

На правах рукописи

Штефанец Валерия Павловна

**Влияние координационного окружения ионов
4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и
нейтральных редкоземельных
 β -дикетонатах и композитах на их основе**

1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка – 2025 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Научный
руководитель: Санина Наталия Алексеевна
доктор химических наук

Официальные
оппоненты: Федин Матвей Владимирович
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН,
директор и главный научный сотрудник ФГБУН Института
«Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук

Павлов Александр Александрович
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН
Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Ведущая
организация: ФГБУН Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 17 декабря 2025 г. в 12 час. 00 мин. на заседании
Диссертационного совета 24.1.108.01 на базе ФГБУН Федерального исследовательского
центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по
адресу 142432, Черноголовка, Московская область, проспект академика Семёнова, 1, зал
Ученого Совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ и на сайте icp-ras.ru.

Автореферат разослан 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джардималиева Г. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Магнитные материалы привлекали большое внимание на протяжении всей истории человечества. Магниты обычно ассоциировались с металлами и сплавами, которые являются тяжелыми материалами макроскопического размера. По этой причине прорыв в 1993 году, когда была открыта молекула, ведущая себя как магнит на наноскопическом уровне, привлек большой интерес как экспериментаторов, так и теоретиков из-за потенциального применения таких молекул в современных технологиях. Особое внимание, при этом, уделялось мономолекулярным (в англоязычной литературе используется термин Single-Molecule Magnets (SMM) и моноионным (Single-Ion Magnets (SIM)) магнитам.

В настоящее время надежно установлено, что молекулярные наноманиты на основе комплексов металлов с органическими лигандами демонстрируют при гелиевых температурах необычные магнитные свойства: медленную магнитную релаксацию и магнитный гистерезис, в масштабе одной молекулы или одной молекулярной цепочки. Намагниченность в таких системах сохраняется даже в отсутствие прикладного поля, и поэтому, они могут быть использованы для хранения информации, в квантовых вычислительных устройствах и спинтронике на молекулярном уровне. В современных условиях это обусловлено непрерывно возрастающей потребностью уменьшения электронной базы вычислительных устройств и увеличения плотности записи информации. Создание молекулярных наноманитов с высокими температурами блокирования намагниченности приведет к технологическим прорывам в области информационных технологий: интенсивному развитию молекулярной спинтроники (спиновые переключатели, молекулярные аналоги мультиферроиков и т. д.) и квантовых вычислений (молекулярные квантовые клеточные автоматы). Идеология использования спинов электронов для хранения и обработки информации значительно продвигает электронику и открывает новые пути для уменьшения тепловых потерь, миниатюризации элементов памяти и процессоров, а также имеет прямое отношение к развитию квантового компьютеринга. Безусловно, достоинствами подхода с применением SMM является то, что информация, закодированная в спинах, сохраняется, когда устройство выключено, ею можно манипулировать без использования магнитных полей, и её можно записывать с использованием низких энергий.

Степень разработанности темы исследования. Последние два десятилетия характеризовались активным интересом исследователей к дизайну SMM на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Следует отметить, что РЗЭ изучались в качестве кандидатов на применение в различных технологических областях: так, например, они

незаменимы для разработки технологий возобновляемой энергии – их уникальные свойства позволяют производить эффективные ветровые, электромобили, солнечные панели, системы хранения энергии, водород и каталитические преобразователи. Прогресс в области исследований и применения РЗЭ в биологии и медицине приведет к быстрому расширению нашего понимания роли РЗЭ в живых организмах, а также к увеличению использования особых свойств РЗЭ для диагностики и создания медицинских приборов высокой емкости. РЗЭ являются отличными кандидатами для легирования наноструктурных углеродных точек (Carbon Dots) и получения гибридных материалов с оптимизированными свойствами и квантовыми выходами. Такие гибридные материалы позволяют сочетать выгодные свойства, радикально улучшая их световые и магнитооптические характеристики визуализации, и “дают зеленый свет” многочисленным практическим и технологическим приложениям. На основе РЗЭ получены металлоорганические каркасы как эффективные и стабильные гетерогенные катализаторы, перспективные адсорбенты для красителей, новые неорганические люминофоры с отрицательным тепловым расширением, перспективные многофункциональные флуоресцентные сенсоры с хорошей возможностью повторного использования и высокой чувствительностью. Но именно высокая магнитная анизотропия, характерная для комплексов РЗЭ с органическими лигандами, возникающая из-за их большого орбитального углового момента, обуславливает те специфические особенности, которые свойственны SMM: длительное время релаксации намагниченности и, в конечном итоге, наличие магнитного гистерезиса в диапазоне температур 4-77 К. Областью растущего интереса является химический дизайн эффективных и одновременно устойчивых к воздействию воздуха SMM на основе комплексов РЗЭ (3+) с геометрией, которая позволяет подавить туннелирование, приводящее к ухудшению намагниченности в нулевом поле и соответствующему уменьшению (или даже исчезновению) коэрцитивной силы, и может улучшить анизотропию систем и, соответственно, их функционирование. В то же время молекулярная природа SMM архитектур облегчает введение некоторых функциональных составляющих в их кристаллическую структуру, например, для фото- или электроуправления, которые могут влиять на магнитную подрешетку SMM, тем самым расширяя спектр возможных применений этих соединений.

Цель данной работы – исследование роли координационной геометрии ионов металлов (3+) на процессы магнитной релаксации в монокристаллах солевых и нейтральных редкоземельных β -кетонатов и полимерных композитов на их основе.

Для выполнения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез комплексных солей гексафторацетилацетонатов редкоземельных металлов (3+) с анионом $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) и объемными органическими

катионами - ряда 4,4'-дипиридиния и 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2Н- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиния, биядерных нейтральных ацетилацетонатов редкоземельных металлов (3+) с со-лигандом пиридин-N-оксидом, включая разработку методик получения монокристаллов этих соединений.

2. Экспериментальное исследование всех синтезированных солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов методами рентгеноструктурного анализа, УФ-; ИК-спектроскопии, элементного анализа и магнитометрии.

3. Количественное определение параметров магнитного обмена в монокристаллах синтезированных солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов; характеристика их магнитного поведения; изучение роли координационной геометрии ионов металлов (3+) в процессах магнитной релаксации; выявление корреляций между строением синтезированных соединений и величинами параметров обменных взаимодействий.

4. Разработка методики синтеза и исследование свойств полимерных композитов, содержащих комплексы редкоземельных металлов (3+) со свойствами медленной магнитной релаксации.

Научная новизна

– Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 5 новых комплексных солей гексафторацетилацетонатов 4-f металлов с объемными органическими катионами ряда 4,4'-дипиридиния и фотохромным 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2Н- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридином, а также 1 нейтральный комплекс ацетилацетоната Dy (3+) с со-лигандом – пиридин-N-оксидом.

– Впервые проведены статические и динамические исследования магнитных свойств всех синтезированных соединений.

– Впервые показано, что объемные органические катионы ряда 4,4'-дипиридиния могут использоваться для настройки координационной геометрии и магнитной динамики в комплексных солях гексафторацетилацетонатов 4-f металлов.

– Впервые обнаружено взаимное влияние фотохромной и магнитной подрешеток в монокристаллах соли гексафторацетилацетоната Er (3+) со спироциклическим катионом и обнаружено появление фотохромных свойств этой комплексной соли в кристаллическом состоянии.

– В нейтральном биядерном комплексе ацетилацетоната Dy (3+) с со-лигандом пиридин-N-оксидом на основании экспериментальных исследований магнитных свойств и *ab initio* расчетов впервые обнаружена медленная магнитная релаксация в нулевом поле.

– Разработан новый подход к созданию полимерных пленок на основе нейтральных биядерных комплексов ацетилацетонатов редкоземельных металлов (3+) с пиридин-N-оксидом, демонстрирующих свойства медленной магнитной релаксации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют расширить понимание влияния совокупности факторов (координационная геометрия полиэдра и природа Ln (3+), электростатические эффекты) в серии новых солей гексафторацетилацетонатов 4-f металлов с объемными органическими катионами, а также нейтральном комплексе ацетилацетоната Dy (3+) с со-лигандом – пиридин-N-оксидом, на анизотропию 4f-электронной плотности ионов Ln (3+), и как следствие, их магнитное поведение и величины энергетического барьера перемагничивания, времена и механизмы релаксации и могут быть полезны научным группам, работающим в области дизайна новых редкоземельных SMM и материалов на их основе.

Применение принципа двухкомпонентного подхода, с помощью которого в работе было получено первое соединение - соль гексафторацетилацетоната Er (3+) с анионом $[Ln(C_5H_2F_6O_2)_4]^-$ и 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридином, демонстрирующее фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, показало, что можно расширить сферу возможных приложений этих солей: получать новые фотомагнитные материалы, используя обратимые и эффективные фотохромные свойства таких систем.

Предложенный в работе способ синтеза композита поливинилпироллидона с нейтральным биядерным комплексом ацетилацетоната Dy (3+) с пиридин-N-оксидом открывает новый эффективный путь получения полимерных материалов как новых магнитных сред для устройств на основе молекулярных магнитов, магнитокалорического охлаждения, спинтроники и сенсоров для применения в квантовых вычислениях.

