

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Санина Наталия Алексеевна

Черноголовка – 2025 г.

Оглавление

Список основных сокращений	3
Глава 1. Введение	4
Глава 2. Обзор литературы	10
2.1. Принцип работы мономолекулярного магнита	10
2.2. Механизмы магнитной релаксации в мономолекулярных магнитах (SMM)	12
2.3. Краткая история исследования SMM	14
2.4. Редкоземельные SMM с β -дикетонатами	28
2.5. Полифункциональные редкоземельные SMM	33
2.6. SMM материалы	37
Глава 3. Экспериментальная часть	45
3.1. Синтез комплексов 1-10	45
3.1.1. Материалы	45
3.1.2. Методика синтеза	46
3.2. Синтез полимерных композитов	47
3.3. ИК-спектроскопия	48
3.4. Рентгеноструктурный анализ	49
3.5. Магнитные свойства	50
3.6. Свойства полимерных композитов	51
Глава 4. Результаты и обсуждение	52
4.1. Рентгеноструктурный анализ	52
4.2. Магнитометрия	67
4.2.1. Магнитные свойства комплекса 4	67
4.2.2. Магнитные свойства комплексов 5-7	70
4.2.3. Магнитометрия комплексов 1 и 8	76
4.2.4. Магнитные свойства комплекса 10	79
4.3. Фотохимическая активность комплекса 10	83
4.4. Синтез и исследование свойств полимерного композита	85
Глава 5. Выводы	92
Список публикаций по теме диссертации	94
Список литературы	97
Приложение А	118
Приложение Б	125

Список основных сокращений

acac – ацетилацетонат

hfac – гексафторацетилацетонат

Ln – лантаноид

PyNO – пиридин-N-оксид

QTM – квантовое туннелирование намагниченности

RMS – Root Mean Square (параметр среднеквадратичной шероховатости)

SIM – моноионный магнит (Single-Ion Magnets)

SMM – мономолекулярный магнит (Single-Molecular Magnet)

SQUID – сверхпроводящий квантовый интерферометр (Superconducting Quantum Interference Device)

ИК – инфракрасная спектроскопия

ПВП - поливинилпирролидон

РСА – рентгеноструктурный анализ

Глава 1. Введение

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 [1], 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 (в англоязычной литературе используется термин 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 прикладываемого поля, и поэтому, они могут быть использованы для хранения информации, в квантовых вычислительных устройствах и спинтронике [2]. 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 управлять без использования магнитных полей, и её можно записывать с использованием низких энергий [3].

Степень разработанности темы исследования. Последние два десятилетия характеризовались активным интересом исследователей к дизайну SMM на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Следует отметить, что РЗЭ также активно 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 турбины [4], электромобили, солнечные панели, системы хранения энергии, водород и каталитические преобразователи [5]. 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 [6]. РЗЭ являются отличными кандидатами для легирования наноструктурных углеродных точек (Carbon Dots (CD)) 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 [7]. На основе РЗЭ получены металлоорганические каркасы (МОК) как эффективные и стабильные гетерогенные катализаторы [8], перспективные адсорбенты для красителей [9], новые неорганические люминофоры с отрицательным тепловым расширением [10], перспективные многофункциональные флуоресцентные сенсоры с хорошей возможностью повторного использования и высокой чувствительностью [11]. 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 [12].

В этой связи 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 [13-19], которые могут влиять на магнитную подрешетку SMM, тем самым расширяя спектр возможных применений этих соединений [20].

Кроме того, актуальной является задача разработки подходов к созданию материалов со свойствами медленной магнитной релаксации, которые могут быть использованы в качестве новых магнитных сред в технологиях, значительно улучшающих

эффективность и функциональные возможности устройств наноэлектроники на основе SIMs, магнитокалорического охлаждения, спинтроники и сенсоров для применения в квантовых вычислениях.

Целью настоящего диссертационной работы является исследование роли координационной геометрии ионов редкоземельных металлов (3+) на процессы магнитной релаксации в монокристаллах солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов и полимерных композитов на их основе.

Задачи работы:

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+) на процессы 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 обнаружены фотохромные свойства монокристаллов соли гексафторацетилацетоната Er (3+) со спироциклическим катионом.
- 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. 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 их магнитное поведение и величины энергетического барьера перемангничивания, 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 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. Исследования полимерных композитов были охарактеризованы при помощи малоугловой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, магнитометрии.

Основные 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) в синтезированных комплексах.
- 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. Шилову, к.х.н. Д.В. Корчагину, к.ф.-м.н. М.В. Жидкову, к.ф.-м.н. А.И. Дмитриеву.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена широким рядом проведённых физико-химических исследований

веществ и материалов, полученных с помощью методов рентгеноструктурного анализа, порошковой дифракции, магнитометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, спектрофотометрии, а также анализа полученных результатов с привлечением надежных литературных источников. Результаты работы подвергались многократной независимой положительной экспертизе и опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI, относящихся к журналам K1 и K2 в классификации ВАК Минобрнауки РФ; основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях.

Материалы диссертационной работы были опубликованы в **4** статьях в рецензируемых научных журналах, представлены в виде устных и стендовых докладов на **9** российских и международных конференциях, а также изложены в **1** заявке на изобретение.

Плановый характер работы. 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.

Объем и 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.

Глава 2. Обзор литературы

2.1. Принцип работы мономолекулярного магнита

Традиционные макроскопические магниты состоят из магнитных доменов, трехмерных областей материала, между которыми есть магнитные стенки, в пределах которых спины имеют одинаковые направления. При этом домены содержат много атомов или молекул. На графиках зависимостей намагничивания от поля наблюдается гистерезис, потому что изменение намагниченности требует разрушения доменных стенок, что связано с затратами энергии. Таким образом, намагниченность может сохраняться в течение длительного времени после выключения поля, поскольку домены сохраняются.

В мономолекулярных магнитах (SMM) магнитные домены содержат отдельные молекулы. Хотя между ними нет доменных границ, комплексы магнитно-изолированы и не взаимодействуют. Поэтому SMM обладают свойствами, аналогичными традиционным макроскопическим магнитам — в частности, сохранением намагниченности и, следовательно, гистерезисом — но в молекулярном масштабе, и наблюдаемым до настоящего времени только при очень низких температурах.

Анизотропия в намагничивании является результатом расщепления в нулевом поле, что в простых случаях можно выразить с помощью параметра D . Эффект расщепления довольно хорошо изучен в комплексах 3d-металлов, и в меньшей степени для комплексов 4f-металлов. В случае 3d-металла в комплексе с полным спином S для него возможно $2S+1$ состояние спина, каждому подуровню соответствует спиновое квантовое число m_S (рис. 1). m_S является суммой спиновых квантовых чисел отдельных неспаренных электронов, следовательно, значение m_S может быть от S до $-S$ с шагом в единицу. Каждое состояние m_S соответствует разной ориентации проекции вращения, и $m_S = S$ можно считать «вращением вверх», а $m_S = -S$ — «вращением вниз». В отсутствие расщепления все подуровни m_S вырождены. Эффект расщепления состоит в том, чтобы снять это вырождение. Когда D отрицательно, $m_S = \pm S$ становятся ниже по энергии, чем промежуточные подуровни m_S с $S > m_S > -S$. Следовательно, при низких температурах намагниченность может оставаться «в ловушке» в одном из двух состояний $m_S = \pm S$ из-за энергии, необходимой для перехода через промежуточные состояния и через барьер U_{eff} (размер которого связан как с D , так и с S) в другую яму (рис. 1).

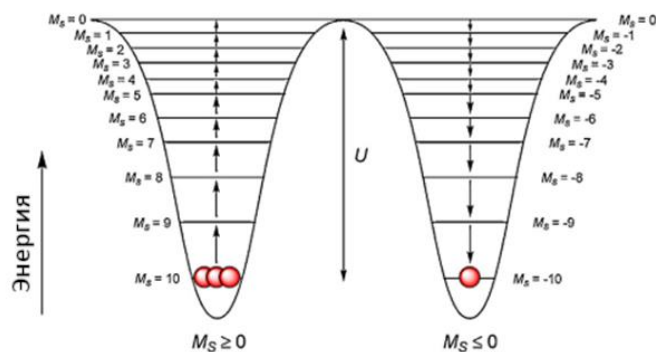


Рисунок 1. Схематическое представление расщепления основного состояния $S = 10$ на подуровни [21].

Для того, чтобы соединение проявляло поведение, характерное для SMM, оно должно иметь ненулевой общий спин S в основном состоянии. Спины ферромагнитно-связанных ионов агрегируют, что является желательным, так как это увеличивает S , тогда как антиферромагнитные взаимодействия приводят к аннулированию спинов, что невыгодно. Когда магнитная связь между ионами металла слабая или комплекс сильно анизотропный, может оказаться невозможным «насытить» намагничивание комплекса в любом состоянии $m_S = \pm S$, так как некоторые промежуточные микросостояния остаются заполненными даже при очень сильных магнитных полях [22].

Объяснение поведения SMM в комплексах на основе лантаноидов является более сложным из-за спин-орбитальной связи, которая возникает в результате взаимодействия магнитных полей, генерируемых спином S , с орбитальным движением L , что приводит к возникновению углового момента J . Следовательно, для 4f-комплексов необходимо использовать термины $^{2S+1}L_J$ (рис. 2), а не S , как в случае 3d. Поэтому двойная яма, показанная на рисунке 1, не подходит для SMM, основанных на 4f-металлах. Спин-орбитальная связь разбивает состояние ^{2S+1}L на мультиплеты с различными значениями J . В большинстве случаев мультиплеты хорошо разделены по энергии, поэтому при комнатной температуре заселяется только самый нижний слой. Однако, поле лигандов расщепляет мультиплет основного состояния $^{2S+1}L_J$ на $2J + 1$ подуровней (или «уровней Штарка»), каждый с квантовым числом m_J , а не m_S [23].

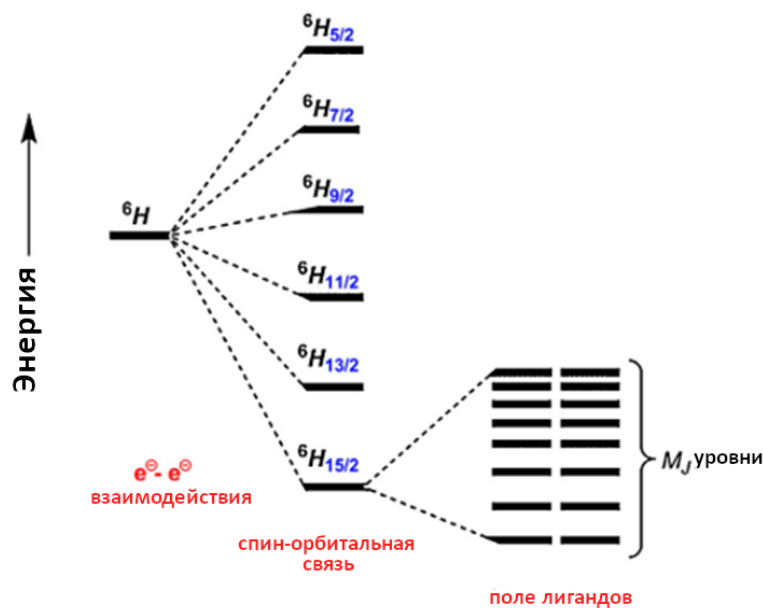


Рисунок 2. Подуровни $2J + 1$ с квантовым числом m_J , созданные действием поля лигандов на основное состояние ${}^6H_{15/2}$ иона диспрозия ($3+$). Показаны не все 6H_J -состояния иона диспрозия [21].

Теория, лежащая в основе поведения SMM всё ещё не является совершенной и до сих пор разрабатывается. В последнее время ведутся дискуссии о важности высокого спина по сравнению с высокой анизотропией. Однако суть всех поисков заключается в том, что для эффективного SMM требуется высокий энергетический барьер U_{eff} , медленное квантовое туннелирование, чтобы температура блокировки была как можно более высокой.

2.2. Механизмы магнитной релаксации в мономолекулярных магнитах (SMM)

Чтобы понять факторы, влияющие на блокировку намагниченности в SMM, особенно их температуру блокировки, необходимо знать механизмы, лежащие в основе релаксации намагниченности. Для лантаноидных SMM могут быть применены теории релаксации, ранее разработанные для переходных металлов. Время релаксации спина зависит главным образом от температуры T и присутствия внешнего магнитного поля H . В случае низкой T , когда заселено только основное магнитное состояние, переманчивание соответствует переходу между двумя его компонентами может быть рассчитано по уравнению Аррениуса (входящие параметры — константы, экспериментально определяемые из измерений магнитной восприимчивости переменного тока). С

практической точки зрения, эффективность всех этих механизмов спиновой релаксации должна быть минимизирована для получения наилучшего SMM. В формуле:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} \cdot \exp(-U_{eff}/k_B T) + \tau_{QTM}^{-1}$$

параметры A , C и τ_0 являются постоянными, и слагаемые соответствуют различным процессам релаксации, соответственно, вносят одновременный вклад в скорость релаксации τ^{-1} . Уравнение и рисунок 3 демонстрируют процессы релаксации.

Первое слагаемое – прямой процесс, соответствует однофононному переходу между двумя компонентами дублета в основном состоянии, расщеплённого внешним магнитным полем H (рис. 3а). Его зависимость от поля ($\approx H^4$) специфична для крамерсовского дублета в основном состоянии, возникающее в комплексах с нечетным числом электронов. В некрамерсовских комплексах из-за внутреннего расщепления в дублете в основном состоянии, этот член практически не зависит от поля при низком H , получая зависимость от H^2 , когда зеемановское расщепление от дублета намного больше внутреннего расщепления. Линейная зависимость от температуры, общая для обоих типов комплексов, возникает, когда расщепление намного меньше тепловой энергии.

Вторым слагаемым в уравнении является рамановский процесс, включающий двухфононное возбуждение через виртуальное возбужденное состояние (рис. 3б) между компонентами дублета в основном состоянии (рамановский процесс первого порядка). Теоретически, показатель n соответствует 7 для некрамерсовых ионов и 9 для ионов Крамерса, но может варьироваться в зависимости точных энергий основных дублетов, и, таким образом, это значение имеет смысл для $n \geq 4$.

Третье слагаемое, процесс Орбаха, также представляет собой двухфононный переход, подобный рамановскому механизму, но включающий два однофононных процесса: перехода в возбуждённое состояние и перехода из него. Из этого процесса можно определить энергетический барьер U_{eff} и энергию соответствующего возбуждённого состояния (рис. 3в).

Последнее слагаемое в уравнении, квантовое туннелирование намагниченности (QTM), не зависит от температуры при низкой T . Оно индуцируется внутренними сверхтонким и дипольными магнитными полями, возникающими из ядерных спинов окружающих атомов и магнитных моментов соседних комплексов. Внешнее магнитное поле создаёт энергетический барьер между двумя компонентами дублета в основном состоянии, подавляя туннельную релаксацию.

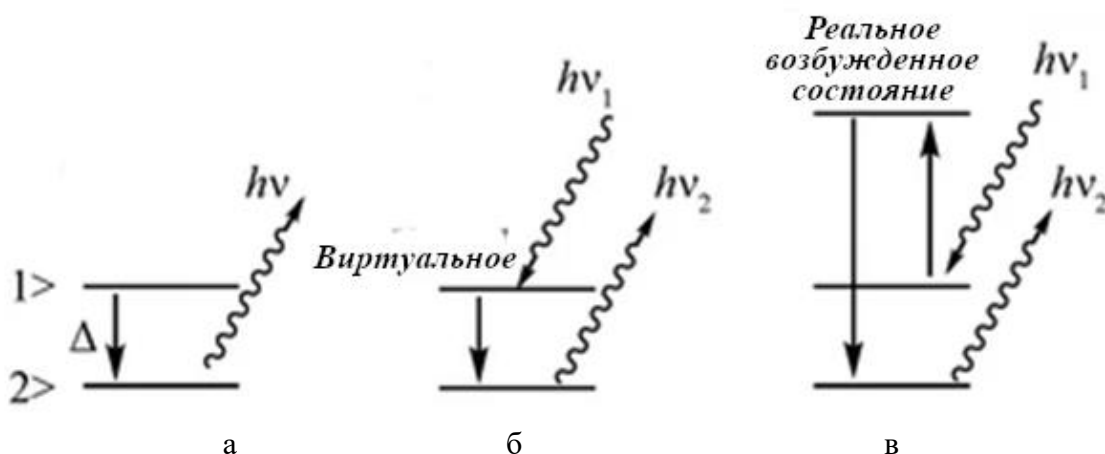


Рисунок 3. Фононная релаксация. а) Прямая релаксация в основное состояние при испускании фонона с энергией $h\nu$. б) Двухфононный рамановский процесс включает поглощение фонона с энергией $h\nu_1$ и последующее излучение другого фонона с энергией $h\nu_2$, возвращающего молекулу в ее основное состояние. в) Двухфононный процесс Орбаха.

2.3. Краткая история исследования SMM

Как упоминалось выше, первым мономолекулярным магнитом стала открытая в 1993 году додекаметаллическая молекула на основе марганца $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ac = ацетат) [1], способная сохранять намагниченность в течение длительного времени при температурах жидкого гелия (рис. 4).

Первые исследования были сосредоточены на синтезе полиядерных соединений переходных металлов с ферромагнитными взаимодействиями, таких как Mn, Fe, Ni, Co. В начале казалось очевидным, что улучшение основного состояния спина и параметра анизотропии необходимо для усиления барьера анизотропии. Вследствие этого, первоначальные исследования ставили своей целью поиск получить максимально возможный спин основного состояния (S). Множество примеров указывают на то, что подобные первому SMM полиядерные кластеры могут иметь чрезвычайно большие значения S , хотя сопровождающая их магнитная анизотропия будет невелика, что приводит к низкой энергии блокировки [24]. Например, в 2004 году сообщалось о самом полиядерном SMM с 84-ю ядрами марганца, расположенными в форме кольца и обладающим спином $S = 6$ и энергией блокировки всего 18 K [25]. А синтезированная в 2006 молекула Mn_{19} с $S = 83/2$ вообще не показала наличия свойств SMM не смотря на чрезвычайно высокий спин [26].

