. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 276. P. 1.
12. Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. et al. // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. № 3. P. 194.
13. Baldoví J.J., Cardona-Serra S., Clemente-Juan J.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 22. P. 12565.
14. Bogani L., Wernsdorfer W. // *Nanoscience and Technology. A Collection of Reviews from Nature J.* / Ed. Rodgers P. London; Singapore, 2009. P. 194. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0020
15. Sanvito S. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
16. Lehmann J., Gaita-Ariño A., Coronado E. et al. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 12. P. 1672.
17. Liu K., Shi W., Cheng P. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289–290. № 1. P. 74.
18. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J. et al. // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. № 7. P. 538.
19. Liu C.M., Zhang D.Q., Su J.B. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 17. P. 11077.
20. Zhang J.W., Ren Y.N., Li J.X. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 9. P. 1099.
21. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
22. Yamaguchi T., Costes J.P., Kishima Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 20. P. 9125.
23. Kajiwaru T., Nakano M., Takahashi K. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2011. V. 17. № 1. P. 196.
24. Liu C.-M., Zhang D.-Q., Hao X. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 18. P. 3340.
25. Bhanja A., Schulze M., Herchel R. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 24. P. 17929.
26. Langley S.K., Le C., Ungur L. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 7. P. 3631.
27. Nayak S., Novitchi G., Hołyńska M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. № 19. P. 3065.
28. Benelli C., Gatteschi D. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 6. P. 2369.
29. APEX2 and SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
30. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detection Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
32. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13014.
33. Shan C.Y., Zhao W.X., Tao Z. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 71. P. 109.
34. Evans D.J., Junk P.C., Smith M.K. // *New J. Chem.* 2002. V. 26. № 8. P. 1043.
35. Lipstman S., Goldberg I. // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. № 4. P. 1823.
36. Truter M.R., Parsons D.G., Hughes D.L. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 1985. V. 110. № 3. P. 215.
37. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
38. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
39. Kepert D.L. *Inorganic Stereochemistry*. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1982.
40. Kahn O. *Molecular Magnetism*. N.Y.: Wiley-VCH, 1993.
41. Zhang J.W., Liu W.H., Wang C.R. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 42. P. 12418.
42. Feltham H.L.C., Dhers S., Rouzières M. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 982.
43. Pasatoiu T.D., Sutter J.P., Madalan A.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 13. P. 5890.
44. Lefevre B., Mattei C.A., Gonzalez J.F. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2021. V. 27. № 26. P. 7362.
45. Петросяныц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 4. С. 208 (Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al. // *Russ. J. Coord.*

- Chem. V. 47. № 4. P. 244).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2104006X>
46. *Mondal A., Konar S.* // Chem. – A Eur. J. 2021. V. 27. № 10. P. 3449.
47. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 33. P. 12644.
48. *Belio Castro A., Jung J., Golhen S. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. № 2. P. 26.
49. *Soussi K., Jung J., Pointillart F. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2015. V. 2. № 12. P. 1105.
50. *Pointillart F., Jung J., Berraud-Pache R. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 11. P. 5384.
51. *North J.M., Van De Burgt L.J., Dalal N.S.* // Solid State Commun. 2002. V. 123. № 1–2. P. 75.
52. *Mayans J., Saez Q., Font-Bardia M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 641.
53. *Rinehart J., Long J.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
54. *Sugita M., Ishikawa N., Ishikawa T. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 3. P. 1299.