Методология и методы исследования

Для исследования структуры и свойств синтезированных соединений в работе были использованы рентгеноструктурный анализ, порошковая дифракция, магнитометрия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, спектрофотометрия. Расчёты координационного окружения были проведены при помощи Shape [1, 2]. Исследования полимерных композитов были охарактеризованы при помощи малоугловой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, магнитометрии.

Анализ элементов C, H и O выполнен в АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН на CHNS/O элементном анализаторе “VarioMicrocube”.

ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре (Bruker ALPHA) в диапазоне частот 400 – 4000 см⁻¹ в режиме НПВО при комнатной температуре.

Рентгенодифракционный эксперименты проводили на монокристалльном дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS, при температуре 100 К. Структура соединений расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода рассчитаны и уточнены в схеме наездника. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [2].

Исследование однородности распределения МММ в полимерной матрице выполнено методом безапертурной сканирующей ближнепольной ИК-микроскопии (neaSNOM, neaspec, Германия) в режиме псевдогетеродинамирования. В этом методе металлизированный зонд кантилевера атомно-силового микроскопа (АСМ) является наноантенной, позволяющей регистрировать колебания наводимых в образце диполей, получая помимо изображения рельефа поверхности картину распределения поглощения возбуждающего лазерного ИК-излучения с пространственным разрешением, сравнимым с радиусом закругления используемого зонда (VIT_P/Pt (НТ-МДТ) ~ 25 нм). В качестве возбуждающего лазера был использован перестраиваемый квантово-каскадный ИК лазер MIRcat (900-1350; 1500-1970 см⁻¹) (Daylight Solution, США). Мощность возбуждающего сигнала не превышала 2 мВт. Полосы ИК-поглощения для сканирования были выбраны таким образом, чтобы избежать их пересечения. Сканирование одного и того же участка образца (2х2 мкм) с разрешением 200х200 пикселей было выполнено на полосах 1651 см⁻¹ – соответствующей PVP матрице и 1013 см⁻¹ – соответствующей МММ.

Магнитные свойства комплексов на постоянном и переменном токе анализировали с использованием вибрационного магнитометра Cryogen Free Measurement System (CFMS, Cryogenic Ltd., Лондон, Великобритания). Перед измерениями образец смачивался маслом Fomblin YR 1800 и помещался в полиэтиленовый пакет. Магнитный момент образца был скорректирован с учетом диамагнитного вклада масла и держателя образца. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость, значение которой, в свою очередь, было скорректировано с учетом диамагнитной составляющей восприимчивости по правилу Паскаля.

Фотохимические исследования в кристаллическом состоянии проводились на тонкослойных образцах, приготовленных путем растирания поликристаллического порошка в минеральном масле. Спектры поглощения регистрировались на спектрометре Specord 250 plus. Положение образца в приборе было строго фиксировано и сохранялось

неизменным при каждом измерении для исключения изменений базовой линии. Облучение осуществлялось: 1) ртутной разрядной лампой низкого давления Philips PL-S 9W, внутренняя стенка которой покрыта люминофором, излучающим УФ-свет в диапазоне 340-390 нм с максимумом при 355 нм; 2) светодиодом 530 нм мощностью 60 мВт и диаметром светового пятна 1,5 см. Все исследования проводились при температуре 293 (1) К.

Положения, выносимые на защиту

- Разработка методов синтеза новых солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов в виде монокристаллических однофазных образцов, пригодных для дальнейшего изучения их характеристик в твердой фазе;
- Результаты экспериментального исследования строения и магнитного поведения новых комплексов. Выявление наличия медленной магнитной релаксации (свойств характерных для SMMs) синтезированными комплексами.
- Разработка метода синтеза полимерных композитов, содержащих синтезированные SMMs.
- Результаты экспериментального исследования свойств полимерных композитов, включая исследование их магнитного поведения.

Личный вклад автора

Соискателем совместно с научным руководителем были определены цели и задачи диссертационного исследования. Соискателем лично проведен синтез всех соединений и материалов, представленных в данном диссертационном исследовании, изучены их физико-химические свойства в твердой фазе, подготовлены к печати публикации, написан текст настоящего диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы. Экспериментальные результаты (элементный анализ, РСА, безапертурной сканирующей ближнепольной спектроскопии, АСМ и магнетометрии) получены в Аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Анализ и интерпретация полученных данных соискателем были выполнены при содействии специалистов подразделений отдела Строения вещества ФИЦ ПХФ и МХ РАН - к.ф.-м.н. Г.В. Шилова, к.х.н. Д.В. Корчагина, к.ф.-м.н. М.В. Жидкова, к.ф.-м.н. А.И. Дмитриева.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена широким рядом проведенных физико-химических исследований веществ и материалов, анализом полученных результатов с привлечением надежных литературных данных.

Публикации. Материалы диссертационной работы были изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 российских и международных конференциях.

Во «**Введении**» (Глава 1) обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость исследования, представлены цель и основные задачи работы. Описаны применяемые методы, сформулированы положения, выносимые на защиту и данные об апробации результатов.

В «**Обзоре литературы**» (Глава 2) изложены основные принципы работы мономолекулярного магнита; краткая история исследования SMMs, рассмотрены подходы к современному дизайну мономолекулярных магнитов и полимерных материалов на их основе, в том числе модулируемых внешними стимулами; собраны и проанализированы сведения о влиянии электронного строения 3d и 4f металлов и природы координирующих лигандов на магнитные характеристики SMMs. Особое внимание уделено изучению факторов, влияющих на обменные взаимодействия в SMMs, в том числе, изученных ранее β -дикетонатных комплексов редкоземельных металлов. Показано, представляет интерес использование органических моно- и поликатионов как объемных противоионов, способных «собирать» ансамбли SIM-анионов в солевых β -дикетонатах редкоземельных металлов (3+), а также - исследование взаимовлияния геометрии катионной и анионных подрешеток в таких кристаллах. В главе представлен также анализ литературных данных, посвященных нейтральным полиядерным SMMs, в которых магнитное обменное взаимодействие молекул положительно влияет на подавление QTM и, следовательно, продлевает время релаксации в нулевом поле. По сравнению с моноядерными SMM число таких медленно релаксирующих полиядерных комплексов относительно невелико, и это открывает перспективы фундаментального исследования закономерностей “структура-магнитные свойства”. Кроме того, практические приложения для использования SIMs в высокоплотных магнитных хранилищах, датчиках, квантовых вычислениях и устройствах спинтроники, требуют перехода от кристаллов и искусственно организованным материалам. Поэтому применение как традиционных подходов к росту тонких пленок (Ленгмюра-Блоджетт, химический подход, погружение и сушка, лазерное испарение), шаблонизации (микроконтактная печать, осаждение на шаблонную поверхность, формование однородных пленок), так и новые методы, специально разработанные для SIMs (литографически контролируемое смачивание и расслоение) являются ключевыми факторами для разработки будущих приложений SIMs.

В «**Экспериментальной части**» (Глава 3) описаны используемые реактивы, способы их подготовки, методики синтеза образцов и характеристики полученных соединений. Описано оборудование, применяемое для измерения физических свойств. Состав и структура соединений и материалов на их основе установлены при помощи

рентгеноструктурного анализа, в том числе – в малых углах дифракции, УФ-; ИК-спектроскопии, АСМ, элементного анализа и магнитометрии.

В «Обсуждении результатов» (Глава 4) приводятся основные результаты.

Структура диссертации

Текст диссертационной работы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста и включает 79 рисунков, 2 схемы и 10 таблиц. Список литературы включает 198 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез комплексов редкоземельных металлов (3+)

В работе синтезировано шесть новых комплексов редкоземельных металлов (3+): 5 комплексных солей гексафторацетилацетонатов 4-f металлов с объемными органическими катионами ряда 4,4'-дипиридиния и фотохромным 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2Н- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридинием (Схема 1) и 1 нейтральный биядерный комплекс ацетилацетоната Dy (3+) с со-лигандом – пиридин-N-оксидом (Схема 2). Соли **4-8** получены реакциями метатезиса из соответствующих прекурсоров – солей **1-3** (Таблица 1), которые были синтезированы по методике [4]. Для синтеза комплекса **8** в качестве прекурсора использовали комплекс **7**, синтезированный по методике [5].

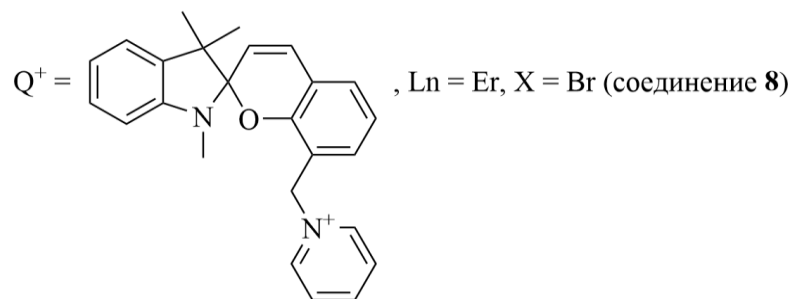
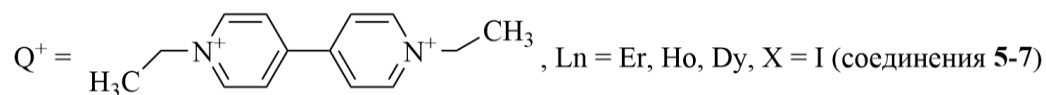
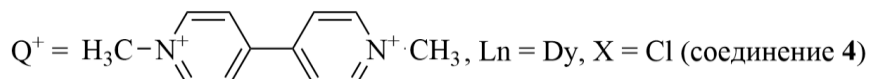
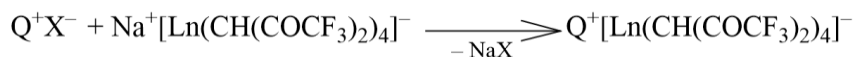


Схема 1. Схема синтеза солей **4-8** с органическими моно- и дикатионами.