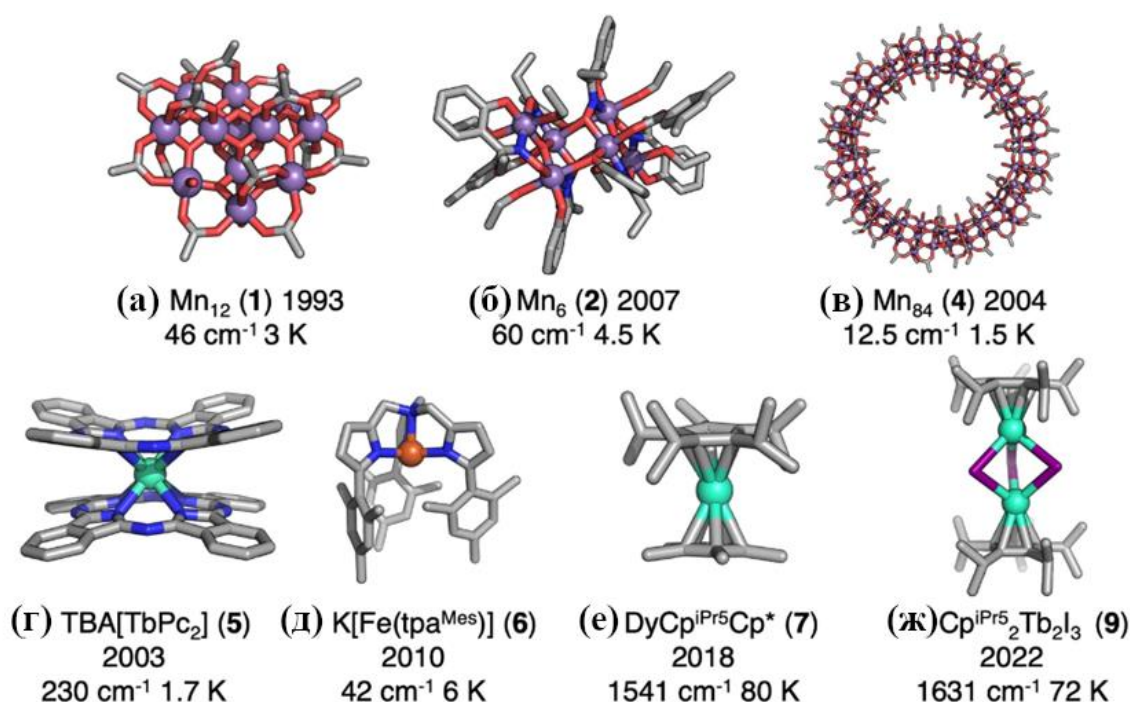


Рисунок 4. Структуры “эпохальных” SMM (указаны год, барьер блокировки намагничивания и температура блокировки; серые, красные, синие и фиолетовые палочки соответствуют атомам углерода, кислорода, азота и йода соответственно, а фиолетовые, оранжевые и светло-зеленые шарики представляют катионы марганца, железа и лантаноидов соответственно) [27, 28]:(а) первый SMM; (б) первый SMM с более высоким барьером, чем у 1; (в) самый большой полиядерный SMM; (г) первый мооядерный SMM на основе Ln; (д) первый мооядерный SMM на основе переходных металлов; (е) SMM с самой высокой температурой блокировки; (ж) SMM с огромным коэрцитивным полем.

Полученный массив экспериментальных данных указывал на то, важным для создания успешного SMM может быть тип магнитной анизотропии – «легкая ось» или «легкая плоскость», который определяет более энергетически выгодное направление. Магнитная анизотропия может быть описана с помощью различных физических величин: свободной энергии, намагниченности или магнитной восприимчивости и для большинства соединений описания, сделанные при помощи всех трёх величин, совпадают. На рисунке 5 представлены формы, визуализирующие свободную энергию двух самых популярных видов анизотропии. Свободная энергии системы типа «лёгкая ось» имеет форму «пончика», в котором отверстие соответствует направлению меньшей энергии (оси Z). В это время максимальному значению свободной энергии соответствует плоскость XY, поэтому она называется «жёсткой плоскостью». Напротив, форма свободной энергии для «лёгкой

плоскости» напоминает р-орбиталь. Графики, полученные из намагниченности и магнитной восприимчивости, обычно имеют противоположную форму по сравнению с формами, полученными из свободной энергии [29].

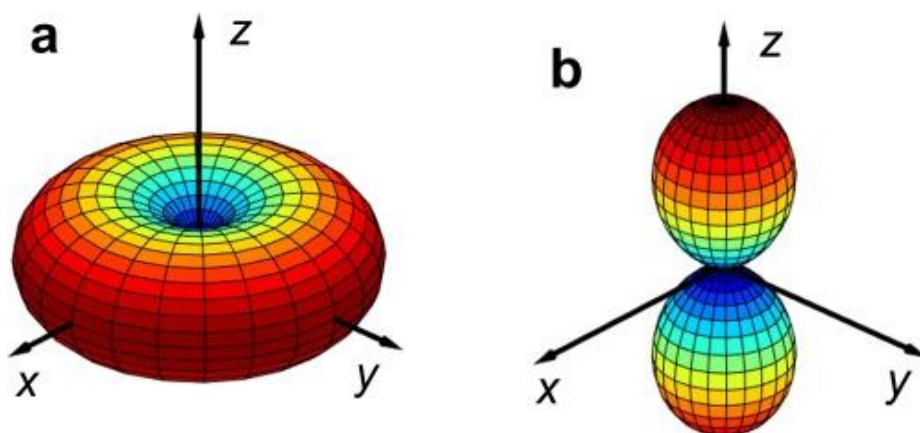


Рисунок 5. Наиболее распространенные формы магнитной анизотропии, полученные из свободной энергии. а) магнитная анизотропия «легкая ось»: направление Z соответствует минимуму в свободной энергии, то есть ось, которая может быть легко намагничена. б) магнитная анизотропия «легкая плоскость»: плоскость XY соответствует минимуму в свободной энергии, то есть плоскости, которая может быть легко намагничена. [30].

Значительная магнитная анизотропия, возникающая из-за большого орбитального углового момента, слабое расщепление кристаллического поля и сильная спин-орбитальная связь [31-34] редкоземельных металлов явилась причиной перехода к дизайну нового поколения SMM. В этом направлении даже известны уникальные примеры соединений, способных менять тип анизотропии под действием внешних стимулов: температура, магнитное поле или давление. В [35] при понижении температуры с 80 до 10 К для эрбиевого соединения анизотропия переключается с «легкой оси» на «лёгкую плоскость» и наоборот – для гольмиевого, что иллюстрирует не только возможности переключения, но и влияние электронной структуры иона металла и возможности изменения магнитной анизотропии посредством его выбора (рис. 6).

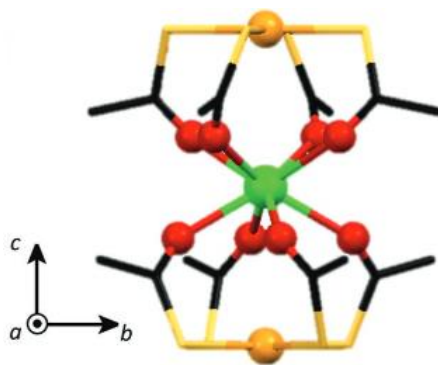


Рисунок 6. Молекулярная структура моноанионного комплекса $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$. Цветовой код: Ln – зеленый, Pt – оранжевый, O – красный, S – желтый, C – черный. Атомы водорода опущены для ясности.

Ионы лантаноидов по-прежнему являются перспективными кандидатами для получения SMMs с высокими тепловыми энергетическими барьерами перемагничивания (U_{eff}) и высокой температурой блокировки (T_{B}) [31-34]. Первыми SMM, содержащими ионы лантаноидов, были комплексы в работе Ishikawa et al., 2003 год, созданные на основе диспрозия (3+) и тербия (3+) $[\text{DyL}_2]$ (TBA) и $[\text{TbL}_2]$ (TBA) (TBA = катион тетрабутиламмония, L – рис. 7) [36]. Оба комплекса демонстрировали частотно-зависимые синфазные сигналы (χ'') при измерениях восприимчивости к переменному току при температурах, значительно превышающих результаты для переходных металлов.

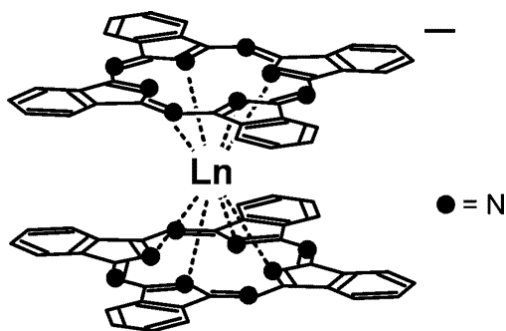


Рисунок 7. Комплексы $[\text{DyL}_2]$ (TBA) и $[\text{TbL}_2]$ (TBA) [36].

За два десятилетия список органических лигандов, используемых для получения комплексов с Ln (3+) заметно расширился. Разнообразные органические лиганды, в основном алко- и арилоксиды [37] (рис. 8а, б), карбоновые кислоты, β -дикетоны, полиазотистые гетероциклические лиганды [38], (рис. 8а, в-д) краун-эфиры, металлокрауны и основания Шиффа [39, 40] (рис. 8е-з), нитроксильные радикалы [41, 42] (рис. 8и),

тетрапирролы [43] (рис. 8к) и фталоцианины [44] (рис. 8л), были успешно использованы для разработки мооядерных SMM на основе РЗЭ (3+).

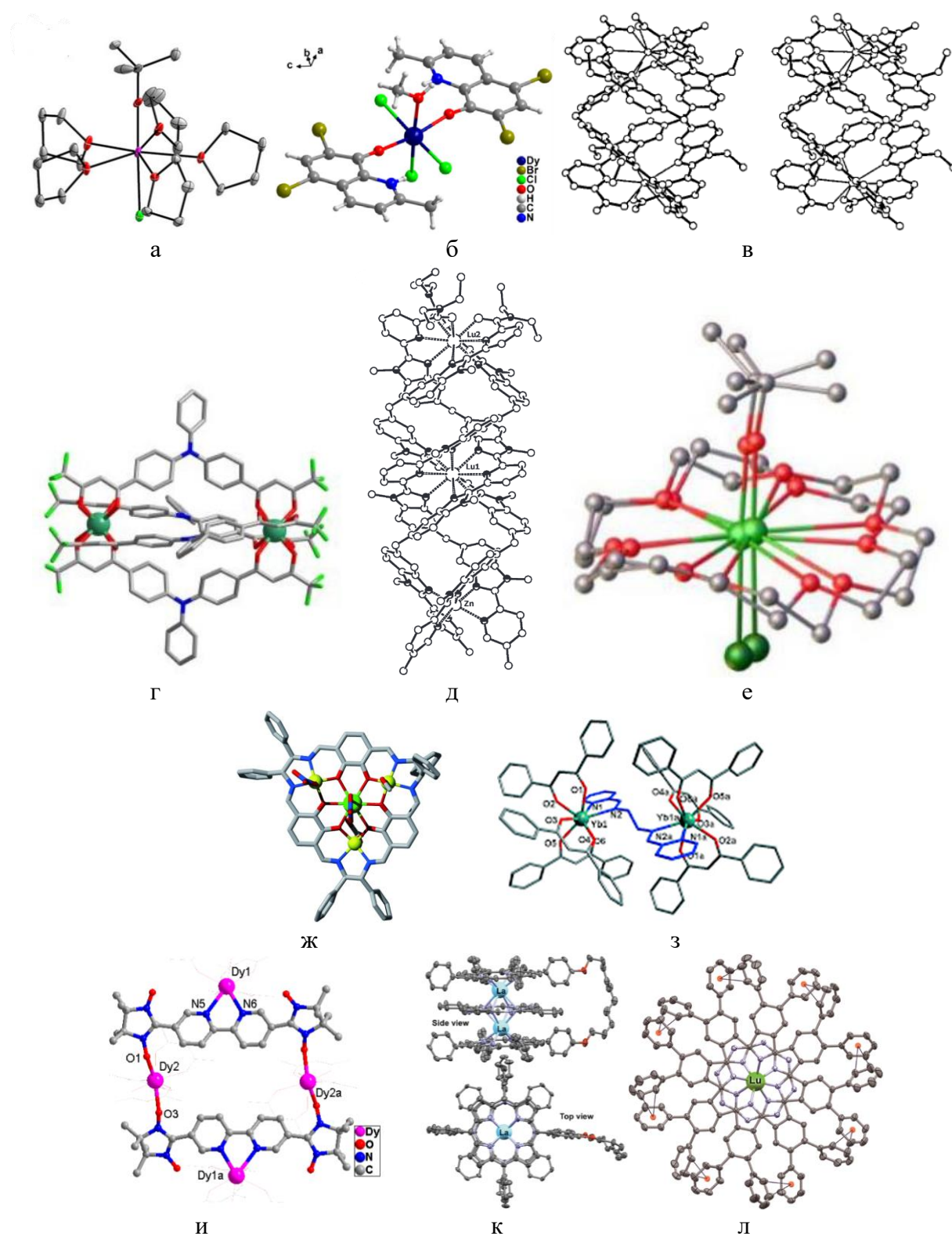


Рисунок 8. Молекулярные структуры SMM на основе лантаноидов (3+) с лигандами различной природы.

В настоящее время моноядерные металлоцены диспрозия ($3+$) находятся на переднем крае исследований лантаноидных SMM с большими барьерами U_{eff} (до 1815 К) [45] (рис. 9a) и магнитными температурами блокировки, превышающими температуру жидкого азота ($T_B = 80\text{K}$) [46] (рис. 9b). Однако, основным недостатком металлоценовых систем является их нестабильность на воздухе, что накладывает существенные ограничения на их практическое применение. Кроме того, квантовое туннелирование намагниченности (QTM) в моноядерных SMM приводит к ухудшению намагниченности в нулевом поле и соответствующему уменьшению (или даже исчезновению) коэрцитивной силы.

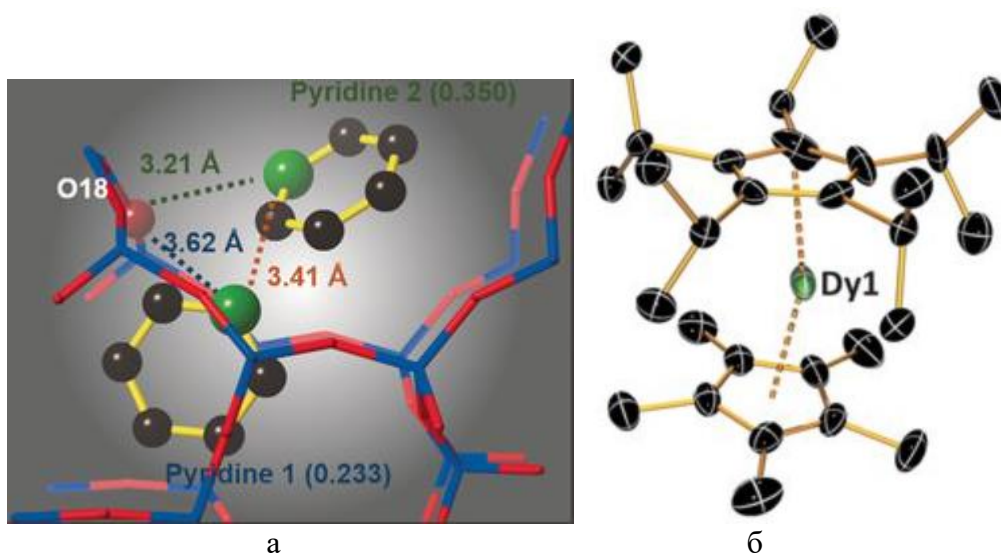


Рисунок 9. Молекулярные структуры (a) H-ZSM-5, (б) $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Pr}5})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Степень магнитной анизотропии в ионах РЗЭ ($3+$) зависит от распределения электронной плотности в основном состоянии m_J [47]. 4f-оболочки лантанидов обладают уникальной особенностью: хотя они заполнены лишь частично, они лежат глубоко внутри атома, что позволяет 4f-электронам вести себя подобно свободным ионам. Одним из свойств 4f-оболочки является магнитный момент, различающийся при переходе от одного редкоземельного иона к другому. Также интерес вызывает распределение заряда по правилу Хунда, по которому распределение заряда асферично и может быть ориентированно вдоль одной из осей внутренними или внешними магнитными или электрическими полями. Последствиями этого являются магнитоупругость (поле-зависимые искажения решетки), аномалии теплового расширения, аномальный эффект Холла и другие. Учёт этого может позволить рационально проектировать профили анизотропии,

размещая лиганды в соответствующих положениях относительно распределения f-электронов.

Ионы диспрозия и гольмия демонстрируют плоский профиль плотности f-электронов, что должно способствовать координации анионных лигандов в полярных направлениях, а не в экваториальной плоскости. Для иона эрбия наблюдается обратная ситуация: его веретенообразный профиль распределения указывает на преимущественную эффективность экваториальной координации. Например, в [48] в комплексах $[Ln(L^n)(NCS)_3]$ ($Ln = Dy, Er$; $n = 1-3$), где $Ln = Er, Dy$, L^n – макроциклические экваториальные лиганды, для эрбия хорошо отслеживается магнитоструктурная корреляция – свойства SMM прогрессивно ухудшаются в процессе искажения идеальной геометрии обруча за счёт алифатических связей. Также в случае наименее искажённой структуры эрбий демонстрирует наиболее высокий среди всех исследованных соединений эффективный барьер (78 K), тогда как диспрозий в этом случае теряет SMM свойства (рис. 10).