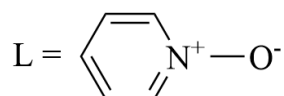
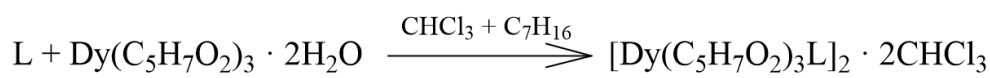


Схема 2. Схема синтеза нейтрального биядерного комплекса **10**.

Таблица 1. Формулы комплексов редкоземельных металлов (3+) **1-10**.

№ комплекса	Формулы комплексов 1-10
1	$[Er(C_5H_2F_6O_2)_4]Na$
2	$[Ho(C_5H_2F_6O_2)_4]Na$
3	$[Dy(C_5H_2F_6O_2)_4]Na$
4	$[Dy(C_5H_2F_6O_2)_4]_2(C_{12}H_{14}N_{22})$ Катион: 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний ($C_{12}H_{14}N_{22}$)
5	$[Er(C_5H_2F_6O_2)_4]_2(C_{14}H_{18}N_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($C_{14}H_{18}N_{22}$)
6	$[Ho(C_5H_2F_6O_2)_4]_2(C_{14}H_{18}N_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($C_{14}H_{18}N_{22}$)
7	$[Dy(C_5H_2F_6O_2)_4]_2(C_{14}H_{18}N_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($C_{14}H_{18}N_{22}$)
8	$[Er(hfac)_4](C_{25}H_{25}N_2O)_2$ Катион: 1-[(1',3',3'-триметилспиро [2i/-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил] пиридиний ($C_{25}H_{25}N_2O$)
9	$Dy(C_5H_7O_2)_3 \cdot (H_2O)_2$
10	$[Dy(C_5H_7O_2)_3(C_5H_5NO)]_2 \cdot 2CHCl_3$ Лиганд: пиридин-N-оксид (C_5H_5NO)

Рентгеноструктурный анализ комплексов 1-10

Структура комплекса **1** была ранее описана в [4]. Структуры синтезированных исходных комплексов **2, 3** изоструктурны соединению **1**. Соединение **4** кристаллизуется в ромбической системе, кристаллическая структура расшифрована и уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $Rca2_1$. На рис. 1 представлена молекулярная структура комплекса **4**. Независимая часть кристаллической структуры включает два аниона $[Dy(hfac)_4]^-$ и двузарядный катион 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний. Анионы представляют собой мооядерные комплексы. Каждый ион Dy формирует восьмикоординационную структуру, в которой атомы металла координируют по четыре hfac лиганда. Согласно анализу Shape, неэквивалентные ионы Dy восьмикоординированы атомами кислорода hfac-лигандов и обладают геометрией искаженной двунаправленной тригональной призмы (C_{2v}) и треугольного додекаэдра (D_{2d}) для Dy1 и Dy2, соответственно (рис. 1 (б, в)).

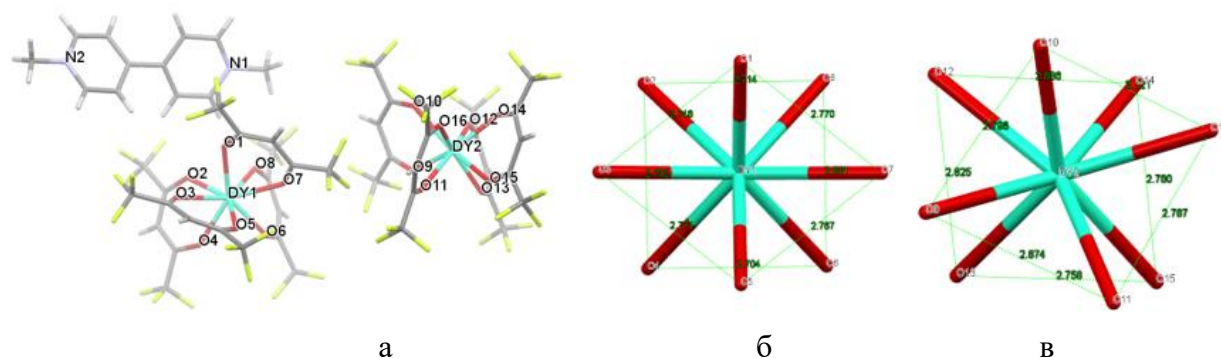


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса **4**. Атомы углерода, фтора и водорода не обозначены (а). Координационное окружение ионов Dy (б) и Dy2 (в) в **4**. Штриховыми линиями соединены атомы в основании пирамид. Значения расстояний в Å.

Соединение **5** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Независимая часть суммарно содержит два аниона $[\text{Er}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ и один катион $[(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)]^{2+}$. Атом Er1 находится в общей позиции. Атомы Er2 и Er3 находятся в частных позициях на осях второго порядка с кратностью позиции соответствующих анионов $[\text{Er2}(\text{hfac})_4]^-$ и $[\text{Er3}(\text{hfac})_4]^- \frac{1}{2}$. Общий вид трех комплексных анионов и одного катиона представлен на рис. 2 (а). Соединение **6** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $P2_12_12_1$, а соединение **7** в – моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Независимая часть **6** и **7** содержит два аниона $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Dy}$) и один дикатион $[(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)]^{2+}$. Общий вид независимой части кристаллических структур на примере соединения **5** представлен на рис. 2 (б).

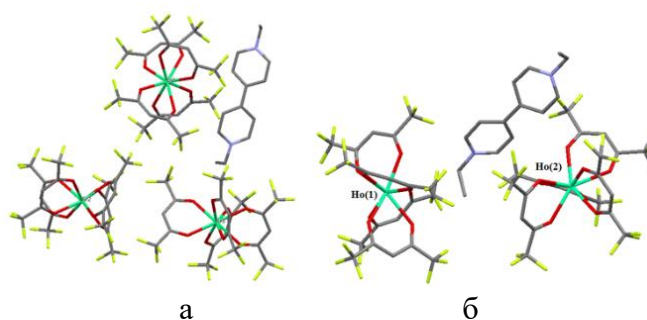


Рисунок 2. Общий вид трех комплексных анионов $[\text{Er}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ и одного катиона $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)^{2+}$ в **5** (без атомов водорода для ясности) (а). Независимая часть кристаллической структуры **6** (без атомов водорода для ясности) (б).

В соединениях **1-3** анионы $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$) представляют собой моноядерные комплексы, в структуре которых ионы Ln^{3+} восьмикоординированы атомами кислорода hfac-лиганда и имеют геометрию искаженной квадратной антипризмы (псевдо- D_{4d}) для всех металлов по данным анализа Shape. В соединениях **5-7** являются биядерными комплексами. Оба аниона $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$) в **5-7** представляют собой

моноядерные комплексы, в структуре которых ионы Ln восьмикоординированы атомами кислорода hfac-лиганда и имеют геометрию искаженной квадратной антипризмы (псевдо- D_{4d}) в случае Ln = Er1-3, Ho2, и искаженного додекаэдра с псевдо- D_{2d} -симметрией в случае Ln = Ho1, Dy1,2 по данным анализа Shape.

Из сравнительного Shape анализа следует, что полиэдры, образованные анионом эрбия (3+), сохраняют вид квадратной антипризмы, у комплекса гольмия образуется два вида полиэдров – один сохраняет свою геометрию квадратной антипризмы, второй - меняет геометрию на треугольный додекаэдр, а в случае диспрозия, оба полиэдра приобретают вид треугольного додекаэдра.

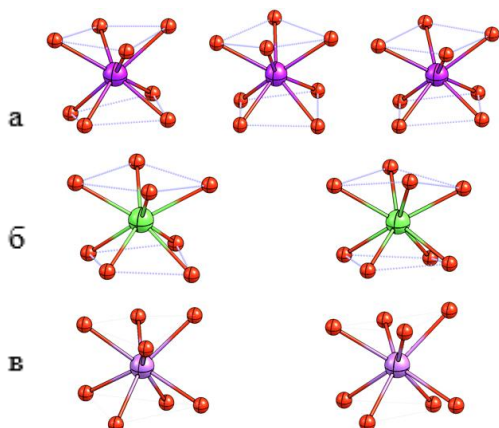


Рисунок 3. Координационное окружение ионов Ln в 5-7 (а-в). Линии соединяют атомы кислорода в основаниях квадратных антипризм.

Ближайшее координационное окружение ионов Ln^{3+} (Ln = Er, Ho, Dy) в 5-7 показано на рисунке 3 (а-в), соответственно. Геометрия расположения атомов кислорода вокруг ионов металлов несколько отличается друг от друга.

Соединение **8** кристаллизуется в моноклинной системе. Кристаллическая структура уточнена в пространственной группе $P21/c$. Ассиметричная часть включает два катиона спиропирана в закрытой форме и два комплексных аниона Er (3+). На рисунке 4 (а) представлена молекулярная структура **8**.

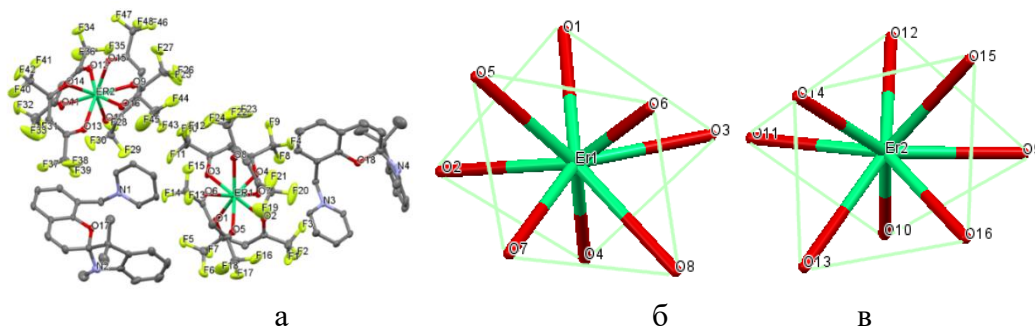


Рисунок 4. Молекулярная структура **8**. Атома представлены в виде эллипсоидов 50% вероятности. Атомы водорода не показаны, а атомы углерода не обозначены. (а). Геометрия полиэдров [Er(1)O₈] (б) и [Er(2)O₈] (в) в комплексе **8**.

Ближайшее окружение атомов Er в комплексе **8**, как и в комплексе **1**, составляют восемь атомов кислорода, принадлежащих четырем гексафторацетилацетонатным лигандам $CH(COCF_3)_2$, координирующим его хелатным способом. По данным,

полученным из анализа по программе Shape, при переходе от натриевой соли **1** к соли со спироциклическим катионом **8** наблюдается изменение геометрии координационного полиэдра $[ErO_8]$ от квадратной антипризмы до додекаэдра с треугольными гранями (рис. 4 (б, в)), что должно отразиться на магнитных свойствах этих солей.

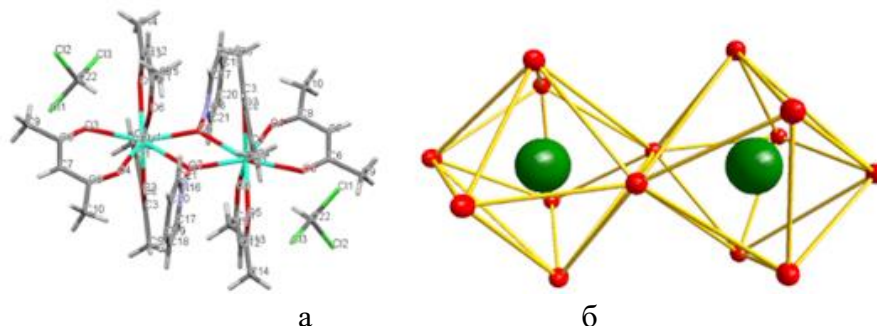


Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса **10**. Атомы водорода не показаны для ясности, атомы углерода не обозначены (а). Локальное координационное окружение ионов Dy (3+) в **10** (б).

Структура комплекса **9** была ранее описана в [5]. Комплекс **10** кристаллизуется в моноклинной системе, пространственная группа $P2_1/c$. Комплекс **10** является электронейтральным биядерным димером (рис. 5 (а)), в котором атомы кислорода двух молекул PyNO выступают мостиками между двумя ионами Dy. Комплекс **10** является центросимметричным, асимметричная часть элементарной ячейки включает половину комплекса **10** – один атом Dy (3+), три ацетилацетонатных лиганда, одну молекулу PyNO и сольватную молекулу хлороформа. Окружение каждого иона Dy составляют восемь атомов кислорода (рис. 5 (б)). Каждый гексафторацетилацетонатный лиганд обеспечивает два донорных атома O с диапазоном расстояний Dy–O 2,312(4)–2,360(5) Å. Два других координационных места иона Dy заняты двумя атомами O из лигандов PyNO с расстояниями Dy–O 2,425(5) и 2,514(5) Å. Согласно анализу по программе Shape, координационный полиэдр иона Dy является треугольный додекаэдр (D_{2d}). В этом заключается существенное отличие комплекса **10** от двух ранее исследованных биядерных комплексов $[Dy(hfac)_3(PyNO)_2]_2$, где PyNO = N-оксид 3-метилсульфанилпиридина и 4-метилкарбодитиоат-пиридин N-оксид, обладающих схожим строением [6]. В обоих hfac-комплексах локальное координационное окружение ионов Dy представляет собой квадратную антипризму.

Магнитные свойства комплексов **1**, **4-8**, **10**

Для комплекса **4** температурная зависимость магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле представлена на рис. 6 (а). Произведение магнитной восприимчивости на температуру заметно ниже значения для двух ионов диспрозия, что

может быть объяснено опустошением возбужденных подуровней. На рисунке 6 (б) представлены частотные зависимости магнитной восприимчивости образца в различных постоянных магнитных полях с целью подавления квантового туннелирования в нулевом постоянном поле.

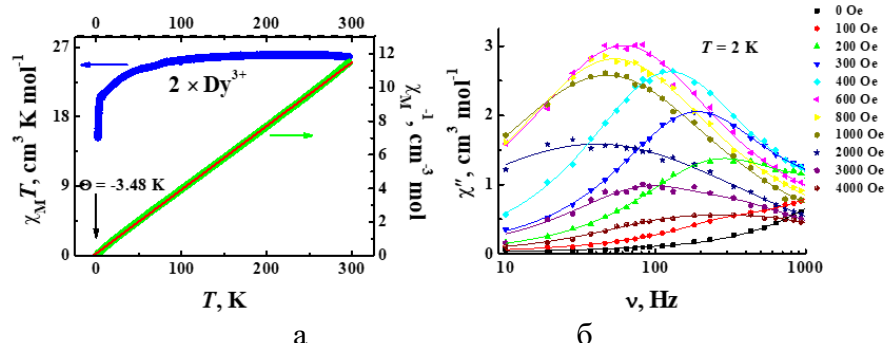


Рисунок 6. Температурные зависимости произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру χT (синие символы) и обратной молярной магнитной восприимчивости χ^{-1} комплекса **4**. Красной линией показана экстраполяция высокотемпературной части зависимости до значения $\chi^{-1} = 0$ (а). Частотные зависимости мнимой $\chi(\nu)''$ части магнитной восприимчивости при температуре $T = 2$ К в различных постоянных магнитных полях. Сплошными линиями показаны аппроксимации.(б).

На рис. 7 представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в постоянном поле 600 Э для **4**, так как в нём наблюдался наилучший сигнал, свидетельствующий о медленной магнитной релаксации. Кривые $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ при каждой температуре и постоянном магнитном поле были аппроксимированы моделью Дебая. В результате аппроксимации была получена зависимость времени магнитной релаксации от температуры при $H = 600$ Э. Эта зависимость позволяет сделать вывод, что магнитная релаксация в данном случае целиком определяется механизмом Орбаха. Аппроксимация этой зависимости уравнением Аррениуса позволила определить высоту энергетического барьера и время релаксации.

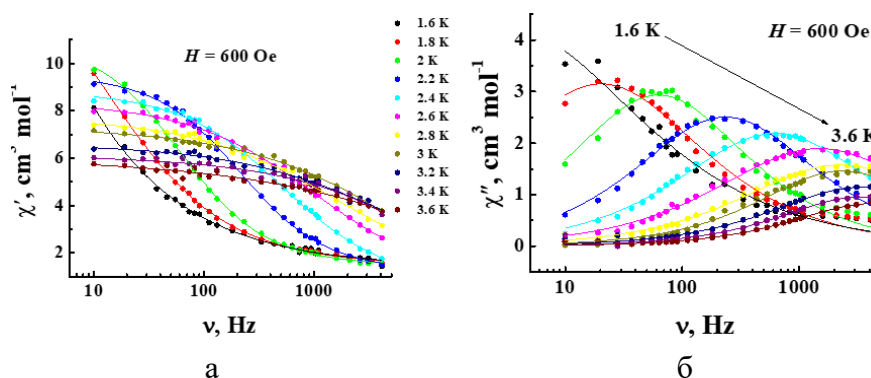


Рисунок 7. Частотные зависимости действительной $\chi(\nu)'$ и мнимой $\chi(\nu)''$ частей магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 600$ Э при различных температурах комплекса **4**. Сплошными линиями показаны аппроксимации.