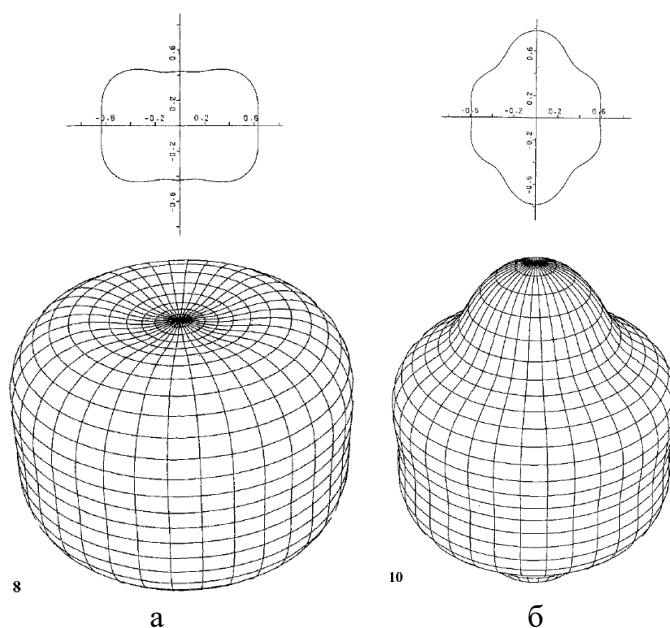


Рисунок 10. Асферичность распределений f-электронов в (а) Dy^{3+} , $M = 15/2$, (б) Er^{3+} , $M = 15/2$. [47]

В [49] показано влияние координационного окружения иона Dy влияет на магнитную анизотропию. Энергетические барьеры растут от 107,5 до 251,9 K в процессе того как ориентация магнитной оси основного состояния постепенно приближается к линии связи Dy-O, что приводит к более сильной одноосной анизотропии (рис. 11).

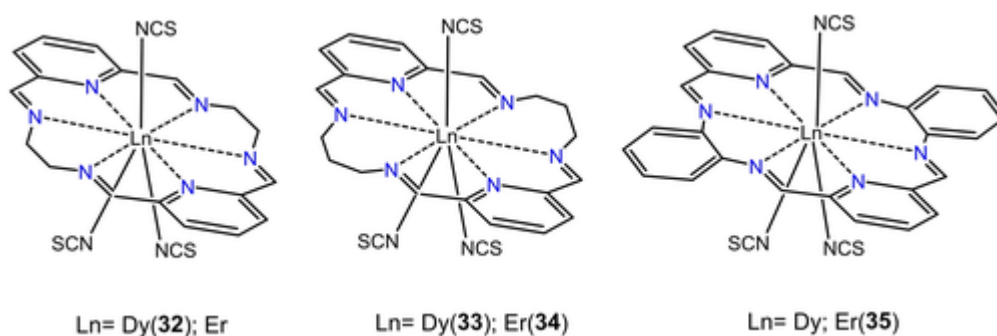


Рисунок 11. Структуры комплексов $[\text{Ln}(\text{L}^*)(\text{NCS})_3]$ [39, 48].

В работах [36, 50] сообщалось, что двухпалубные анионные комплексы фталоцианина (Pc) $[\text{Pc}_2\text{Ln}]$ с одним Tb (3+) или Dy (3+) ионами демонстрируют медленную релаксацию без постоянного поля. В полиоксометаллатной системе $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ [51, 52] было показано аналогичное релаксационное поведение в нулевом статическом магнитном поле. В этих комплексах поля лигандов расщепляют $(2J+1)$ вырожденные основные состояния на новые подуровни, что приводит к одноосной анизотропии, и, как следствие, к возникновению высокоэнергетического барьера для релаксации.

Рациональная стратегия для предопределения высокоаксиальных геометрий вокруг уплощенных ионов лантаноидов заключается в использовании жестких лигандов (лигандов, занимающих экваториальную плоскость) и заполнении апикальных позиций монодентатными вспомогательными донорными лигандами. Однако жесткие ациклические лиганды еще недостаточно изучены (рис. 12а-б), и результаты все еще неоднозначны [53, 54].

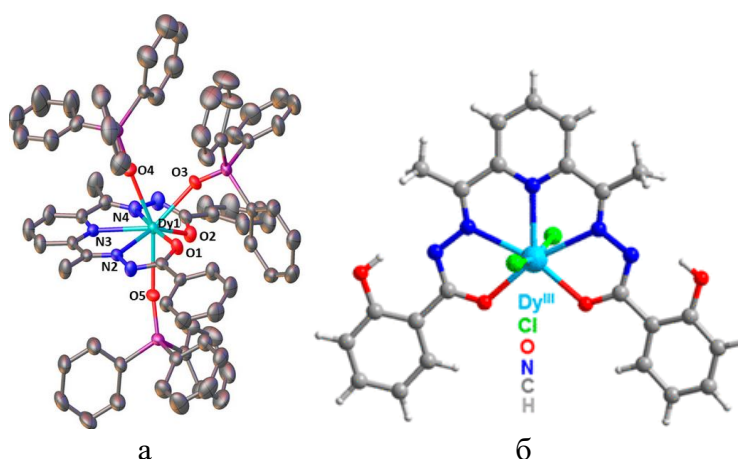


Рисунок 12. Молекулярные структуры (а) $(\text{Ln}(\text{OTf})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, (б) $(\text{Et}_3\text{NH})[(\text{H}_2\text{L})\text{DyCl}_2]$.

Более эффективным подходом к решению проблемы тушения QTM может быть синтез полиядерных SMM на основе РЗМ (3+), в которых магнитное обменное взаимодействие молекул положительно влияет на подавление QTM и, следовательно, продлевает время релаксации в нулевом поле [55-58] (рис. 13а-г).

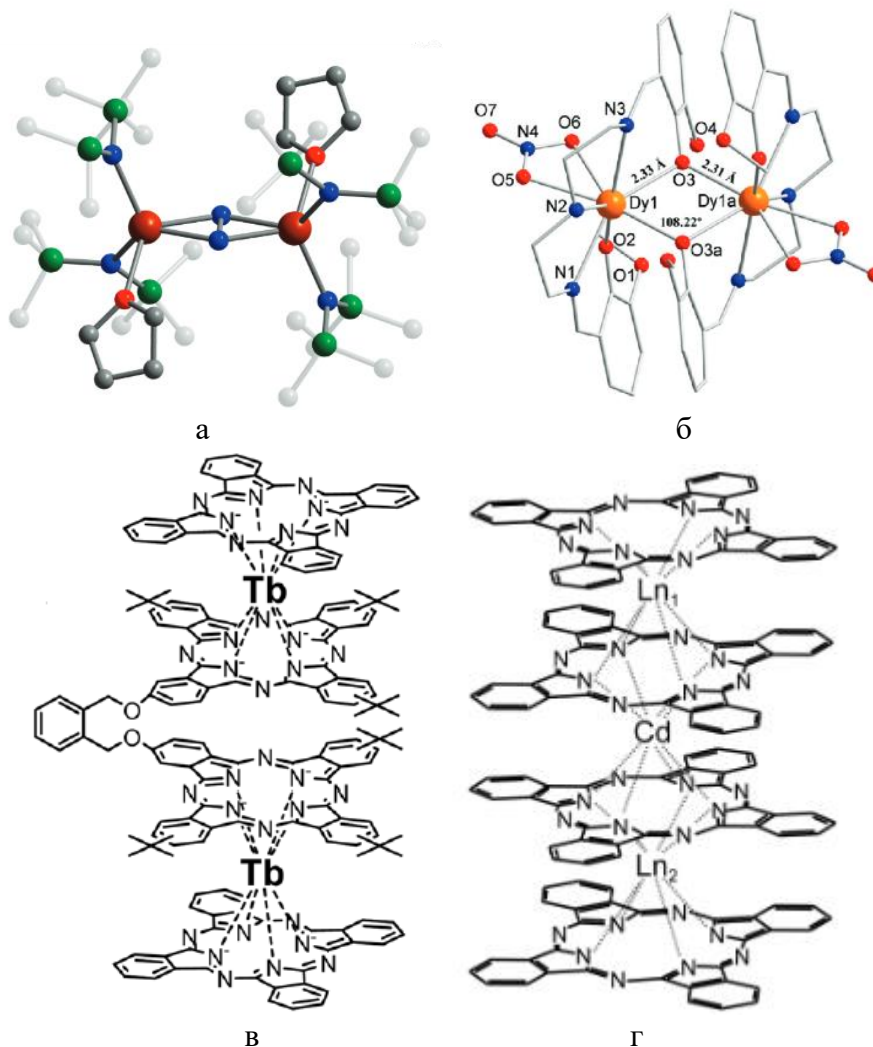


Рисунок 13. Молекулярные структуры полиядерных лантаноидных SMM.

По сравнению с моноядерными SMM число таких медленно релаксирующих полиядерных комплексов относительно невелико [59], вероятно, потому, что в полиядерных SMM лантаноидов относительную ориентацию магнитных легких осей ионных центров трудно контролировать, а в спиновых центрах существует сложная магнитная связь [60]. Среди известных SMM, существуют также Dy (3+) кластеры с различными органическими лигандами: Dy₂ [61] (рис. 14а), Dy₃ [62] (рис. 14б), Dy₄ [63] (рис. 14в), Dy₅ [64] (рис. 14г), Dy (3+)-содержащую цепь [65] и ряд Dy (3+)-содержащих 3г– 4е кластеров [66].

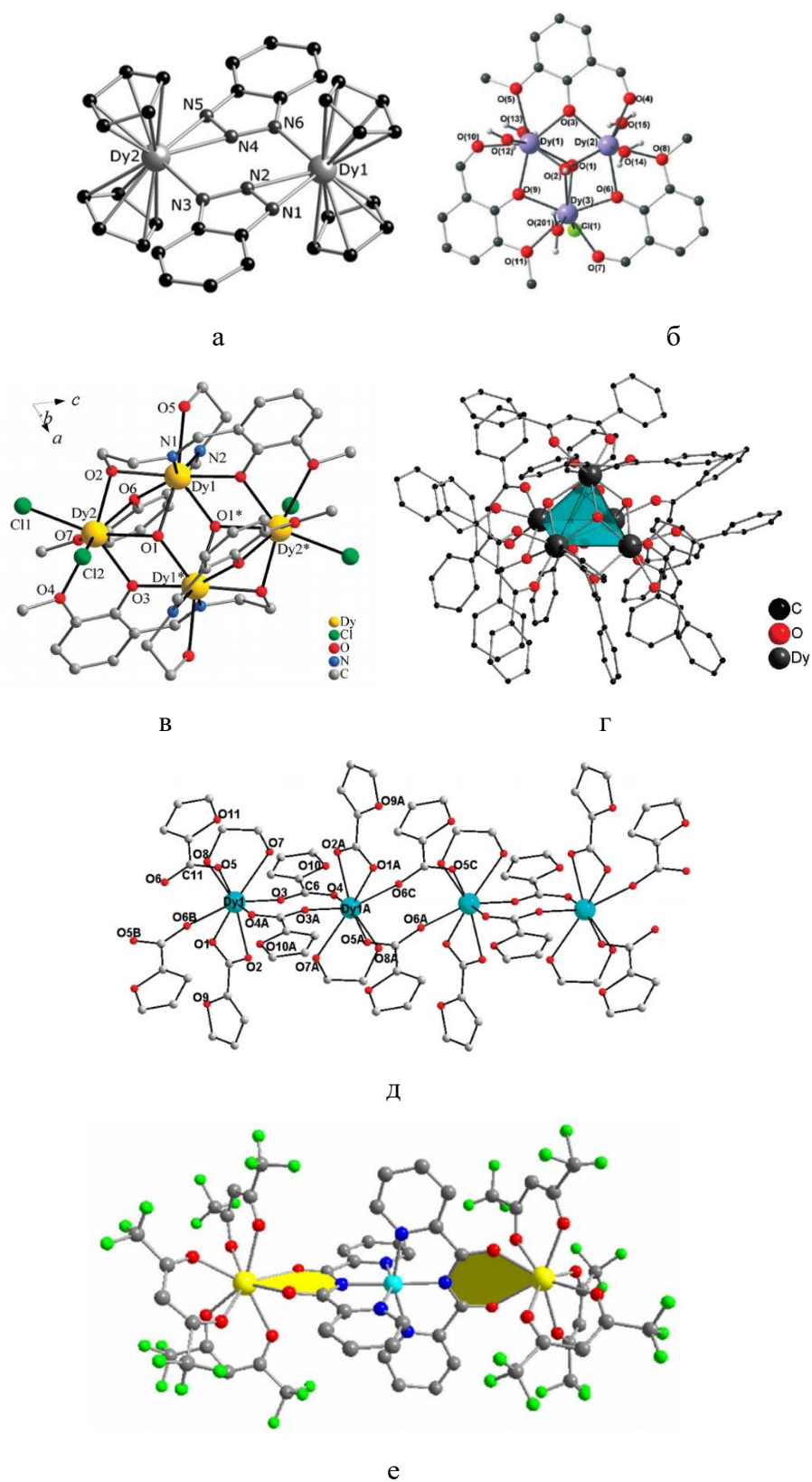


Рисунок 14. Молекулярные структуры Dy (3+) кластеров (а-г), Dy (3+) цепей (д) и 3d– 4f комплекса (е) с SMM свойствами.

В этом отношении биядерные лантаноидные SMM могут быть перспективными кандидатами для изучения происхождения и интенсивности магнитного обменного взаимодействия между спиновыми носителями, а также для понимания механизма магнитной релаксации [67-69] (рис. 15 а-в).

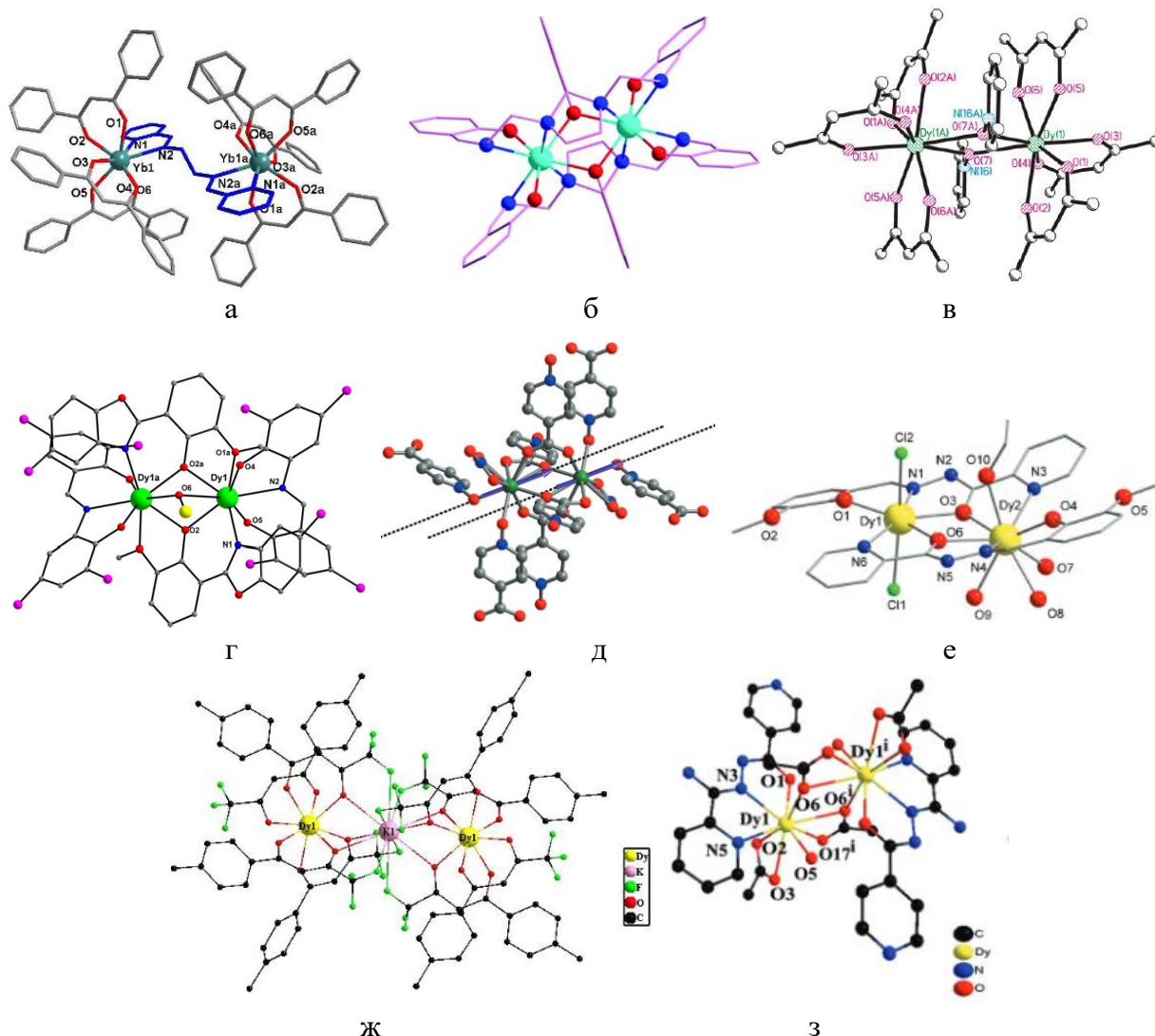


Рисунок 15. Молекулярные структуры биядерных SMM.

Обменное взаимодействие играет решающую роль в их магнитных свойствах, поскольку оно может генерировать смещающее поле на ионах металла, тем самым подавляя QTM и позволяя релаксации происходить через механизм Орбаха. В большинстве случаев сверхобменное взаимодействие в биядерных лантаноидных SMM между двумя центрами, обусловленное диамагнитными лигандами с донорными атомами кислорода или азота, как правило, мало или даже слабо из-за внутренней скелетной природы 4f-орбиталей, эффективно экранированных периферией закрытых 5s- и 5p-оболочек. Однако было

показано, что такой суперобмен может настраиваться различными факторами, такими как химически различные мостиковые лиганды, различные типы донорных атомов лигандного мостика, изомеры, вариации заместителей лигандов и т. д. [70] (рис. 15г). Использование этих различных синтетических стратегий, уже успешно примененных для получения биядерных SMM, в основном, на основе иона Крамерса Dy (3+) [71-74] (рис. 15д-з), способствовало лучшему пониманию природы, силы взаимодействий между ионами Ln (3+) и вероятности выравнивания спиновых векторов и осей анизотропии. Но чаще всего для синтеза таких Dy (3+) в качестве лигандов использовались основания Шиффа, которые одновременно оказывают сильное влияние координационного поля и эффективно осуществляют магнитный обмен между соседними ионами Ln (3+) [75-82] (рис. 16а-з).