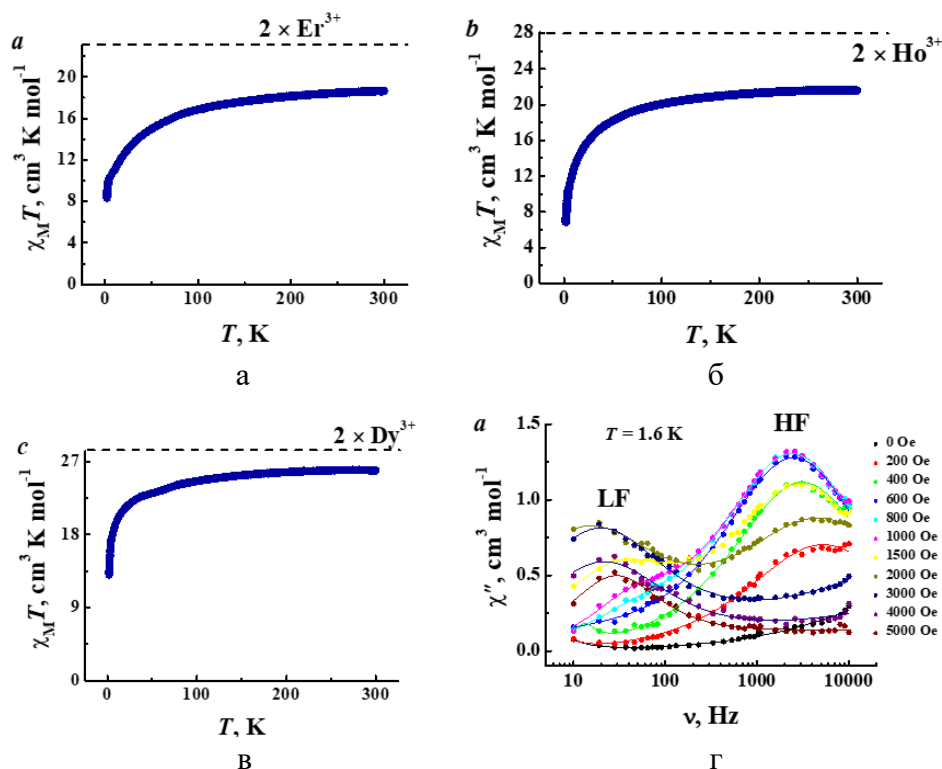


Рисунок 8. Температурные зависимости произведения χT комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (в). Пунктирными горизонтальными линиями показаны расчетные значения для пары невзаимодействующих парамагнитных центров. Частотные зависимости мнимой части χ'' магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле различной напряженности при температуре $T = 1.6$ К для комплекса 5 (г).

В комплексах 5-7 произведение χT для всех трёх комплексов заметно ниже расчётных значений для двух ионов соответствующего металла (рис. 8 (а-в)). Для комплекса 5 нулевом магнитном поле медленной релаксации не наблюдается, вероятно, за счет процессов быстрого квантового туннелирования (рис. 8 (г)). Приложение магнитного поля приводит к подавлению последнего и заметной медленной релаксации в комплексе. Оптимальным магнитным полем является поле напряженностью 800 Ое. Частотные зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в этом постоянном поле для 5 представлены на рисунке 8 (г).

Кривые $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ при каждой температуре и постоянном магнитном поле были аппроксимированы моделью Дебая. В результате аппроксимации была получена зависимость времени магнитной релаксации от температуры при $H = 800$ Э. Спрямление зависимости $\tau(T)$ в этих координатах говорит о том, что доминирующим релаксационным механизмом в комплексе 5 является Орбаховский процесс. Аппроксимация этой зависимости уравнением Аррениуса позволила определить высоту энергетического барьера и время релаксации: $U_{eff} = 4,3\text{К}$, $\tau_0 = 4,7 \times 10^{-6}\text{с}$.

В комплексах **6** и **7** характерные частоты индуцируемой магнитным полем медленной релаксации лежит за окном доступных частот до 10 kHz (рис. 9 (а, б)).

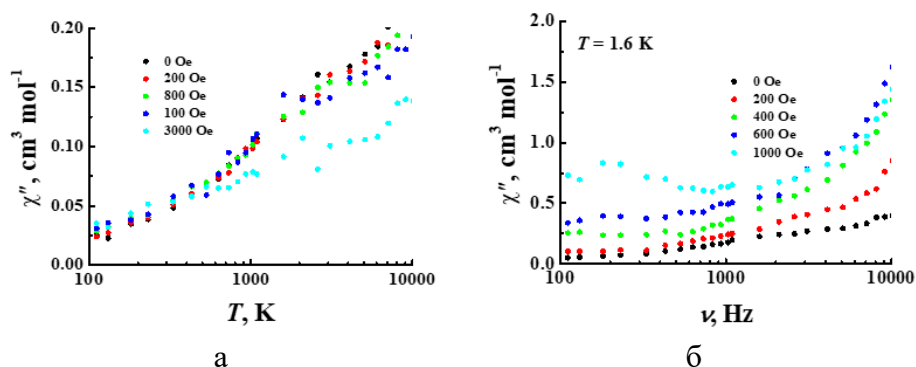


Рисунок 9. Частотные зависимости мнимой части χ'' магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле различной напряженности при температуре $T = 1.6$ К для комплексов **6** (а) и **7** (б).

Магнитное поведение комплексов **1** и **8** было исследовано в сравнении в постоянном магнитном поле 5000 Оэ в диапазоне температур 2-300 К. Соответствующие температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на рис. 10 (а). Для обоих соединений зависимости $\chi T(T)$ выглядят типичными для комплексов $\text{Er} (3+)$ с небольшим отклонением. Были выполнены также исследования магнитного поведения **1** и **8** в переменном магнитном поле и при постоянном магнитном поле от 0 до 5000 Оэ. Отсутствие внешнего постоянного магнитного поля привело к пренебрежимо малым значениям χ'' для обоих комплексов на всех частотах, возможно, из-за подавляющего влияния квантового туннелирования. Для натриевой соли (**1**) под действием постоянного магнитного поля на частотных зависимостях $\chi''(\nu)$ появились значительные внефазные сигналы (рис. 10 (б)).

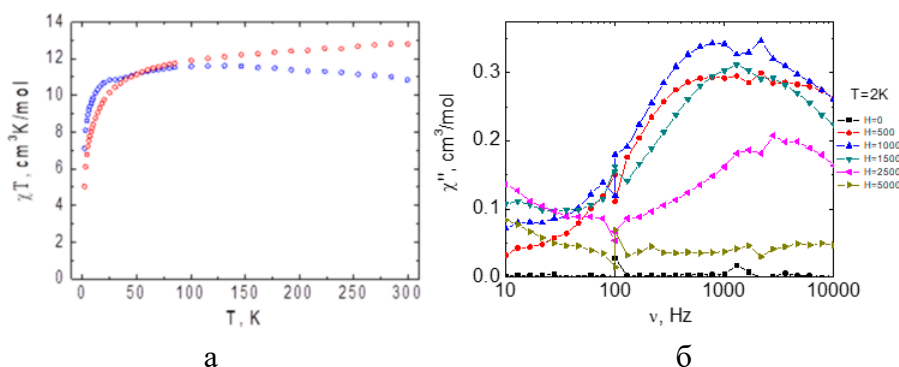


Рисунок 10. Зависимость магнитной восприимчивости от T для комплексов **1** (синий) и **8** (красный) в постоянном магнитном поле 5000 Оэ (а). Частотные зависимости мнимой компоненты АС-магнитной восприимчивости для комплекса **1** магнитном поле от 0 до 5000 Оэ при 2К (б).

Приложение магнитного поля в случае комплекса **8** привело к появлению ненулевых значений χ'' с максимумами за пределами частотного окна магнитометра, что не позволило оценить параметры релаксации для этого комплекса (рис. 11 (а)).

Для натриевой соли (**1**) были получены зависимости $\chi''(\nu)$ в оптимальном постоянном поле 500 Оэ при температуре 2-3 К. Эти данные были аппроксимированы обобщенной моделью Дебая, дающей в $\tau(1/T)$ температурные зависимости времени релаксации: $U_{eff} = 23,7$ К, $\tau_0 = 5,8 \times 10^{-9}$ с. Следует отметить, что магнитная релаксация для натриевой соли **1** включает в себя более одного релаксационного процесса (рис. 11 (б)). Однако анализ и оценка параметров релаксации для второго процесса представляется достаточно сложной задачей, поскольку соответствующие пики находятся на краю частотного окна используемого прибора. Зависимость для натриевой соли **1** успешно описывается механизмом релаксации Орбаха.

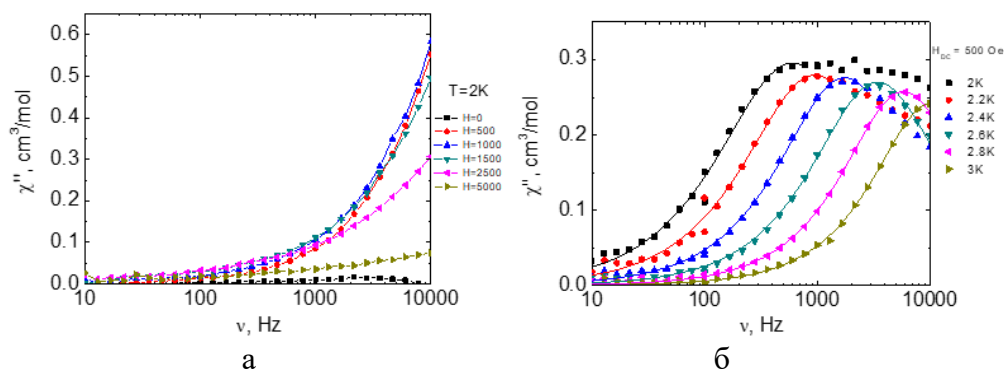


Рисунок 11. Частотные зависимости мнимой компоненты АС-магнитной восприимчивости для комплекса **8** в магнитном поле от 0 до 5000 Оэ при 2К (а) и комплекса **1** в диапазоне 2-3 К, полученные при оптимальном постоянном поле 500 Оэ (б).

Таким образом, анализ экспериментальных данных строения и магнитных свойств изученных солей гексафторацетилацетонатов Ln (3+) с объёмными катионами позволяет заключить, что их магнитные характеристики существенно зависят от координационного окружения Ln (3+), которое формируется благодаря влиянию природы и размера катиона, поэтому поиск объёмных органических катионов, формирующих геометрию LnO₈, приближённую к квадратной антипризме, является перспективной стратегией дизайна новых солей SIM с гексафторацетилацетонатами.

Кристаллографический анализ показал, что в соли **8** - со спироциклическим катионом, благодаря лабильности атомов фтора C-F3 групп создаются благоприятные условия для фотохимических превращений. В этой связи были исследованы фотохимические свойства поликристаллов комплекса **8**. В кристаллах **8** фотохромный спиропирановый катион находится в закрытой (SP^+) бесцветной форме. Соответственно, на спектрах поглощение в видимой области незначительно (график слева). При длительном

хранении в темноте кристаллы самопроизвольно окрашиваются, и на спектрах появляется полоса в видимой области, соответствующая поглощению открытой (MC^+) формы (рис. 12 (а), врезка). Такое поведение отличается от исходного бромида спиропирана, который не проявляет фотохромных свойств в кристаллическом состоянии.

Равновесное состояние между открытой и закрытой формами комплекса **8** достигается $\sim$ за 45 дней при комнатной температуре. Кинетика роста поглощения при 535 нм описывается двух-экспоненциальной зависимостью, константы скорости $k_1 = 6.8 \cdot 10^{-5}$ и $k_2 = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Открытую форму можно обесцветить видимым светом. Еще одной особенностью фотохимического поведения комплекса **8** является низкая чувствительность к УФ-свету. При облучении интенсивность полосы открытой формы возрастает незначительно. Вероятно, это обусловлено перекрыванием поглощения катиона спиропирана SP^+ и магнитного аниона $[Er(hfac)_4]^-$ в УФ диапазоне (рис. 12 (б)).

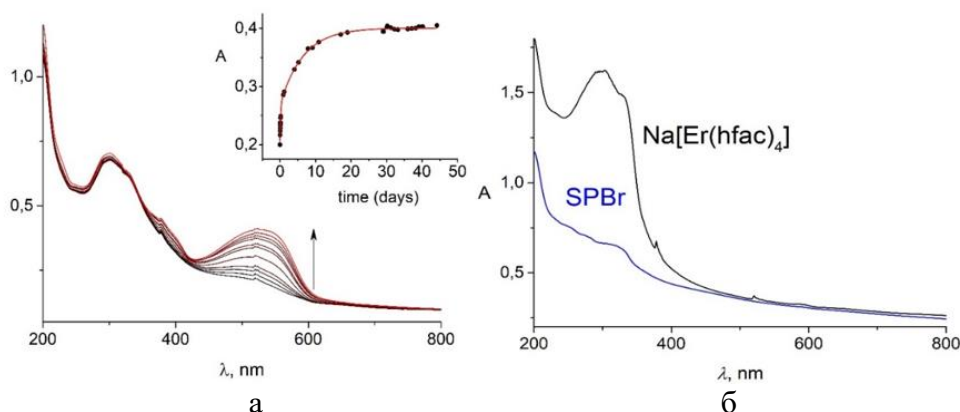


Рисунок 12. Изменение поглощения кристаллов **8** во времени при хранении в темноте при комнатной температуре 293(1) К. Врезка: кинетика нарастания оптической плотности открытой формы; точки - поглощение при 535 нм, сплошная линия - аппроксимация биэкспоненциальной зависимостью (а). Поглощение в кристаллах **8** SPBr ($C_{25}H_{25}N_2OBr$) (синий) и комплекса **1** (черный) (б).

Эти результаты демонстрируют редкое взаимозависимое действие магнитной и фотохромной подрешетками в кристалле, что открывает путь для получения новых фотомагнитных материалов, при использовании обратимых и эффективных фотохромных свойств таких систем.

Для нейтрального биядерного ацетилацетонатного комплекса Dy ($3+$) с пиридин-N-оксидом **10** намагниченность постоянно увеличивается с увеличением приложенного постоянного поля и достигает насыщения при 5 Тл (рис. 13). Значения намагниченности (10,09 Нβ) ниже теоретического значения насыщения (20 Нβ), ожидаемого для двух изолированных ионов Dy ($3+$), что можно объяснить эффектами расщепления кристаллического поля и магнитной анизотропии.

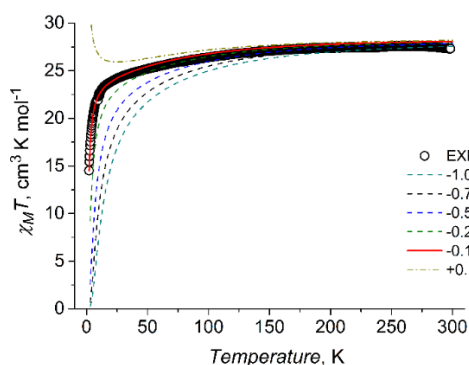


Рисунок 13. Магнитная восприимчивость **10** при постоянном токе. Красная линия – смоделированная зависимость.

Измерения магнитной восприимчивости на частотно-зависимом переменном токе для комплекса **10** проводились в диапазоне температур 10-21 К при нулевом постоянном поле (рис. 14 (а, б)). Положение максимума при температурах 10-21 К не остаются постоянными (рис. 14 (а)), что указывает на отсутствие процесса квантового туннелирования намагниченности процесса в этом диапазоне температур. Напротив, при этих

температурах наблюдается сдвиг максимума в сторону более высоких частот с повышением температуры, причём максимум смещается за пределы диапазона магнитометра при $T > 21$ К.

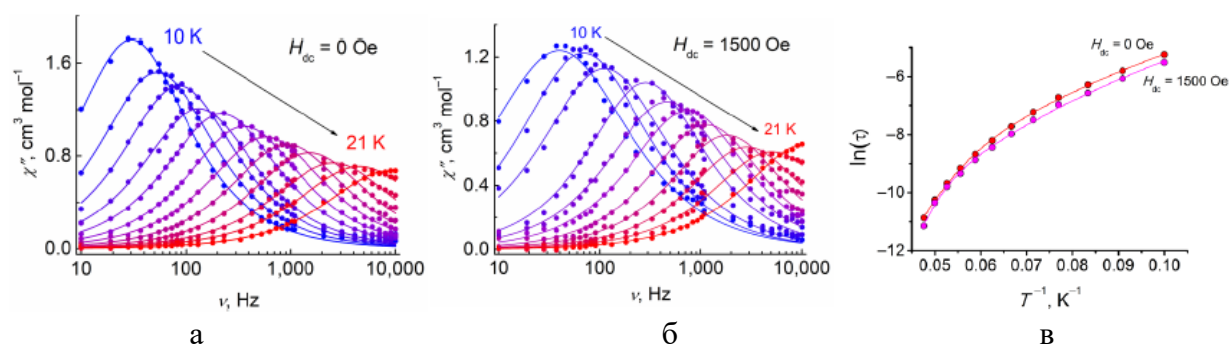


Рисунок 14. Зависимость мнимой части магнитной восприимчивости **10** от частоты: а) - в нулевом поле и б) - в поле 1300 Э. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры для комплекса **10** при нулевом и постоянном поле 1500 Э (в).

В приложенном постоянном поле 1500 Э частотные зависимости синфазных и противофазных сигналов чувствительности к переменному току (рис. 14 (б)) демонстрируют сходное поведение при релаксации. Положение максимума остается практически неизменным по сравнению с нулевым полем постоянного тока.

Оказалось, что процесс релаксации независим от поля, и его зависимости в нулевом и прикладном полях практически совпадают (рис. 14 (в)). Оба процесса могут быть аппроксимированы с использованием комбинации Рамановского механизма и Орбаха с близкими параметрами (табл. 2).

Таблица 2 – Наиболее подходящие параметры для времени магнитной релаксации для комплекса **10**.

H_{dc} , Э	0	1300
τ_0 , с	$3,15 \cdot 10^{-11}$	$1,24 \cdot 10^{-12}$
U_{eff} , см ⁻¹	287	338
C_{Raman} , с ⁻¹ ·К ⁻ⁿ	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
n_{Raman}	5,93	6,20

Таким образом, наличие в комплексе **10** ацетилацетонатных лигандов и мостиковых пиридин-N-оксидов приводит к изменению координационного окружения ионов Dy (3+) в сторону понижения локальной симметрии. Это существенно не влияет на магнитные свойства при постоянном токе, но проявляется в динамических характеристиках (восприимчивости переменного тока), а именно в увеличении вклада QTM в релаксационные процессы. Разработка синтетических стратегий, основанных на использовании β -дикетонатов, которые легко координируют редкоземельные Ln (3+), в сочетании с мостиковыми лигандами другой химической природы, является перспективным направлением для дизайна SMM и получения материалов с интересными характеристиками путем управления параметрами синтеза.