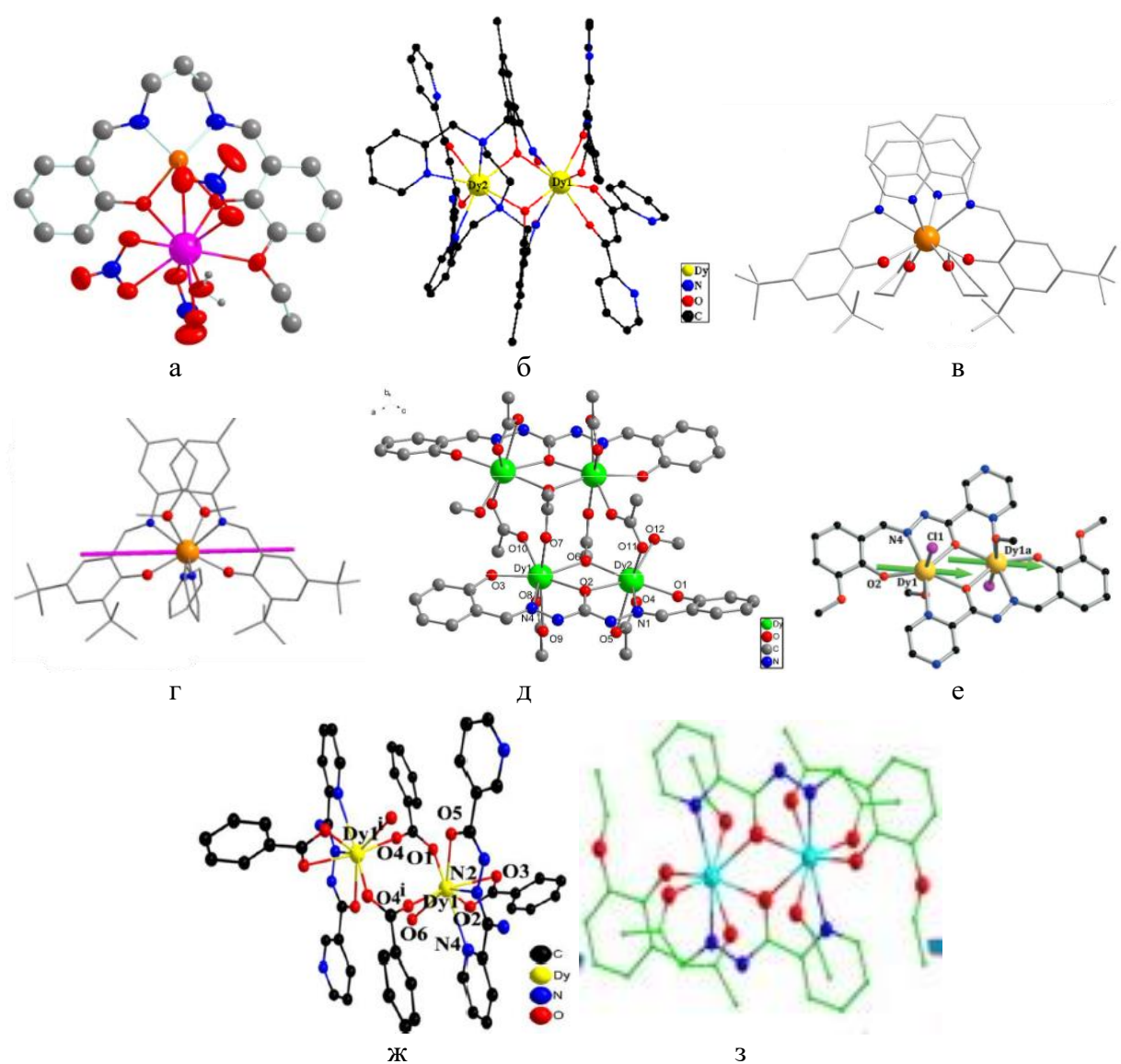


Рисунок 16. Молекулярные структуры биядерных SMM.

Существуют примеры SMM на основе другого иона Крамерса, иона Er (3+), [83-88] (рис. 17а-е). Ион Er (3+) – удлинённый ион, который требует экваториального поля лиганда для усиления его моноионной магнитной анизотропии, как обсуждалось выше. Как и в случае с сплюснутыми ионами, плоские ароматические анионные каркасы, такие как циклопентадиенил или циклооктатетраенил, могут эффективно стабилизировать большие магнитные $\pm mJ$ состояния удлинённых ионов Ln (3+). Например, изолированный дианион дибензоциклооктатетраена [89, 90] является идеальной лигандной платформой для построения мооядерных комплексов эрбия типа «сэндвич». Первым примером такого типа является соль SMM с линейной (180,0°) геометрией иона Er (3+), зажатого между двумя дианионными лигандами дибензоциклооктатетраена и внешнесферическим ионом K⁺, инкапсулированным в 2.2.2-криптан [91] (рис. 17ж).

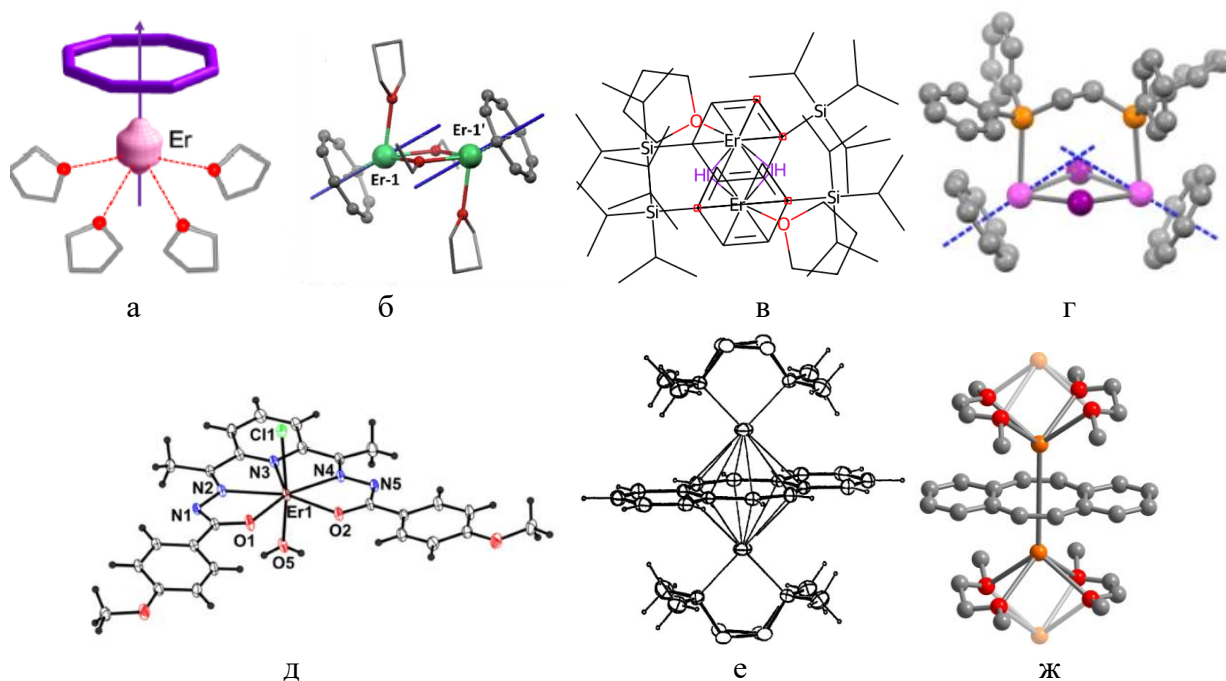
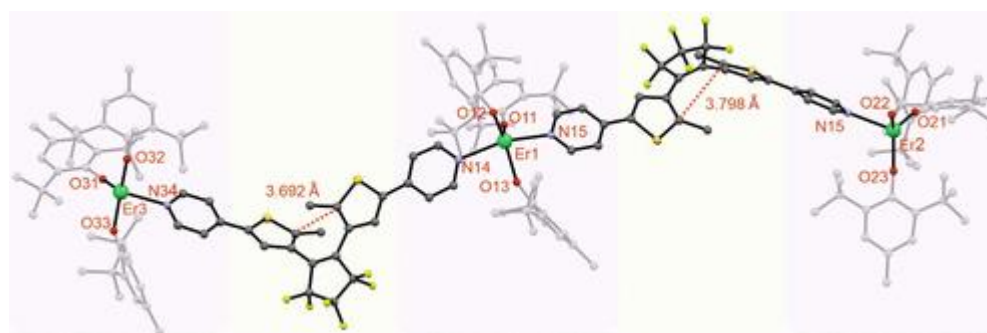


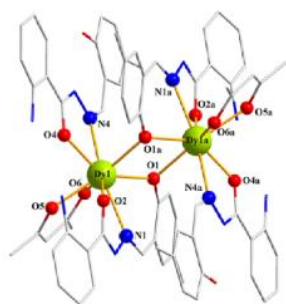
Рисунок 17. Молекулярные структуры SMM с основаниями Шиффа в качестве лигандов.

Полиядерные SMM на основе Er (3+) немногочисленны. Редким, но интересным примером является синтез полиядерных архитектур на основе низкокоординированных мооядерных эрбиевых SMM с симметрией C_{3v} , связанных функциональными мостиковыми солигандами [92] (рис. 18а). Здесь авторы используют следующий подход: низкокоординированный комплекс лантанида (3+), демонстрирующий поведение SMM, приближается только к одному или двум монодентатным слабополевым лигандам, так что свойство исходного соединения SMM сохраняется и обогащается дополнительной функциональностью.

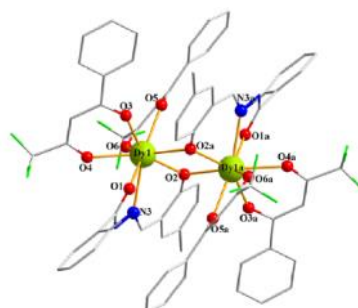
Другой современный подход к дизайну эффективных и стабильных SMM заключается в использовании солигандов в качестве магнитных мостиков, связывающих ионы Ln (3+) с подходящей координационной геометрией для усиления внутримолекулярной магнитной связи между двумя ионами лантаноидов (3+). Например, β -дикетоны (гексафторацетилацетон, ацетилацетон и их производные) являются отличными кандидатами для получения комплексов лантаноидов с подходящей координационной геометрией благодаря их высокой хелатирующей способности и эффективной сенсibilизации к ионам лантаноидов [93]. В частности, биядерные комплексы Dy (3+) с основаниями Шиффа демонстрируют медленное поведение магнитной релаксации из-за использования различных солигандов – β -дикетонов [94, 95]. (рис. 18б-ж).



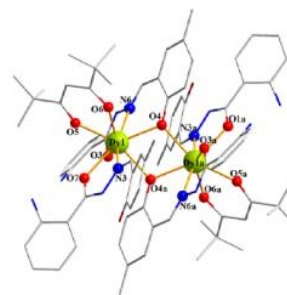
а



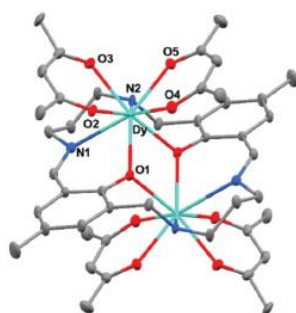
б



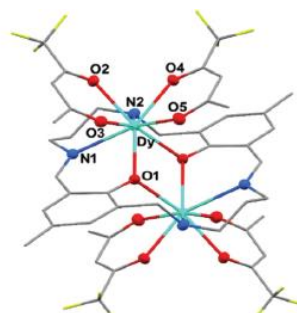
в



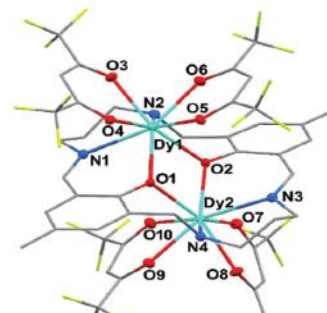
г



д



е



ж

Рисунок 18. Молекулярные структуры SMM с β -дикетонами в качестве солигандов.

2.4. Редкоземельные SMM с β -дикетонатами

Принимая во внимание чувствительность ионов лантаноидов к внешней среде, выбор подходящих лигандов играет существенную роль в поле лигандов и определении координационной геометрии комплексов РЗЭ (3+).

Разработка синтетических стратегий, основанных на использовании хорошо известных лигандов, β -дикетонатов с различными заместителями (рис. 19), которые являются эффективными хелаторами для ионов РЗЭ (3+), по-прежнему актуальна. Управляя параметрами синтеза (pH, температура, время, растворители и пр.) и используя со-лиганды различной химической природы можно осуществлять дизайн SMM структур с интригующими характеристиками [94].

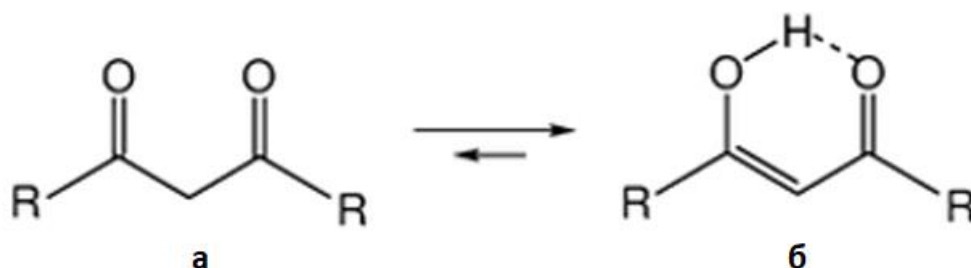


Рисунок 19. Структуры изомерных форм β -дикетонатов с R = алкилами, арилами: а – кето форма; б – енольная форма.

Примерами таких перспективных лигандов являются ацетилацетонаты (асас) и гексафтоацетилацетонаты (hfас). Так, например, синтезированный и исследованный в 2010 году мооядерный комплекс ацетилацетоната дипрозия показывает магнитную релаксацию при температуре ниже 8 К и обладает энергетическим барьером 64 К, а при разбавлении немагнитным металлом в нем удастся подавить квантовое туннелирование [96]. РЗЭ в таких комплексах координирует три асас лиганда и две молекулы воды (рис. 20).

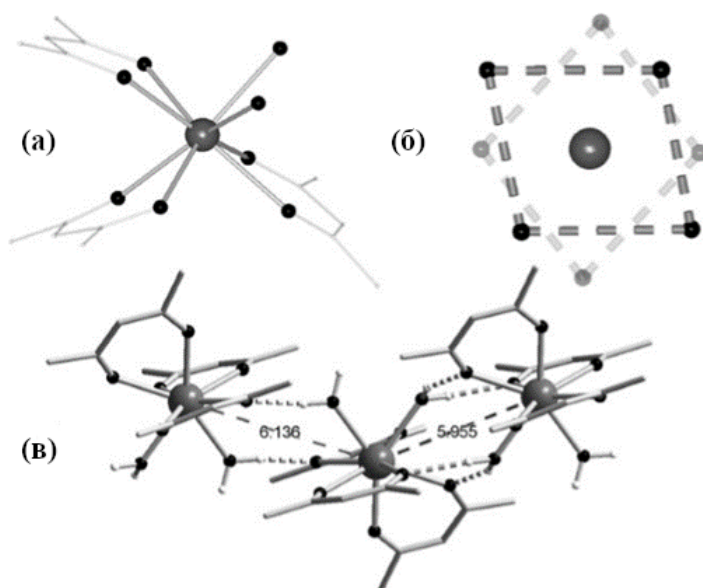


Рисунок 20. а) Молекулярная структура $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. б) Координационная мода D_{4d} комплекса. в) Водородные связи между молекулами.

Заменой молекул воды на отличные от ацетилацетонатов лиганды (со-лиганды) в этих системах можно модулировать магнитные свойства: так, например, замена на фенантролиновые лиганды в составе моноядерных ацетилацетонатов Ln (3+) комплексов позволила повысить энергетический барьер до 284 К и 178 К в зависимости от лиганда [97] (рис. 21).

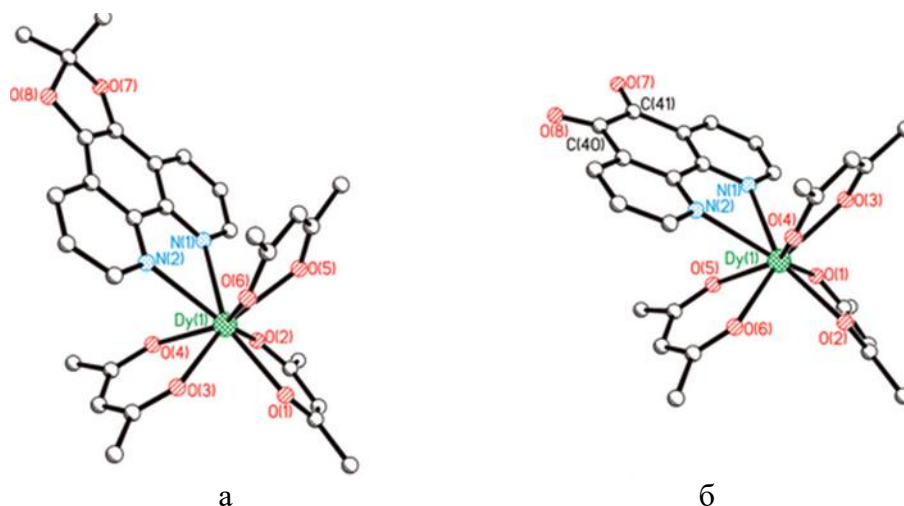


Рисунок 21. Структуры $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{dmdophen})]$ (а) и $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{phendione})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (б).

Такой подход также позволяет подобрать со-диганды для получения полиядерных комплексов, при этом со-лиганд выполняет функцию «моста» между атомами РЗЭ.

Например, биядерный комплекс, состоящий из шести депротонированных асас-лигандов, два из которых выполняют функции мостиков, двух координированных молекул воды и двух катионов Dy (3+), показывает частотную зависимость магнитной восприимчивости при температуре ниже 6 К с энергетическим барьером 216 К [98] (рис. 22).

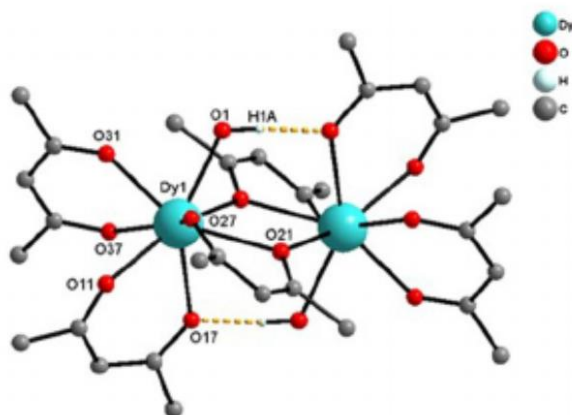


Рисунок 22. Молекулярная структура $[\text{Dy}_2(\text{асас})_4(\mu_2\text{-асас})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [98].

Гексафторацетилацетонатные комплексы Dy (3+), включающие один атом металла, три hfac лиганда и две молекулы воды [99], также можно использовать в качестве прекурсоров для выращивания SMM кристаллов, комбинируя их с различными типами со-лигандов. Например, использование пиридин-N-оксидных (PyNO) мостиков позволило получить SMM с энергетическим барьером 167 К и $\tau_0 = 5.62 \times 10^{-11}\text{с}$ (рис. 23а), а включение в структуру дополнительного PyNO-лиганда привело к снижению барьера до 24,4 К и росту времени релаксации до $3.18 \times 10^{-6}\text{с}$ (рис. 23б).

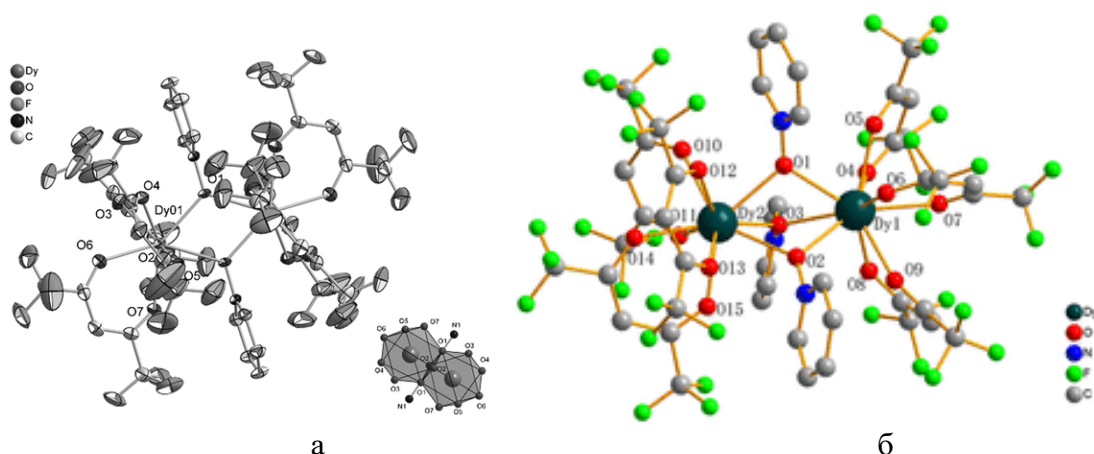


Рисунок 23. Структуры $[\text{Dy}(\text{hfac})_3 \text{PyNO}]_2$ [101] и $[(\text{Dy}(\text{hfac})_3)_2(\text{PyNO})_2]$ [102].

Пара энантиомерически хиральных биядерных комплексов с хиральным диспрозием (рис. 24) демонстрирует наличие полевого механизма магнитной релаксации для R-изомера с параметрами $U_{eff}/k_B=93$ К, $\tau_0=3.8\times 10^{-8}$ с при низких частотах и $U_{eff}/k_B=100$ К, $\tau_0=7.0\times 10^{-10}$ с при высоких частотах и показывает, что циклоконденсация является одним из возможных методов для создания многофункциональных SMM на основе лантаноидов [100].

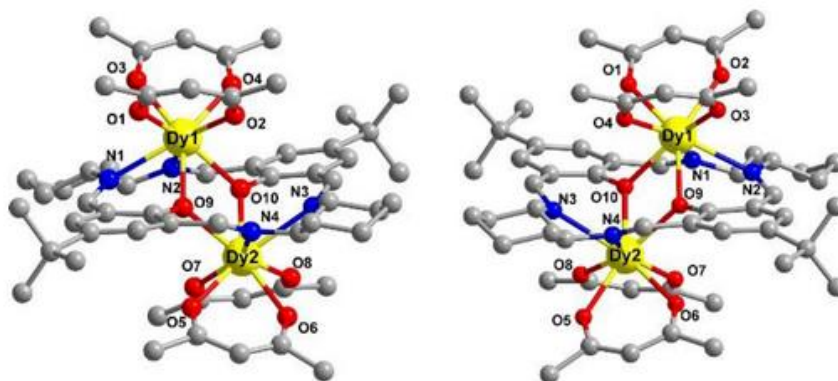


Рисунок 24. Диаграмма кристаллической структуры $[(\text{acac})_4\text{Dy}_2(\text{R,R,R,R-L})]$ (слева) и $[(\text{acac})_4\text{Dy}_2(\text{S,S,S,S-L})]$ (справа), где L = 1,2-cyclohexanediamine [100].

В комплексах РЗЭ с hfac магнитная релаксация в них наблюдается ниже 4 К [98]. Так, например, биядерный комплекс диспрозия с PyNO демонстрирует медленную магнитную релаксацию при температуре 1,4 К [101]. При использовании в качестве мостика PyNO с различными заместителями в пиридиновом кольце свойства комплексов меняются незначительно, демонстрируя магнитную релаксацию при температуре ниже 2 К (рис. 25).

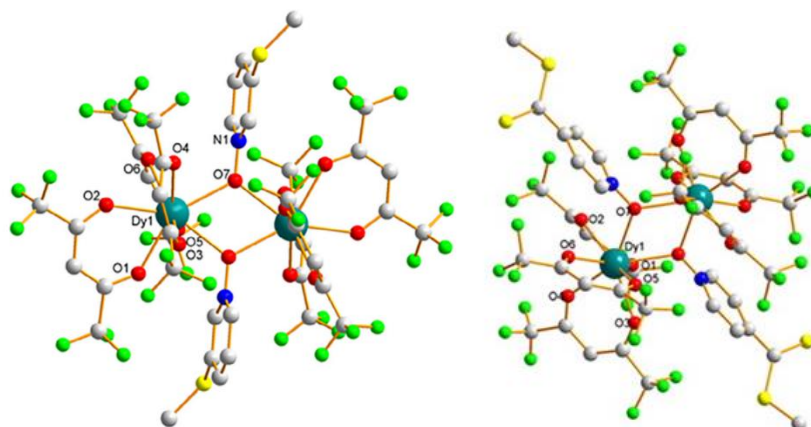


Рисунок 25. Молекулярная структура $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L})]$, где L = 3-метилсульфанил-пиридин-N-оксид (слева), L = метиловый эфир N-оксипиридин-4-карбодитионовой кислоты (справа) [103].

В [104] впервые были описаны солевые системы, в которых мооядерные $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ анионы ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) связаны ионами щелочных металлов в цепочечные структуры (рис. 26). Координационная геометрия атомов $\text{Ln} (3+)$ в этих солях сильно различается в зависимости от природы щелочного иона: в соединениях цезия это искаженный додекаэдр с псевдо- D_{2d} -симметрией, а в соединениях калия - искаженная квадратная антипризма с псевдо- D_{4d} -симметрией. Последние демонстрируют отчетливую индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности с энергетическими барьерами 23,95 К и 20,21 К и временами релаксации 12×10^{-9} с и 1.02×10^{-8} с для Dy и Er, соответственно. Замена катиона щелочного металла на органический катион $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ позволила получить соль с $[\text{Er}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$, в которой координационная геометрия Er (3+) представляет собой квадратные антипризмы с псевдо- D_{4d} -симметрией, и в этом комплексе наблюдалась индуцированная полем медленная релаксация намагниченности, которая описывается сочетанием орбаховского ($U_{\text{eff}}/k_B \sim 28,54(8)$ К) и прямого механизмов [105]. Это означает, что координационная геометрия ионов лантаноидов и, следовательно, магнитная релаксация комплексов с анионом $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ может быть обусловлена не только природой редкоземельного металла, входящего в состав аниона, но и природой противоиона.

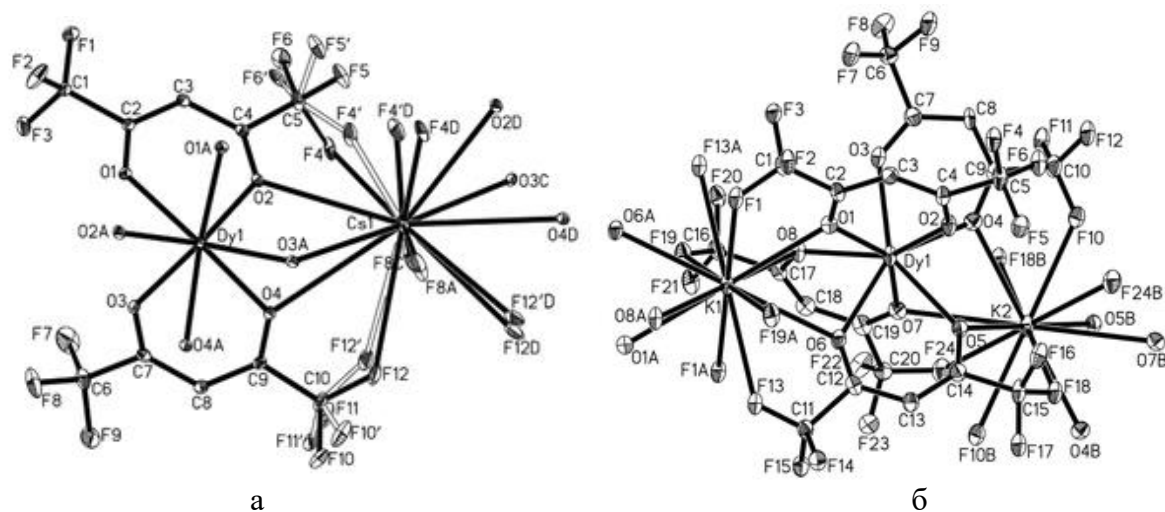


Рисунок 26. Строительная единица соединений $[\text{Cs}\{\text{Dy}(\text{hfac})_4\}]$ (а) и $[\text{K}\{\text{Dy}(\text{hfac})_4\}]$ (б) с схемой атомной маркировки (вероятность 30%). [104].

Кроме того, природа этих молекул делает простым внедрение функциональных катионов (принцип двух компонентного подхода), с помощью которых можно извне воздействовать на SMM, расширяя сферу их возможных приложений: так, например, все

большее внимание привлекают многофункциональные SMM на основе 4f-элементов, сочетающие в себе одновременно магнитные, оптические и/или электронные свойства [13-19]. Вопрос заключается в том, насколько объемными могут быть эти функциональные катионы, чтобы не ухудшить (или не потерять!) свойства SMM-аниона.

В этой связи представляет интерес использование органических поликатионов как объемных противоионов, способных «собирать» ансамбли SMM-анионов, а также исследование взаимовлияния геометрии катионной и анионных подрешеток в таких кристаллах. Это важно для дальнейшего дизайна SMM с объемными функциональными органическими катионами, переключаемыми различными внешними воздействиями.

2.5. Полифункциональные редкоземельные SMM

Актуальным направлением исследований, которое может еще более расширить сферу применения SMM, является разработка полифункциональных редкоземельных SMM, обладающих одновременно несколькими физическими свойствами [106], а также эффективно реагирующих на различные внешние стимулы (электрическое поле, дегидратацию-гидратацию, давление, температуру, свет) [107].

Молекулярные соединения, способные обратимо переключать физические свойства из одного состояния в другое, сохраняя при этом кристалличность, встречаются довольно редко [14, 108], а кластеров, способных включать и выключать свой одиночный молекулярный магнетизм, существует ещё меньше. В комплексах, о которых говорилось выше, параметры, определяющие их SMM свойства, изменяются, но они не включаются/выключаются обратимо. С момента открытия SMM существует общее желание использовать эти SMM в качестве переключателей «вкл-выкл» в практических приложениях для хранения информации и квантовых вычислений [2]. При этом вызывает большой интерес реализация этих свойств именно в SMM с f-элементами, однако динамика намагничивания SMM на основе лантаноидов всё ещё далека от полного понимания: на неё влияют различные факторы, такие как симметрия и распределение заряда в координационной сфере вокруг ионов лантаноидов, сверхтонкие связи, дипольные спин-спиновые взаимодействия и т. д. Для полиядерных кластеров магнитное поведение может быть дополнительно усложнено различными направлениями векторов моментов.

Управление магнитными свойствами Ln-SMM посредством внешних воздействий только начало активно изучаться относительно недавно. Внешнее воздействие может быть реализовано путем применения химических (окислительно-восстановительный потенциал

лиганда [109, 110], контроль pH [111], замена гостевого растворителя [71, 112] и др.) и внешних физических стимулов.

Среди различных внешних стимулов фотоуправление релаксационными процессами в SMM, с одной стороны, представляется наиболее перспективным, т.к. может обеспечить высококонтрастное, чувствительное и дистанционное управление магнитным поведением при относительно высоком пространственном и временном разрешении, но с другой – и наиболее сложным из-за электронного строения $4f$ ионов. Несмотря на многочисленные потенциальные выгоды и уникальные преимущества, описанные выше, световое управление магнетизмом РЗЭ-SMM все еще сталкивается с рядом проблем, а значимость детального изучения фотоиндуцированных структурных изменений или изменений электронной структуры для модуляции магнитных свойств, которые могут пролить свет на будущие усовершенствования фоточувствительных молекулярных материалов, существенно растет.

Тем не менее, светоиндуцированное переключение магнитной релаксации было реализовано в соединениях Dy, содержащих оптически активные диарилэтановые [113] или 1,2-бис(4-пиридил)этановые связи [18]. Термическая обработка может удалять решеточные или координированные молекулы растворителя, переключая магнитное поведение Ln-SMM [114, 115]. Но только в редких примерах для Ln-SMM было достигнуто переключение типа «вкл-выкл» в сочетании с обратимой структурной трансформацией монокристалл-монокристалл [16].

Здесь следует рассмотреть два существующих типа фотоактивных систем: первый – органические фотопереклюкатели, способные на переключение между двумя изомерами, вторые – работающие за счёт фотоиндуцированного переноса электронов.

Для фотопереклюкателей свойственны обратимые структурные изменения с изменением координационного окружения металла, которые сильно ограничены при включении лиганда в плотную молекулярную упаковку. Это может приводить к отсутствию фотохромизма, что значительно усложняет эффективную модуляцию свойств SMM этим методом. Представителями таких фотохромных систем могут служить диарилэтаны и фульгиды. Для фотоиндуцированного переноса электрона необходимо наличие акцепторов и доноров электронов, чтобы обеспечить эффективную платформу для переноса электронов и генерировать стабильные радикалы. По сравнению с фотопереклюкателями, эти системы демонстрируют более высокую чувствительность и имеют меньше структурных изменений, что позволяет получить фотохромные свойства в условиях недостатка пространства для масштабных превращений. Примеры фотохромов приведены на рисунке 27а.

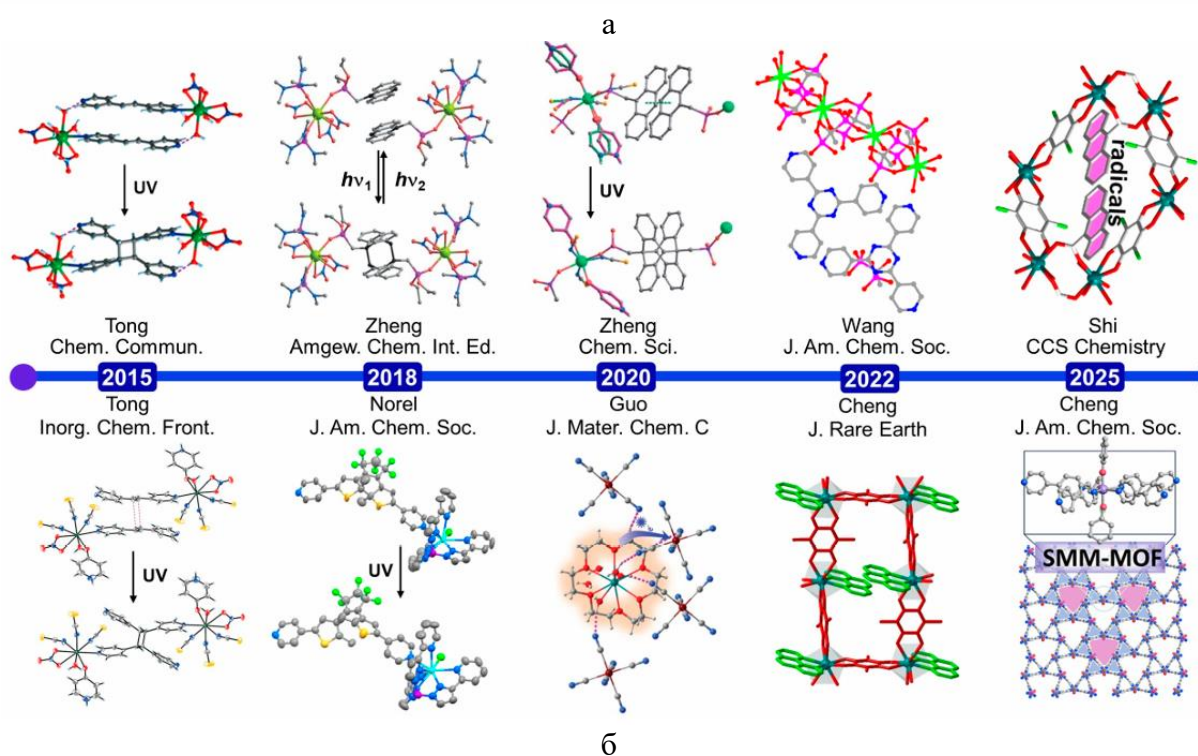
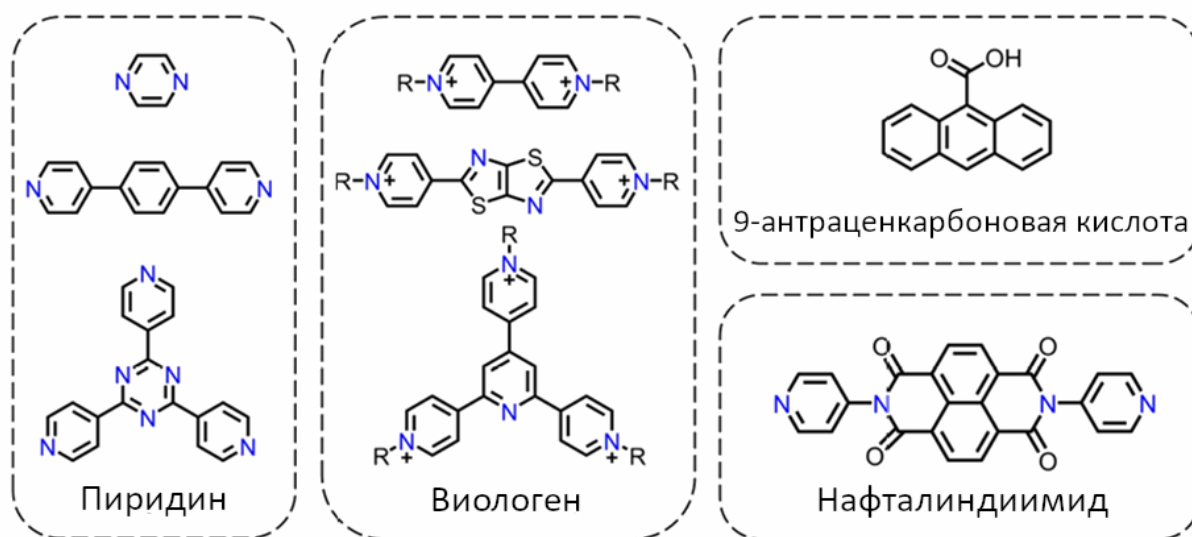


Рисунок 27. Структуры фотохромных молекул [116] (а) и избранные примеры лантаноидных SMM с фотомагнитными свойствами (б).