Полимерный композит на основе комплекса **10**

В настоящей работе разработан способ получения полимерного композита комплекса **10**. Полимерный композит получен смешением раствора комплекса **10** в количестве 0,05 г в 1,5 мл хлороформа с раствором поливинилпирролидона (Sigma-Aldrich, M.W. = 114,14 г/моль) в количестве 0,05 г в 1,5 мл в хлороформе при $T = 18^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере и нанесения фильтрата этой смеси на стационарную стеклянную подложку, раскручиваемую на спинкоутере (скорость вращения - 100 оборотов в минуту в течении 240 - 500 секунд).

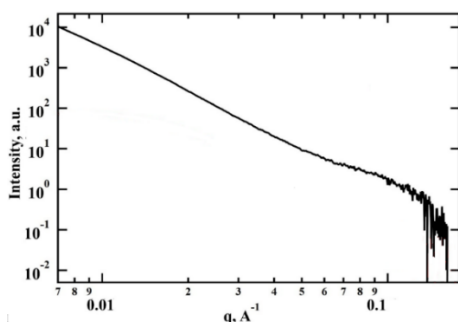


Рисунок 15. Одномерный профиль рассеяния полимерного композита комплекса **10** после вычитания сигнала от полимерной матрицы.

По результатам исследования методом рентгеноструктурного анализа в малых углах дифракции для композитного образца кривая представляет из себя монотонно спадающую зависимость $I \sim q^{-3.9}$, что соответствует рассеянию от изотропного раствора. Таким образом, установлено, что **10** распределен в матрице поливинилпирролидона равномерно без формирования агрегатов. Полученный профиль рассеяния представлен на рисунке 15.

Кроме того, в работе были исследованы однородности распределения комплекса **10** в матрице поливинилпирролидона. Топографические АСМ: карты композита, карты распределения поливинилпирролидона и комплекса **10** в композите представлены на рисунке 16. Установлено, что полученные композиционные пленки имеют очень гладкую поверхность, параметр среднеквадратичной шероховатости (RMS) составляет ~ 0.5 нм. Результаты картирования демонстрируют высокую однородность распределения

комплекса **10** в полимерной матрице. Полученные сканы демонстрируют высокую однородность распределения **10** в полимерной матрице (рис. 16).

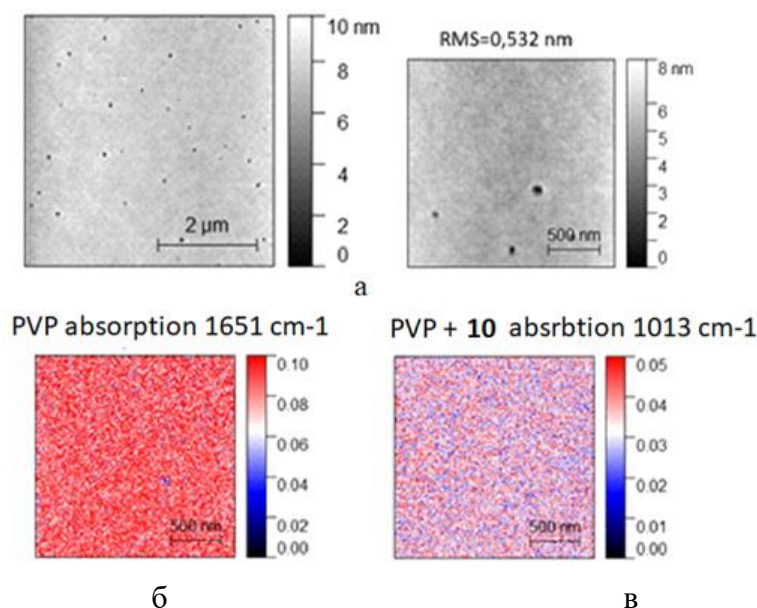


Рисунок 16. Топографические АСМ – карты композита (а) и карты распределения поливинилпирролидона (б) и комплекса **10** (в) в композите.

Для исследования динамики перемагничивания полимерного композита были измерены частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ частей магнитной восприимчивости в различных постоянных магнитных полях H и при различных температурах T .

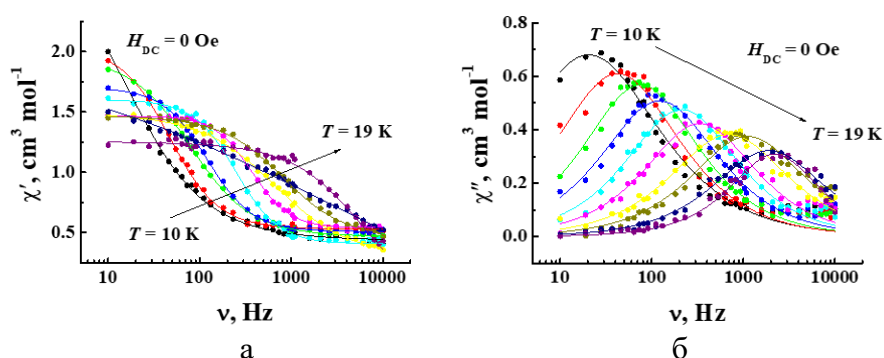


Рисунок 17. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (а) и мнимой $\chi''(\nu)$ (б) частей магнитной восприимчивости полимерного композита комплекса **10** в нулевом постоянном магнитном поле при различных температурах.

В образце на зависимости $\chi''(\nu)$ в полулогарифмических координатах наблюдается характерный максимум, свидетельствующий о медленной магнитной релаксации. Вначале были выполнены измерения частотных зависимостей действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ частей магнитной восприимчивости образца в диапазоне температур 10 – 19 К в нулевом постоянном магнитном поле (рис. 17 (а, б)).

Кривые $\chi'(v)$ и $\chi''(v)$ аппроксимированы обобщенной функцией Дебая, позволившие получить параметры τ_0 , U_{eff} (таблица 3).

Таблица 3. Релаксационные параметры для комплекса **10** и его полимерного композита, определенные из аппроксимации.

	Комплекс 10		Полимерный композит	
H_{DC} , Э	0	1500	0	1500
τ_0 , с	$3.2 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
U_{eff} , К	287	338	169	198

В приложенном постоянном магнитном поле частотные зависимости мнимой и действительной составляющих АС восприимчивости демонстрируют аналогичное поведение (рис. 18 (а, б)). Установлено, что зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ для процесса релаксации нелинейна, что свидетельствует о наличии рамановских механизмов релаксации, наряду с механизмом Орбаха (рис. 18 (в)).

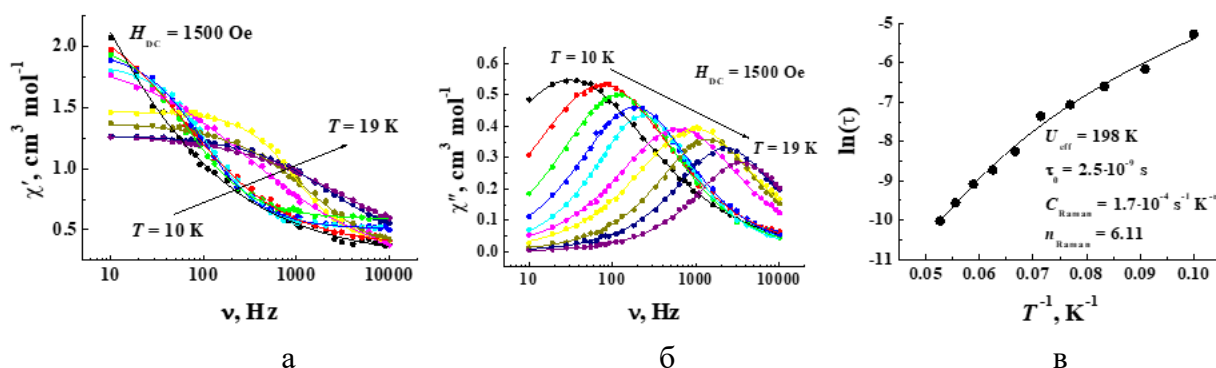


Рисунок 18. Частотные зависимости действительной $\chi'(v)$ (а) и мнимой $\chi''(v)$ (б) частей магнитной восприимчивости полимерного композита комплекса **10** в постоянном магнитном поле напряженностью 1500 Э при различных температурах. Сплошными линиями показаны аппроксимации обобщенной моделью Дебая. в) Зависимость $\ln(\tau)$ от обратной температуры T^{-1} Сплошной линией показана аппроксимация.

Таким образом, обнаружена близость значений основных магнитных характеристик в постоянном магнитном поле для комплекса **10** и его полимерного композита. Это указывает на то, что магнитные свойства комплекса **10** сохраняются при однородном распределении его в полвинилпирролидоне. В переменном магнитном поле свойства **10** и композита заметно различаются: для композита наблюдается снижение эффективного барьера перемагничивания и увеличение времени релаксации.

ВЫВОДЫ

1. Получена серия новых комплексных солей: гексафторацетилацетонатов (hfac) редкоземельных металлов (3+) с анионами $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$, где $\text{Ln} (3+) = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и

объемными органическими катионами ряда 4,4'-дипиридиния и фотохромного 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2Н- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиния и установлено влияние размера органического катиона и природы редкоземельного металла на тип и геометрию координационного полиэдра $[LnO_8]$.