Контролируемая пространственная организация фотомагнитных молекул для создания твердых упорядоченных массивов с SMM характеристиками является “горячей” темой: (рис.27 (б)). Общая стратегия дизайна таких структур заключается во включении в нейтральную молекулу SMM фотохромов, чаще всего диарилетенов, которые координируются с парамагнитными металлическими центрами [17, 117].

Авторам [118] за счёт облучения удалось изменять только время квантового туннелирования, а энергетический барьер и время релаксации сохранились, так как координационное окружение в виде квадратной антипризмы не изменяется в процессе изомеризации (рис. 28).

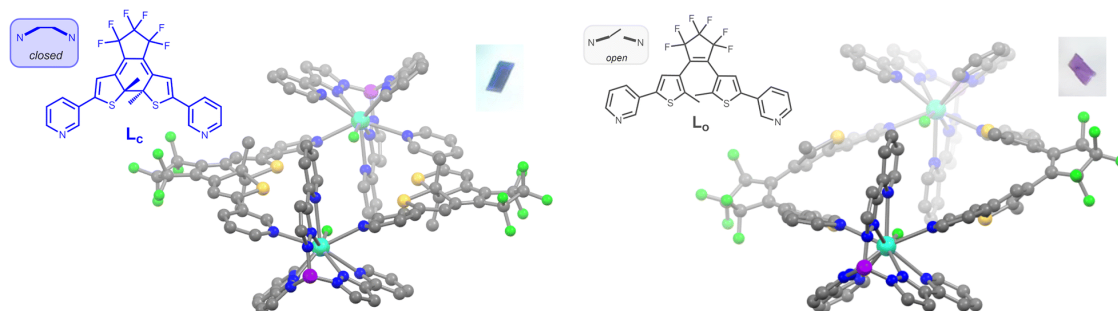


Рисунок 28. Диоксидные биядерные металлоциклы в соединениях 1C (слева, 150 K) и 1O (справа, 90 K), как определено из данных PCA. $U_{eff} = 193.0 \text{ см}^{-1}$, $\tau_0 = 1.86 \times 10^{-7} \text{ с}$

Для антраценового SMM [119] следствием фотохромных свойств оказалось изменение элементарной ячейки и модуляция магнитных свойств (рис. 29). Высота энергетического барьера упала с 277 до 139 К, а время релаксации выросло с 7.16×10^{-11} до $7.63 \times 10^{-9} \text{ с}$.

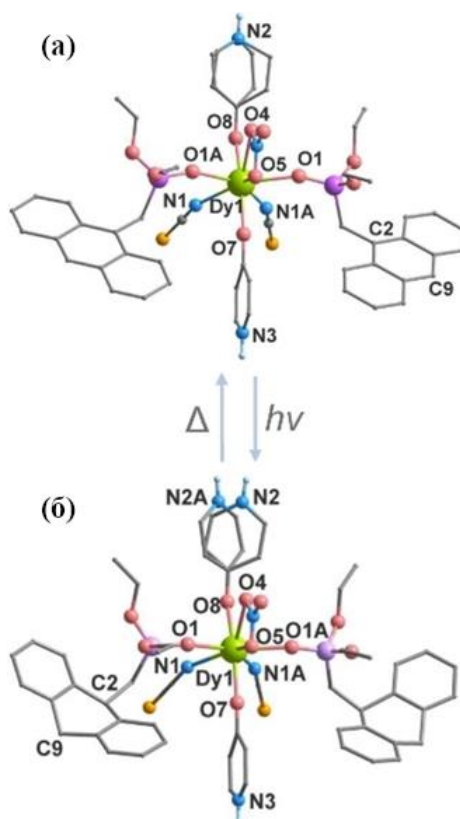


Рисунок 29. Преобразование SC-SC от Dy1 (a) до Dy2 (б). [119]

Несмотря на тот факт, что к настоящему времени уже получен ряд SMM, демонстрирующих фотомодификацию магнитных свойств [113, 120-121], создание SMM, фотомодулируемых при комнатной температуре, по-прежнему остается проблематичным. Использование низкокоординированных комплексов РЗЭ (3+) с открытыми координационными центрами, которые могут легко «принимать» донорные атомы из фотохромных лигандов, продемонстрировало влияние фотоциклизации лиганда DAE на наномангнитное поведение SMM на основе эрбия (3+) [92].

Спироциклические фотохромы (спиропираны, спирооксазины и т.д.) обладают уникальной особенностью — существенно увеличивать дипольный момент после фотоизомеризации из спиропирановой формы (с замкнутым циклом) в форму цвиттер-ионного мероцианина (с разрывом цикла по связи спиро-О). Эта особенность используется для управления электростатическими взаимодействиями между звеньями спиросоединений и заряженными объектами, например, заряженными наночастицами и ионами металлов в объемном растворе [122], на модифицированных поверхностях [123], а также для получения SIM [124, 125], в которых соответствующий спиропиран находится в форме цвиттер-ионного мероцианина и, как и в комплексах DAE, входит в координационную сферу РЗ металла.

В этой связи использование спироциклических катионов, способных «собирать» SMM-анион, например, $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^+$, в единую молекулу (принцип двухкомпонентного подхода), а также изучение взаимного влияния геометрии катионной и анионной подрешеток в таких солях представляет значительный интерес. Солевые формы β -дикетонатов редкоземельных SMM, как упоминалось выше, используются в качестве прекурсоров для выращивания кристаллов редкоземельных SMM с различными органическими функциональными со-лигандами для модуляции магнитной динамики [126-141]. В этой связи заслуживает специального изучения влияния размера и природы органического катиона в комплексных солях с анионом $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ на процессы медленной магнитной релаксации, что важно для будущего дизайна SMM с объемными функциональными органическими катионами, переключаемыми различными внешними воздействиями.

2.6. SMM материалы

Развитие коммуникаций и компьютерных технологий за последние несколько десятилетий привело к взрывному росту объема создаваемой информации во всем мире.

Квантовые вычисления, которые сегодня находятся на ранней стадии развития, окажут огромное влияние к 2030 году. В отличие от классических компьютеров, которые используют биты для обработки информации, квантовые компьютеры используют кубиты, что позволяет им решать сложные задачи, недоступные самым мощным современным суперкомпьютерам. К 2030 году квантовые вычисления могут произвести революцию в таких областях, как криптография, моделирование климата, разработка лекарств и других. Эта уникальная возможность моделировать молекулярные взаимодействия в режиме реального времени приведет к прорывам в медицине и/или к созданию неуязвимых систем безопасности, защищающих конфиденциальные данные [142].

Учитывая прогнозы о том, что объём создаваемой информации очень скоро превысит ёмкость её хранения, очевидно, что для удовлетворения постоянно растущего спроса необходимо разрабатывать новые технологии хранения данных. Один из способов создания таких усовершенствованных устройств хранения данных — использование SMM. Эти дискретные молекулы уникальны тем, что каждая из них действует как отдельный магнит, в отличие от традиционных магнитов, где магнитные свойства обусловлены взаимодействиями внутри объёмного твёрдого тела. Магнитные свойства SMM, как обсуждалось выше, обусловлены: (1) наличием большого количества спин-связанных неспаренных электронов и (2) высокой степенью одноосной магнитной анизотропии. Спин этих электронов связан таким образом, что молекула имеет высокий общий электронный спин и, следовательно, магнитный момент. Магнитная анизотропия означает, что SMM имеет две предпочтительные ориентации магнитного момента: параллельную и антипараллельную оси «анизотропии» молекулы, представленной основными состояниями в двухъямной энергетической системе (рис. 30) [6].

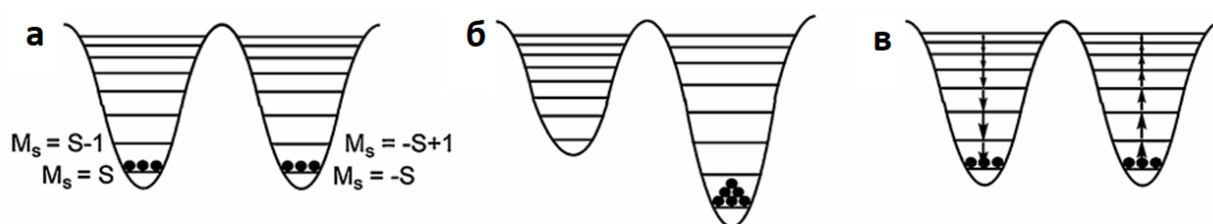


Рисунок 30. Диаграмма энергетических уровней намагничивания SMM при низкой температуре: а) при тепловом равновесии, б) при приложении магнитного поля в направлении, параллельном оси анизотропии, что приводит к намагничиванию SMM, в) при снятии магнитного поля.

В совокупности эти два свойства приводят к значительному энергетическому барьеру, который необходимо преодолеть для изменения ориентации магнитного момента SMM (рис. 30а). Если доступная энергия значительно ниже, чем требуется для преодоления этого энергетического барьера (так называемой температуры блокировки) [143], то магнитный момент SMM может быть намагничен в одном направлении приложением магнитного поля вдоль оси анизотропии (рис. 30б) и останется таким в течение определённого времени после снятия магнитного поля (рис. 30в). Эта уникальная способность к намагничиванию отдельных SMM, в дополнение к их малым размерам (10–20 Å), делает эти молекулы идеальными для использования в устройствах хранения данных высокой плотности [144].

В связи с этим потенциальным применением SMM был проведен большой объем исследований, посвященных формированию композитов, содержащих SMM (как внутри материалов, так и на поверхностях), что является необходимым условием для индивидуального подхода к SMM, как это требуется в устройствах хранения данных. Намагничивание SMM в некристаллических материалах исследуется с помощью высокочувствительных магнитооптических методов. Окружающая среда сильно влияет на магнитные свойства и кардинально изменяет динамику спина. Сравнение между различными материалами указывает на фононную ванну как на возможный источник эффекта. Эти результаты указывают на важность окружающей среды при проектировании и моделировании устройств на основе SMM.

К настоящему времени был изучен ряд различных стратегий, включая:

- формирование пленок Ленгмюра–Блоджетт с использованием гидрофобных или гидрофильных лигандов [145-149] (рис. 31);
- иммобилизация SMM в золь-гель матрицах [150];
- прививка на золотые поверхности [151-158];
- прививка на поверхности Si/силикона [159-162];
- формирование замороженных стекол, содержащих SMM [163];
- формирование полимерных пленок, содержащих SMM [164-166].

Транспортные измерения на тонких сверхпроводящих микродорожках Nb, покрытых пленкой Ленгмюра–Блоджетт SMM Mn_{12} -ac [167], показали, что пленка SMM значительно увеличивает энергию активации вихря вблизи температуры перехода. Повышенная энергия активации вихрей подразумевает, что присутствие магнитных молекул, даже при нанесении с очень низкой плотностью, может быть обнаружено по

изменению сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода. Транспортные эксперименты на нано-СКВИД Nb с покрытием SMM показали измеримый сигнал напряжения, соответствующий туннелированию намагниченности в молекулах SMM. Внезапное изменение спинового состояния SMM приводило к внезапному изменению магнитного потока через нано-СКВИД, что регистрировалось как скачок напряжения на СКВИДе. Данная работа демонстрирует возможность создания гибридных спинтронных устройств, сочетающих сверхпроводимость с широким спектром доступных высокоспиновых молекулярных магнитов. Например, рабочие условия сенсоров края сверхпроводящего перехода [168, 169] могут быть легко настроены путем локального нанесения SMM на дорожки сенсора, а прямая детектируемость событий туннелирования намагниченности в SMM с использованием сверхмалых нано-СКВИДов открывает возможность проведения фундаментальных экспериментов по изучению процесса релаксации в различных SMM.

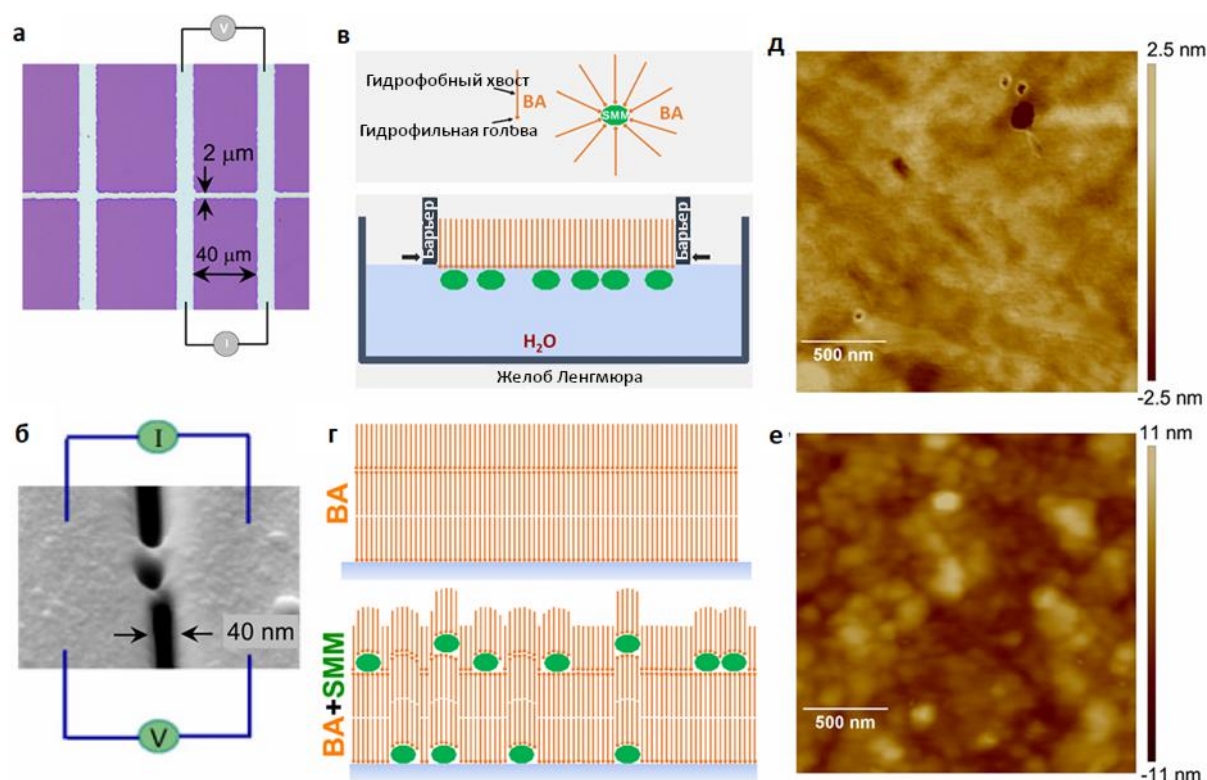


Рисунок 31. (а) Оптическое изображение литографически структурированной ниобиевой дорожки шириной 2 мкм и толщиной 18 нм на подложке Si/SiO₂. Также показана конфигурация четырех измерительных выводов зонда для измерения транспорта. (б) Сканирующая электронная микрофотография ниобиевого нано-СКВИДа, структурированного сфокусированным ионным пучком, показывающая петлю СКВИДа

диаметром ~ 40 нм. Это устройство было изготовлено из ниобиевой пленки толщиной 45 нм. (в) Схема молекулы бегеновой кислоты (BA) с гидрофобным хвостом и гидрофильной головкой (вверху слева), связывание молекул BA с одной молекулой Mn_{12} -ас в хлороформе (вверху справа) и пленка Ленгмюра смеси BA и Mn_{12} -ас на поверхности воды в ленгмюровской ванне (внизу). (г) Схема периодического расположения слоев Ленгмюра–Блоджетт BA (вверху) и слоёв BA–SMM–BA на поверхности подложки (внизу). (д и е) показывают изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, 15 монослоев LB-плёнки BA и SMM-интеркалированного BA, осажденного на Si/SiO₂ соответственно.

Однако, осаждение SMM на поверхности часто приводит к разложению SMM и потере уникальных свойств, как это было показано для ряда марганцевых SMM [170, 171]. Интеграция молекулярных материалов на поверхностях и устройствах может представлять собой реальную проблему, так как сохранение магнитных свойств при интеграции является обязательным. Возмущения, возникающие при взаимодействиях “SMM молекула-поверхность”, могут вызывать многочисленные изменения - химические модификации (окислительно-восстановительные процессы, химическое разложение), которые полностью разрушают SMM молекулы и изменяют их магнитные свойства.

Присоединение молекул SMM к подложке является одним из ключевых этапов исследований, проводимых с использованием наноманитов: большая работа в этом направлении сосредоточена на выборе метода синтеза, правильной подготовке подложек и разработке методологии, подтверждающей успешность процедуры [172] (рис. 32).