2. Установлено, что для соли Dy (3+) с 1,1'-диметил-4,4'-дипиридином, характерна структура, в которой два координационных полиэдра $[DyO_8]$ заметно искажены: один обладает геометрией искаженной двунаправленной тригональной призмы (C_{2v}), другой – треугольного додекаэдра (D_{2d}), и наблюдается индуцированная полем медленная релаксация намагниченности, которая описывается механизмом Орбаха. Для солей с Ln = Er, Dy, Ho и 1,1'-диэтил-4,4'-дипиридином координационные полиэдры для обоих ионов Er (3+) имеют геометрию квадратной антипризмы, для ионов Ho (3+) – геометрию квадратной антипризмы и додекаэдра, а для ионов Dy (3+) – геометрию додекаэдра. В соли Er (3+) наблюдается медленная релаксация намагниченности, индуцированная магнитным полем, которая описывается механизмом Орбаха. В солях Ho (3+) и Dy (3+) характерные частоты индуцируемой магнитным полем медленной релаксации лежат за окном доступных частот (до 10 kHz).

3. Установлено, что в соли эрбия (3+) с фотохромным катионом возникает искажение координационного полиэдра $[ErO_8]$, что является причиной подавления моноионного магнетизма. В этой системе обнаружено редко встречающееся для солей спиропиранов явление твердотельного фотохромизма, которое возникает за счет стабилизации анионом $[Er(hfac)_4]^-$ цвиттер-ионной мероцианиновой формы катиона, обусловленной лабильностью атомов фтора C-F₃ групп.

4. Показано, что для синтезированных комплексных солей гексафторацетилацетонатов Ln (3+) происходит увеличение длин координационных связей Ln–O с ростом размера органического катиона, которое коррелирует с уменьшением значений энергетических барьеров релаксации и увеличением значений предэкспоненциальных множителей τ_0 в температурной зависимости времен релаксации намагниченности.

5. Установлено, что в первом нейтральном биядерном ацетилацетонатном (асас) комплексе Dy с со-лигандом – пиридин-N-оксидом (PyNO) $[Dy(асас)_3(PyNO)]_2 \cdot 2CHCl_3$ оба координационных полиэдра $[DyO_8]$ представляют собой треугольные додекаэдры. Положение максимума магнитной восприимчивости в переменном поле при температурах выше 10 К смещается в сторону более высокой частоты, что характерно для поведения моноионных магнитов. Установлено, что в процесс релаксации намагниченности вносят как рамановский механизм релаксации, так и механизм Орбаха. Понижение локальной симметрии координационного окружения ионов Dy проявляется в увеличении

предэкспоненциального множителя τ_0 в температурной зависимости времени релаксации и уменьшении значения энергетического барьера релаксации.

6. Впервые разработана методика получения композита нейтрального биядерного ацетилацетонатного комплекса Dy с пиридин-N-оксидом с поливинилпирролидоном в мольном соотношении 1:100, который демонстрирует характерное для моноионных магнитов поведение и увеличение значения предэкспоненциального множителя τ_0 в температурной зависимости времени релаксации и уменьшении значения энергетического барьера релаксации в сравнении с таковыми для кристаллического комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: a continuous shape measures study //Chemistry–A European Journal. – 2005. – V. 11. – №. 5. – P. 1479-1494.
- [2] Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Llunell M., Avnir D.. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry //Coordination chemistry reviews. – 2005. – V. 249. – №. 17-18. – P. 1693-1708.
- [3] Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL //Crystal Structure Communications. – 2015. – V. 71. – №. 1. – P. 3-8.
- [4] Monguzzi A., Milani A., Mech A., Brambilla L., Tubino R.. Predictive modeling of the vibrational quenching in emitting lanthanides complexes //Synthetic metals. – 2012. – V. 161. – №. 23-24. – P. 2693-2699.
- [5] Jiang S. D., Wang B. W. A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior //Angewandte Chemie. – 2010. – V. 122. – №. 41. – P. 7610-7613
- [6] Yi X., Pointillart F., Le Guennic B., Jung J., Daiguebonne C., Calvez G., Guillou O., Bernot, K. Rational engineering of dimeric Dy-based Single-Molecule Magnets for surface grafting //Polyhedron. – 2019. – V. 164. – P. 41-47.

Список работ по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

- 1. Shtefanets, V. P., Shilov, G. V., Korchagin, D. V., Yureva, E. A., Dmitriev, A. I., Zhidkov, M. V., Aldoshin, S. M. Zero-Field Slow Magnetic Relaxation in Binuclear Dy Acetylacetonate Complex with Pyridine-N-Oxide // Magnetochemistry – 2023. – V. 9 - №4. – P. 105.
- 2. Штефанец В.П., Санина Н.А., Шилов Г.В., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Алдошин С.М. соль тетраakis(гексафторацетилацетоната) диспрозия(III) с 1,1'-диметил-4,4'-бипиридином - новый моноионный магнит//Известия АН. Серия химическая – 2024. – Т. 73. – №. 8. – С. 2228.

3. Shtefanets V.P., Utenyshev A.N., Lazarenko V.A., Shilov G.V., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Structure features and magnetic properties of rare earth metals (3+) tetrakis (hexafluoroacetylacetonates) with 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dication // *Journal of Molecular Structure*. – 2025. – Vol. 1327. – P. 141172.
4. Shtefanets V.P., Shilov G.V., Yurieva E.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Mutual influence of photochromic and magnetic sublattices in crystals of erbium (III) tetrakis (hexafluoroacetylacetonate) salt with 1-[(1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]-8-yl)methyl]pyridinium // *Inorganica Chimica Acta*. – 2025. – P. 122755.

Тезисы докладов:

1. В.П. Штефанец, Н.А. Санина. Новый редкоземельный МММ: синтез, строение и свойства комплекса диспрозия (3+) с ацетилацетоном и меркаптопиридин-N-оксидом // 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ. 29 ноября – 3 декабря, 2021 / Долгопрудный, МФТИ
2. Shtefanets V. P., Shilov G. V., Efimov N. N., Yurieva E. A., Sanina N. A., Aldoshin S. M. New Erbium (3+) Hexafluoroacetylacetonates with Spirocyclic Photochromes: Synthesis, Structure, Properties // *Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes : Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. September 5–9, 2022 / Novosibirsk State University*. — Novosibirsk : IPC NSU, 2022. — P. 255
3. Штефанец В.П., Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», МГУ, Синтез и исследование магнитных свойств комплекса ацетилацетоната Dy с пиридин-N-оксидом
4. V. P. Shtefanets, G. V. Shilov, D. V. Korchagin, E. A. Yureva, A. I. Dmitriev, M. V. Zhidkov, R. B. Morgunov, N. A. Sanina, S. M. Aldoshin. New Approach in the Design of Binuclear Rare Earth Acetylacetonates Demonstrating Zero-field Slow Magnetic Relaxation // *X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets"*. July 5–9, 2023 / Novosibirsk: IPC NSU, 2023. — P. 255
5. В.П. Штефанец. Строение и магнитные свойства солей тетрагексафторацетилацетонатов лантаноидов (+3) с 4,4'-бипиридиниевыми катионами // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 9-12 апреля, 2024 / Москва: ИОНХ РАН
6. В.П. Штефанец. Тетрагексафтор-ацетилацетонаты редкоземельных металлов (+3) как перспективные магнитоактивные среды для нано- и микроструктур спиновой электроники // 3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти

академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024), 3-5 апреля 2024 / Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина

7. В.П. Штефанец. Новый моноионный магнит: строение и свойства трис(ацетилацетоната) эрбия (3+) с со-лигандом - пиридин N-оксидом // Первая всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение», Суздаль, 25-27 сентября, 2024. – С. 38.

8. В.П. Штефанец. Строение и свойства тетраakis(гексафторацетилацетонатов) эрбия и диспрозия (3+) с 1,1'-диметил-4,4'-винилдипиридином // 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ, г. Долгопрудный, 31 марта – 5 апреля, 2025

9. В.П. Штефанец. Ln (III) ацетилацетонатные димеры с со-лигандами: от молекул к материалам // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, г. Казань, 23-27 июня, 2025

Заявка на изобретение:

1. В.П. Штефанец, Д.В. Анохин, М.В. Жидков, А.И. Дмитриев, Н.А. Санина, С.М. Алдошин, Полимерные композиты ацетилацетонатов редкоземельных металлов (III) с пиридин-N-оксидом со свойствами медленной магнитной релаксации, способ их получения и применение полимерных композитов ацетилацетонатов редкоземельных металлов (III) с пиридин-N-оксидом со свойствами медленной магнитной релаксации в качестве магнитных сред для устройств наноэлектроники, Заявка № 2025117576 от 25.06.2025 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность научному руководителю – д.х.н. Н.А. Саниной, а также д.ф.-м.н. Г.В. Шилову, к.ф.-м.н. Д.В. Корчагину, к.ф.-м.н. М.В. Жидкову, к.ф.-м.н. А.И. Дмитриеву, к.х.н. Е.А. Юрьевой, академику С.М. Алдошину за помощь в организации экспериментов и обсуждении результатов. Автор также благодарит за неоценимую помощь и поддержку в процессе подготовки диссертации всех сотрудников лаборатории структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: проекты «Основы спиновых технологий и направленное проектирование «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники» (Соглашение № 075-15-2020-779), «Разработка перспективных систем генерации и хранения энергии для применения в космосе» (Соглашение № 075-15-2024-532) и государственного задания № 124013100858-3.