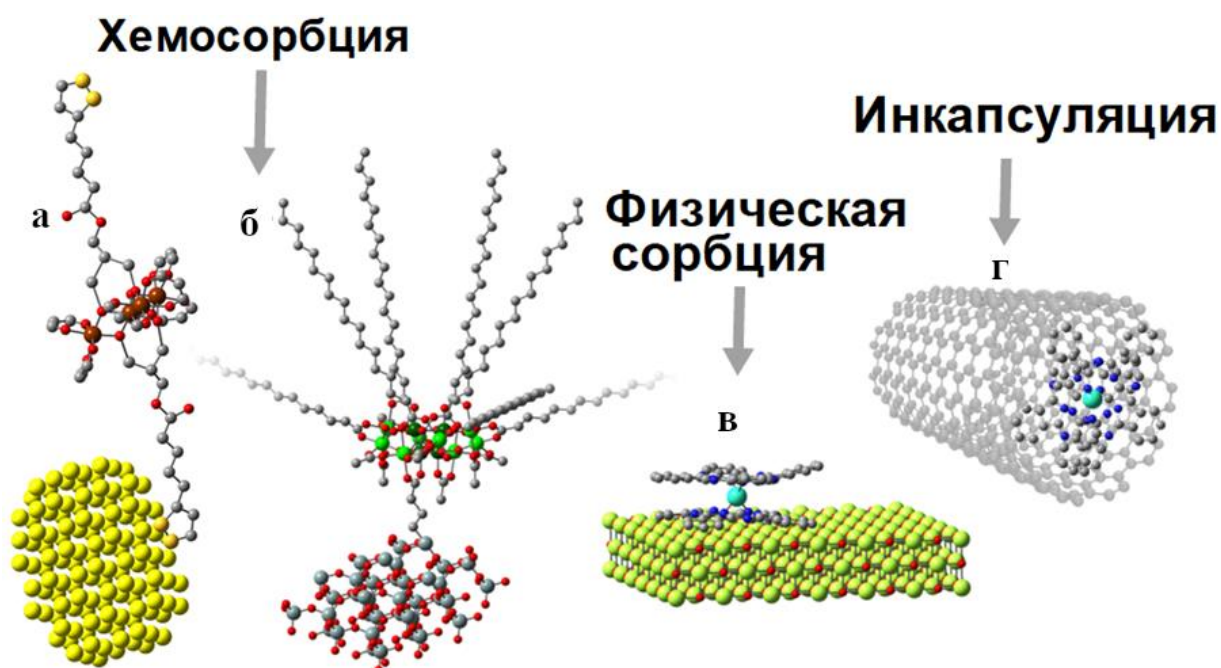


Рисунок 32. Примеры различных методов прикрепления SMM молекул к поверхности: (а) хемосорбция с якорной группой молекулы (Fe_4 SMM с органосерой, H_3 тиоктовыми лигандами, нанесенными на Au), (б) хемосорбция с якорной группой субстрата (молекула Mn_{12} , закрепленная на кремнии с помощью группы пропилкарбоновой кислоты), (в) физическая адсорбция SMM на поверхность (TbPc_2 SMM, адсорбированный на тонкой пленке MgO), (г) инкапсуляция в углеродную наноструктуру (TbPc_2 SMM в SWCNT).

Взаимодействие SMM с различными наноструктурами требуют более всестороннего изучения композитов, полученных на их основе, а также изучения их свойств. Так, например, золотые или углеродные подложки обеспечивают токоперенос в конечных композитах. В случае кремниевых материалов основное внимание уделялось магнитной и электрической инертности этих структур, что позволяет более точно подтвердить эффективность проведенного синтеза. С другой стороны, последняя группа представила молекулярную самоорганизацию в виде отдельных частиц или монослоёв на немагнитных (оксид магния) или магнитных (оксид железа) подложках. В свою очередь, гибриды, полученные с MOF-структурами, демонстрируют наличие дальнедействующей и медленной магнитной релаксации одновременно. Это позволяет детально изучать взаимодействие между магнитными матрицами и SMM. Более того, процесс осаждения варьируется в зависимости от материала подложки и конкретного SMM, что приводит к различным взаимодействиям между компонентами (рис. 31).

Запатентована также методика создания гелей, содержащих нитроксидные SMM материалы вида $\text{NITPhOCio}((2-(4-(\text{децилокси})\text{ фенил})-4,4,5\text{-тетраметилимидазолин-L-оксил-3-оксид}))$ внутри супрамолекулярных нанотрубок, в частности металлогели без изменения формы магнитного гистерезиса. Такая форма позволяет наносить материал на твёрдую поверхность с целью изготовления устройств хранения информации [173].

Для развития будущих технологических приложений с редкоземельными SMM в качестве ключевых молекулярных компонентов возможно формирование SMM покрытий на адаптированных подложках. SMM на основе Dy с пиридин-N-оксидом, которые могут физически сорбироваться в виде толстых плёнок на поверхности с помощью методов сублимации [103] могут химически “настраиваться”, и такие молекулярные платформы позволяют организовать редкоземельный SMM в трехмерном молекулярном материале [102, 174]. Известны примеры успешного включения магнитных кластеров в мелкопористый кремнезём, который гарантирует высокую степень стабильности [150], осаждения SMM из раствора на золотые поверхности с увеличением температур блокировки намагниченности [175].

Другой подход - включение SMM в полимерные плёнки, позволяет устранить сопутствующие проблемы ухудшения SMM функциональности. Состояние SMM в гибридном материале “полимер–SMM” можно контролировать магнитными методами, и такое управление необходимо для локальной адресации для хранения данных, спинтроники или приложений квантовой обработки информации. Кроме того, полимерные композиты являются химически и термически более прочными, чем сами SMM, что очень выгодно для изготовления устройств. Наконец, полимер, в который вводят SMM, также защищает гостевую молекулу от окружающей среды, которая в противном случае вызвала бы сильную декогеренцию, что крайне пагубно для приложений квантовой обработки информации.

Неоднократно продемонстрировано, что использование диамагнитной матрицы для SMM не только позволяет сохранить химическую целостность и уникальные магнитные свойства, но и положительно сказывается на магнитных свойствах образца. Немногочисленные исследования в основном сосредоточены на образцах с переходными металлами, в частности – с марганцем [176], молекулы которых были успешно помещены в органические полимеры [177] и металлоорганические каркасы (MOF) [178]. Эти же подходы могут быть использованы для комплексов 4f-металлов, хотя примеры опубликованных результатов единичны. Dy-фуллереновый комплекс, инкапсулированный в MOF, продемонстрировал рост энергетического барьера, а модификация углеродного

каркаса представлена как эффективный путь для подавления QTM [179]. Также показано, что диспергирование фуллерена на основе диспрозия в плёнке полистирола в соотношении 1:10000, имеет наилучшее влияние на QTM по сравнению с инкапсуляцией MOF в том же комплексе в массовом соотношении 1:100 [180]. Предположительно, это возможно за счёт разбавления, так как добавление диамагнитного фуллерена приводило к аналогичному эффекту. Также известен пример, где разбавление комплекса ацетилацетоната диспрозия в соотношении 1:20 с иттрием подавляло QTM [96].

В этом направлении важными являются:

- исследования структуры получаемых плёнок, например, распределения SMM и факторов, влияющих на структуру SMM, поскольку структура плёнки может влиять на магнитные свойства SMM, то есть на изолированные молекулы по сравнению с кристаллитами, и позволит понять требования к контролируемому формированию плёнок с SMM, организованными в адресуемые домены;
- изучение влияния SMM на физические свойства таких плёнок (при включении SMM в подложки). Любые изменения свойств плёнок, которые SMM вносят в эти свойства, важно учитывать, если такие плёнки планируется использовать в различных устройствах нанoeлектроники, магнитокалорического охлаждения, спинтроники и сенсоров для применения в квантовых вычислениях.

Таким образом, в представленном обзоре литературы изложены основные принципы работы мономолекулярных магнитов и механизмов магнитной релаксации; краткая история исследования SMMs, рассмотрены подходы к современному дизайну мономолекулярных магнитов и материалов на их основе, в том числе модулируемых внешними стимулами; собраны и проанализированы сведения о влиянии электронного строения металлов и природы координирующих лигандов на магнитные характеристики редкоземельных SMMs. Анализ представленных литературных данных позволил обосновать цель настоящего диссертационного исследования.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез комплексов 1-10

В работе были получен ряд соединений (табл. 1).

Таблица 1 – Формулы комплексов лантаноидов 1-10.

№ комплекса	Формулы
1	$[\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4]\text{Na}$
2	$[\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4]\text{Na}$
3	$[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4]\text{Na}$
4	$[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4](\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{22})$ Катион: 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_{22}$)
5	$[\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4](\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22}$)
6	$[\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4](\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22}$)
7	$[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4](\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22})$ Катион: 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22}$)
8	$[\text{Er}(\text{hfac})_4](\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})$ Катион: 1-[(1',3',3'- триметилспиро [2i/-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил] пиридиний ($\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$)
9	$\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
10	$[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ Лиганд: пиридин-N-оксид ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$)

3.1.1. Материалы

В работе были использованы коммерческие реактивы без дополнительной очистки: гидроксид калия KOH (Sigma-Aldrich, США), $\text{Dy}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), гексафторацетилацетонат натрия $\text{NaC}_5\text{HF}_6\text{O}_2$ (Sigma-Aldrich), 1,1'-Diethyl-4,4'-bipyridinium diiodide (ethyl viologen diiodide $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{N}_2$ Sigma-Aldrich), ацетилацетон - $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (Sigma-Aldrich) и пиридин-N-оксид – $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (Sigma-Aldrich). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, метанол, этанол и н-гептан. Органические растворители были обезвожены и дополнительно очищены перегонкой по методикам [181].

3.1.2. Методика синтеза

Натриевая соль тетрагексафторцетилацетоната эрбия (3+) (**1**) была получена по методике [182].

Натриевые соли тетрагексафторацетилацетонатов редкоземельных металлов (3+) состава $\text{Na}[\text{La}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_4]$ с $\text{La} = \text{Ho}, \text{Dy}$ (**2**, **3**) получали согласно следующей методике: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5 ммоль, 0,22 г) растворяли в 0,5 мл абсолютного метанола и добавляли в приготовленный раствор $\text{NaC}_5\text{HF}_6\text{O}_2$ (2 ммоль, 0,46 г) в 0,5 мл абсолютном метаноле. Интенсивно перемешивали смесь в закрытой колбе 30 минут при комнатной температуре, отфильтровывали образовавшийся белый осадок, а фильтрат оставляли на неделю при комнатной температуре до получения бледно-желтых прозрачных кристаллов. Выход составил 33, 38% для комплексов **2** и **3**, соответственно.

Бис[тетракис(гексафторацетилацетонато)диспрозий (3+)] 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиния, $\text{L}[\text{Dy}(\text{hfac})_4]_2$ (**4**) был получен по методике (схема 1): навеску $\text{Na}[\text{Dy}(\text{hfac})_4]$ (0,05 ммоль, 0,05 г) добавили в раствор $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05 ммоль, 0,014 г) в 15 мл метанола при постоянном перемешивании. Смесь перемешивали в закрытой колбе, затем фильтровали, помещали в стакан, покрывали 2 мл *n*-гептана и выдерживали при постоянной температуре -10°C до выделения монокристаллов. Выход составил 0,04 г (73%).

Для получения $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_4](\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{22})$ с $\text{La} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$ (**5**, **6**, **7**) (схема 1) сухую соль свежеприготовленного редкоземельного металла $\text{Na}^+[\text{Ln}^{3+}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_4]^-$ (0,05 ммоль, 0,05 г) помещали в раствор $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{N}_2$ (0,05 ммоль, 0,009 г) в 15 мл абсолютного метанола при постоянном перемешивании в закрытой колбе, затем смесь фильтровали, помещали в стакан, покрывали 2 мл *n*-гептана и оставляли при постоянной температуре -10°C до появления монокристаллов. Выход составил 73, 78 и 81%, для комплексов **5**, **6** и **7**, соответственно.

Для получения тетракис(гексафторацетилацетоната) эрбия (3+) (**8**) (схема 1) свежеприготовленную и осушенную соль редкоземельного металла $\text{Na}^+[\text{Er}^{3+}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_4]^-$ ($0,1 \cdot 10^{-3}$ ммоль) помещали в раствор $(\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})^+\text{Br}^-$ ($4,1 \cdot 10^{-3}$ ммоль) в 20 мл абсолютного метанола при постоянном перемешивании в закрытой колбе; затем смесь фильтровали и переносили в стакан; после добавления 2 мл *n*-гептана раствор оставляли при постоянной температуре -10°C до появления монокристаллов. Выход составил 76 %.

Ацетилацетонат диспрозия (3+) (**9**) был получен по методике [96].

Синтез комплекса пиридин-N-оксида ацетилацетоната диспрозия **10** (схема 2) осуществляли, согласно следующей методике: ацетилацетонат диспрозия (0,12 ммоль, 0,06

г) и пиридин-N-оксид (0,12 ммоль, 0,0114 г) растворяли в 40 мл CHCl_3 , смесь фильтровали и перемешивали, покрывали слоем н-гептана и оставляли до получения белых монокристаллов. Выход составил 13%.

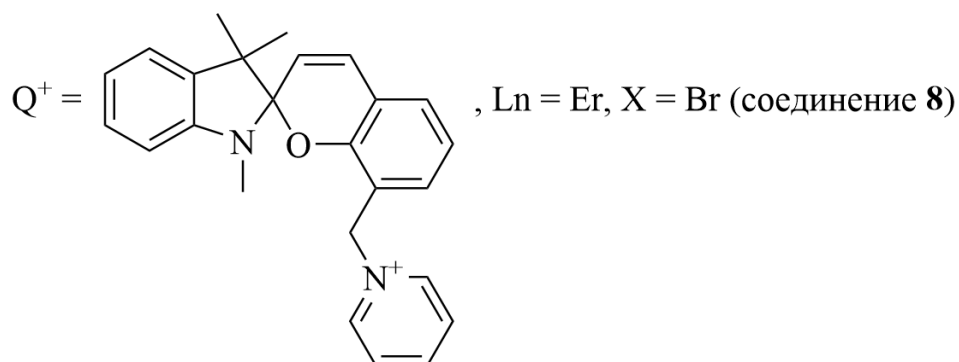
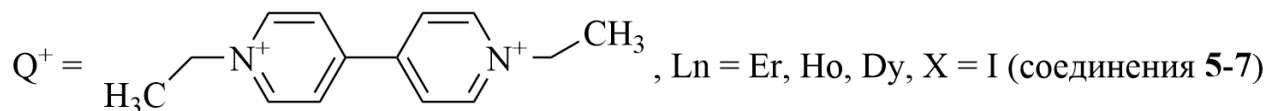
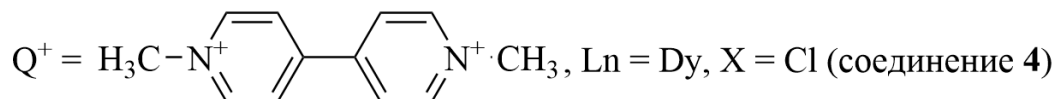
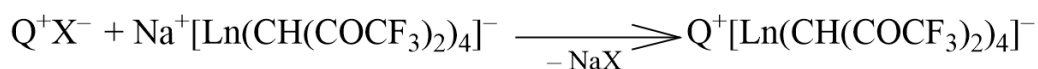


Схема 1. Схема синтеза солей **4-8** с органическими моно- и дикатионами

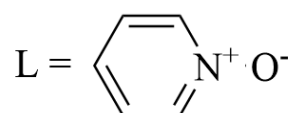
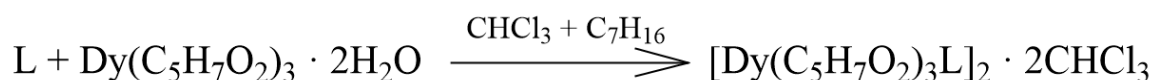


Схема 2. Схема синтеза нейтрального биядерного комплекса **10**.

3.2. Синтез полимерных композитов

Магнит/полимерный композит ацетилацетоната диспрозия (3+) с пиридин-N-оксидом получен реакцией смешения раствора комплекса **10** состава $[\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ в количестве 0,05 г в 1,5 мл хлороформа с раствором поливинилпирролидона (Sigma-Aldrich) в количестве 0,05 г в 1,5 мл в хлороформа при $T=18^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере. Фильтрат смеси продували в течение 1–2 минут током инертного газа. Раствор комплекса, фильтрованный с помощью фильтра PES 0.45μm. Затем этот раствор наносили на стационарную стеклянную подложку в объёме 40 мкл которая

затем раскручивалась на спинкоутере Ossila при скорости вращения 100 оборотов в минуту в течении 240 - 500 секунд. Нанесение слоёв повторяли многократно. Таким образом из смеси удаляли хлороформ и сушили целевой продукт на воздухе при $T=25^{\circ}\text{C}$.

3.3. ИК-спектроскопия

ИК-спектры **1-8**, **10** и полимерного композита комплекса **10** с поливинилпирролидоном (ПВП) были сняты на Фурье спектрометре Bruker ALPHA в интервале частот $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ в режиме НПВО.

ИК спектр комплекса **1** (см^{-1}): 1647 (сильн.), 1614 (ср.), 1565 (ср.), 1539 (ср.), 1499 (ср.), 1472 (ср.), 1351 (оч.сл.), 1253 (сильн.), 1216 (сильн.), 1181 (сильн.), 1142 (оч.сильн.), 1099 (оч.сильн.), 952 (оч.сл.), 805 (сильн.), 770 (сл.), 744 (ср.), 723 (оч.сл.), 663 (сильн.), 587 (сильн.), 529 (ср.), 470 (ср.).

ИК спектр комплекса **2** (см^{-1}): 1648 (сильн.), 1614 (ср.), 1565 (ср.), 1539 (ср.), 1500 (ср.), 1471 (ср.), 1352 (оч.сл.), 1254 (сильн.), 1218 (сильн.), 1181 (сильн.), 1142 (оч.сильн.), 1098 (оч.сильн.), 952 (оч.сл.), 806 (сильн.), 770 (сл.), 744 (ср.), 664 (сильн.), 587 (сильн.), 530 (ср.), 470 (ср.).

ИК спектр комплекса **3** (см^{-1}): 1646 (сильн.), 1613 (ср.), 1564 (ср.), 1538 (ср.), 1497 (ср.), 1470 (ср.), 1351 (оч.сл.), 1253 (сильн.), 1217 (сильн.), 1138 (оч.сильн.), 1096 (оч.сильн.), 951 (оч.сл.), 805 (сильн.), 770 (сл.), 744 (ср.), 664 (сильн.), 585 (сильн.), 529 (ср.), 469 (ср.).

ИК спектр комплекса **4** (см^{-1}): 2927 (оч.сл.), 1674 (сильн.), 1646 (сильн.), 1611 (сл.), 1560 (сильн.), 1536 (сильн.), 1503 (сильн.), 1401 (оч.сл.), 1349 (оч.сл.), 1334 (оч.сл.), 1255 (сильн.), 1201 (сильн.), 1131 (оч.сильн.), 1098 (оч.сильн.), 951 (оч.сл.), 899 (оч.сл.), 835 (ср.), 801 (сильн.), 769 (сл.), 741 (ср.), 725 (ср.), 661 (сильн.), 586 (сильн.), 527 (ср.), 519 (ср.), 467 (ср.), 439 (сл.), 408 (сл.).

ИК спектр комплекса **5** (см^{-1}): 3375 (ср.), 1648 (сильн.), 1560 (сл.), 1534 (ср.), 1505 (сл.), 1445 (оч.сл.), 1350 (оч.сл.), 1252 (ср.), 1201 (сл.), 1135 (оч.сл.), 1096 (сл.), 950 (оч.сл.), 841 (ср.), 799 (сильн.), 766 (ср.), 741 (ср.), 660 (оч.сил.), 585 (оч.сил.), 527 (сильн.), 468 (сильн.).

ИК спектр комплекса **6** (см^{-1}): 3375 (ср.), 1648 (сильн.), 1560 (сл.), 1534 (ср.), 1505 (сл.), 1445 (сл.), 1350 (оч.сл.), 1252 (ср.), 1201 (сильн.), 1135 (оч.сил.), 1096 (сильн.), 950 (сл.), 841 (ср.), 799 (сильн.), 766 (ср.), 741 (сильн.), 660 (оч.сил.), 585 (оч.сил.), 527 (сильн.), 468 (сильн.).

ИК спектр комплекса **7** (см^{-1}): 1649 (сильн.), 1606 (сл.), 1562 (сл.), 1535 (ср.), 1502 (ср.), 1467 (сл.), 1442 (сл.), 1350 (оч.сл.), 1252 (ср.), 1196 (сильн.), 1130 (оч.сил.), 1094 (сильн.), 970 (ср.), 950 (ср.), 840 (ср.), 800 (сильн.), 764 (ср.), 741 (сильн.), 724 (сильн.), 661 (оч.сил.), 585 (оч.сил.), 526 (сильн.), 468 (сильн.), 431 (оч.сл.).

ИК спектр комплекса **8** (см^{-1}): 1650 (сл.), 1601 (сильн.), 1556 (ср.), 1529 (ср.), 1483 (ср.), 1440 (сильн.), 1417 (сильн.), 1350 (сильн.), 1251 (сл.), 1195 (сл.), 1133 (сл.), 1097 (сл.), 1021 (сильн.), 974 (сильн.), 950 (сильн.), 928 (сильн.), 862 (сильн.), 796 (сл.), 752 (ср.), 741 (ср.), 681 (сильн.), 660 (сл.), 585 (сл.), 559 (сильн.), 528 (сильн.), 467 (сильн.).

ИК спектр комплекса **10** (см^{-1}): 3117 (оч. сл.), 3073 (оч. сл.), 2984 (сл.), 2922 (оч. сл.), 1596 (сильн.), 1546 (сл.), 1513 (оч. сильн.), 1469 (сильн.), 1416 (сильн.), 1358 (сильн.), 1259 (ср.), 1219 (ср.), 1191 (сл.), 1179 (сл.), 1150 (сл.), 1073 (оч. сл.), 1014 (ср.), 918 (ср.), 836 (сл.), 776 (ср.), 763 (ср.), 743 (оч. сильн.), 673 (ср.), 654 (сильн.), 554 (сл.), 528 (ср.), 499 (сл.), 468 (сл.).

3.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгенодифракционный эксперимент для соединений **1-10** проводили на CCD дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO [183]. Кристаллы были исследованы при температуре 100К. Структура 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 выявлены из разносных синтезов и уточнены в схеме наездника.

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные для комплексов **4-8, 10** представлены в таблице 2, соответственно, представлены выборочные длины связей и валентные углы в комплексах в таблицах A1-A9 Приложения А.

Таблица 2 – структурные данные комплексов 4-8, 10.

№ комплекса	4	5	6	7	8	10
M , г моль ⁻¹	2195.77	2205.29	2200.63	1013.72	1364.96	1348.56
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(1)	100.00(10)	100.00(10) K
Длина волны, Å	0.71073	0.7527	0.71073	0.71073	0.71073	0.7107 Å
Сингония	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Пр. группа	$P 2_1/c$	$C 2/c$	$P 2_1 2_1 2_1$	$I a$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Элементарн. ячейка, Å, град.	$a = 17.9178(2)$ $\alpha = 90$ $b = 22.7973(2)$ $\beta = 90.49(1)$ $b = 17.5410(2)$ $\gamma = 90$	$a = 35.917(7)$ $\alpha = 90$ $b = 21.740(4)$ $\beta = 97.41(3)$ $b = 18.410(4)$ $\gamma = 90$	$a = 17.8976(2)$ $\alpha = 90$ $b = 17.9669(2)$ $\beta = 90$ $b = 22.5617(2)$ $\gamma = 90$	$a = 14.1825(2)$ $\alpha = 90$ $b = 12.1473(2)$ $\beta = 95.1021(14)$ $b = 17.7658(3)$ $\gamma = 90$	$a = 20.2302(3)$ $\alpha = 90$ $b = 14.8261(2)$ $\beta = 94.2790(10)$ $b = 33.9696(5)$ $\gamma = 90$	$a = 10.3832(4)$ $\alpha = 90$ $b = 18.1959(10)$ $\beta = 97.41(3)$ $b = 13.7949(4)$ $\gamma = 90$
V , Å ³	7164.84(14)	14255(5)	7255.04(13)	3048.53(9)	10160.3(3)	2603.63(19)
Z	4	8	4	4	8	4
Рассчит. плотность, г/см ³	2.036	2.055	2.015	2.209	1.785	1.720
Коэфф. поглощения, мм ⁻¹	2.259	2.922	2.352	2.656	1.795	3.217
$F(000)$	4224	8480	4232	1924	5352	1332
Размер кристалла, мм	0.40 x 0.30 x 0.05	0.10 x 0.07 x 0.07	0.30 x 0.25 x 0.15	0.20 x 0.15 x 0.10	0.25 x 0.15 x 0.10	0.10 x 0.05 x 0.02
Область скан. по θ , град	2.892 to 26.830	1.162 to 30.991	2.899 to 31.023	3.099 to 37.677	2.927 - 29.563	2.956 to 26.069
Интервал индексов	-22 $\leq h \leq$ 22 -28 $\leq k \leq$ 28 -15 $\leq l \leq$ 22	-49 $\leq h \leq$ 47 -29 $\leq k \leq$ 29 -25 $\leq l \leq$ 24	-25 $\leq h \leq$ 25 -25 $\leq k \leq$ 25 -31 $\leq l \leq$ 31	-22 $\leq h \leq$ 24 -20 $\leq k \leq$ 20 -29 $\leq l \leq$ 29	-27 $\leq h \leq$ 25 -14 $\leq k \leq$ 20 -42 $\leq l \leq$ 45	-12 $\leq h \leq$ 12, - 15 $\leq k \leq$ 22, - 17 $\leq l \leq$ 9
Собранные отражения / уникальные	34338/15351 [$R(int)$]=0.0342]	107956 / 19077 [$R(int)$ = 0.0578]	72792 / 20085 [$R(int)$ = 0.0406]	15460 / 10559 [$R(int)$ = 0.0216]	54267 / 23647 [$R(int)$ = 0.0254]	10218 / 5131 [$R(int)$ = 0.0742]
Диапазон съёмки θ , град., %	25.242, 99.8	26.848, 99.9	25.242, 99.8	25.242, 99.9	25.242, 99.8	25.242, 99.8
Способ уточнения	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Независ. отражения / ограничения / параметры	15351 / 48 / 1099	19077 / 0 / 1102	20085 / 42 / 1128	10559 / 98 / 488	23647 / 18 / 1459	5131 / 12 / 298
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0450$, $wR2 = 0.1000$	$R1 = 0.0452$, $wR2 = 0.1164$	$R1 = 0.0361$, $wR2 = 0.0787$	$R1 = 0.0281$, $wR2 = 0.0591$	$R1 = 0.0478$, $wR2 = 0.1144$	$R1 = 0.0503$, $wR2 = 0.0734$
R (полные данные)	$R1 = 0.0584$, $wR2 = 0.1055$	$R1 = 0.0595$, $wR2 = 0.1263$	$R1 = 0.0456$, $wR2 = 0.0831$	$R1 = 0.0339$, $wR2 = 0.0630$	$R1 = 0.0640$, $wR2 = 0.1258$	$R1 = 0.1010$, $wR2 = 0.0921$
Коэфф. экстинкции	n/a	0.00034(2)	0.783(8)	n/a	n/a	n/a
Остат. плотн. (ρ_{max}/ρ_{min}), е Å ⁻³	3.380 / -1.465	1.601 / -2.185	1.627 / -1.048	1.865 / -1.739	2.078 / -1.203	1.604 / -1.334

3.5. Магнитные свойства

Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ поликристаллов комплексов 1-10 были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK. Перед измерениями порошкообразные образцы смачивались маслом Fomblin YR 1800 для избегания эффектов магнитного текстурирования и помещались в полиэтиленовый пакет. Зависимости $M(T)$ измерены в

диапазоне температур $T = 2 - 300$ К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5$ кОе. Магнитный момент образцов был скорректирован с учетом диамагнитного вклада масла и держателя образцов. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость χ по формуле $\chi = M/(H\nu)$, здесь ν – количества вещества, значение которой, в свою очередь, было скорректировано с учетом диамагнитной составляющей восприимчивости по правилу Паскаля.

3.6. Свойства полимерных композитов

ИК-спектры полимерного композита (см^{-1}): 1650 (оч.сил.), 1422 (оч.сил.), 547 (оч.сил.), 1461 (оч.сил.), 530 (оч.сил.), 466 (оч.сил.), 649 (оч.сил.), 1438 (оч.сил.), 1288 (оч.сил.), 676 (оч.сил.), 1518 (сильн.), 1222 (сильн.), 775 (сильн.), 733 (ср.), 1607 (ср.), 834 (ср.), 1496 (ср.), 1173 (ср.), 1016 (ср.), 1319 (ср.), 3389 (ср.), 920 (мал.), 1073 (мал.), 895 (мал.), 2955 (мал.), 3118 (мал.), 2921 (оч.мал.).

Исследование однородности распределения SMM в полимерной матрице (поливинилпирролидон (PVP)) 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 (2x2 мкм) с разрешением 200x200 пикселей было выполнено на полосах 1651 см^{-1} – соответствующей PVP матрице и 1013 см^{-1} – соответствующей SMM.

Были проведены также исследования полимер/композитного образца методом рентгеноструктурного анализа в малых углах дифракции. Эксперименты проводились на дифрактометре Xepocs (Франция), с источником GeniX3D ($\lambda = 1,54$ Å), с размером пучка на образце в 300×300 мкм. Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Pilatus300k, расположенного на расстоянии 2.2 м от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, где θ – угол Брегга) калибровали, используя несколько

дифракционных порядков AgBe. Анализ одномерных дифрактограмм, полученных интегрированием двумерных картин дифракции, проводили с помощью пакета программ, созданных авторами статьи в среде Igor Pro (Wavemetrics Inc.). Для получения информации о распределении и размере частиц наполнителя из дифрактограммы композита вычитали дифрактограмму ненаполненной полимерной матрицы после нормировки интенсивности на поглощение прямого пучка.

Глава 4. Результаты и обсуждение

4.1. Рентгеноструктурный анализ

Структура комплекса **1** была ранее описана в [182]. Структуры синтезированных исходных комплексов **2**, **3** изоструктурны соединению **1** (рис. Б1, Б2 Приложения Б).

Соединение **4** кристаллизуется в ромбической системе, кристаллическая структура расшифрована и уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $Pca2_1$. На рисунке 33 представлена молекулярная структура комплекса. Независимая часть кристаллической структуры включает два аниона $[Dy(hfac)_4]^-$ и двузарядный катион 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний.

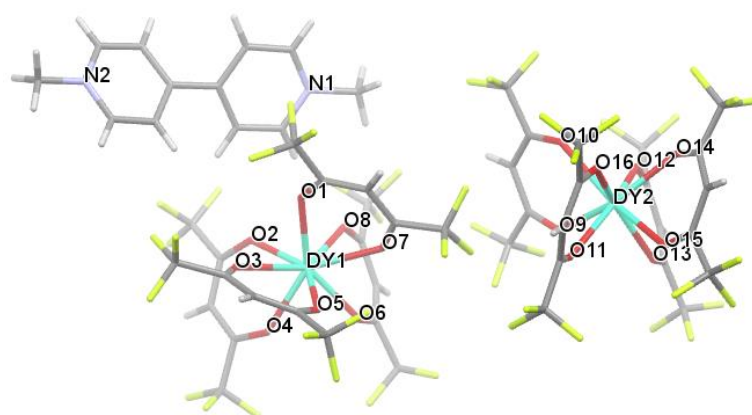


Рисунок 33. Молекулярная структура комплекса **4**. Атомы углерода, фтора и водорода не обозначены.

Анионы представляют собой моноядерные комплексы. Каждый ион Dy формирует восьмикоординационную структуру, в которой атомы металла координируют по четыре hfac лиганда. Координирующие атомы кислорода располагаются в вершинах сильно искаженной квадратной антипризмы (рис. 34). В таблице A1 Приложения А представлены основные межатомные расстояния и углы комплексных анионов **4**. Сравнение представленных данных показало, что в комплексе образованном Dy(1) длины связей Dy-

O лежат в интервале 2.318(4) - 2.403(4)Å, а в комплексе Dy(2) в 2.330(3) - 2.379(3)Å. Различие так же наблюдается и в валентных углах. Следует отметить, что атомы кислорода, участвующие в образовании самых длинных и самых коротких Dy-O длин связей, принадлежат к одним и тем же лигандам одной пирамиды. Так пары атомов O(3) O(5) и O(1) O(7) принадлежат к одному лиганду, и каждая пара участвуют в образовании самой длинной и наиболее короткой Dy-O связи. Разница длин связей составляет около 0.09 Å. Остальные длины связей в комплексах различаются заметно меньше. На качественном уровне можно предположить, что с большой долей вероятности заряды в лигандах локализованы на атомах O(5) и O(1). Антипризмы отличаются также разворотами пирамид друг относительно друга. Так в антипризме Dy1 разворот составляет около 45°, в антипризме Dy2 около 31°. Эти данные указывают на то, что вторая антипризма является более искаженной. Кристаллическая структура стабилизируется за счет ионных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В таблице A2 представлены межмолекулярные контакты в структуре 4.

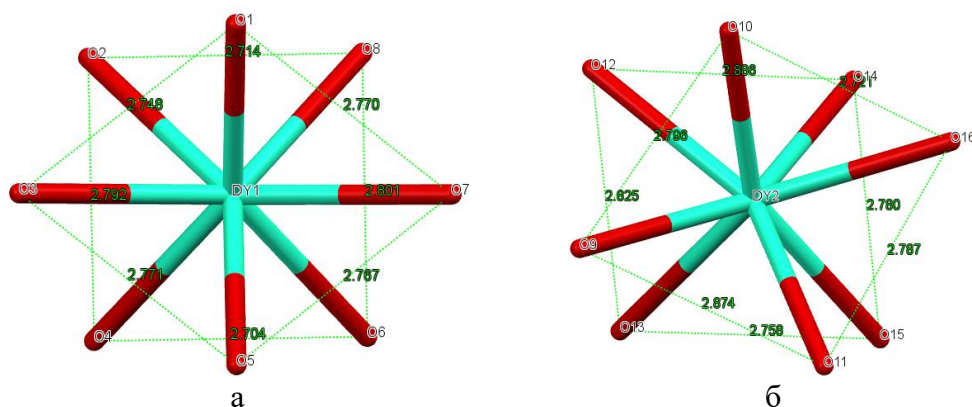


Рисунок 34. Координационное окружение ионов Dy1(a) и Dy2(б). Штриховыми линиями соединены атомы в основании пирамид. Значения расстояний в Å.

Анализ кристаллической структуры 4 показал, что в ней можно формально выделить слои, параллельные плоскости элементарной ячейки (*ab*). На одну ячейку приходится два слоя. На рисунке 35 показан фрагмент слоя, штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты, возникающие между атомами кислорода и атомами углерода катиона, при этом для Dy(2)O₈ подобные контакты примерно на 0.18Å больше, чем. для полиэдра Dy(1)O₈. Атомы кислорода антипризмы Dy(1)O₈ имеют короткие контакты с атомами углерода катиона. Причем в контактах участвуют атомы кислорода, принадлежащие разным пирамидам антипризмы. Что касается антипризмы Dy(2)O₈, то ее

атомы кислорода, участвующие в контактах с атомами углерода, принадлежат одной пирамиде. Как видно из рисунка 35, выбранный слой представляет из себя бесконечную сетку, образованную DyO_8 полиэдрами и катионами. Следует отметить, что в этой сетке расстояния между ближайшими заряженными центрами $\text{N}(2)^+ \dots \text{Dy}(2)^{3+}$ и $\text{N}(1)^+ \dots \text{Dy}(1)^{3+}$ так же различаются. Так расстояния $\text{N}(2)^+ \dots \text{Dy}(2)^{3+} \dots \text{N}(2)^+$ в цепочке составляют 5.221 и 5.317 Å, а в $\text{N}(1)^+ \dots \text{Dy}(1)^{3+} \dots \text{N}(1)^+$ 5.214 и 4.954 Å.

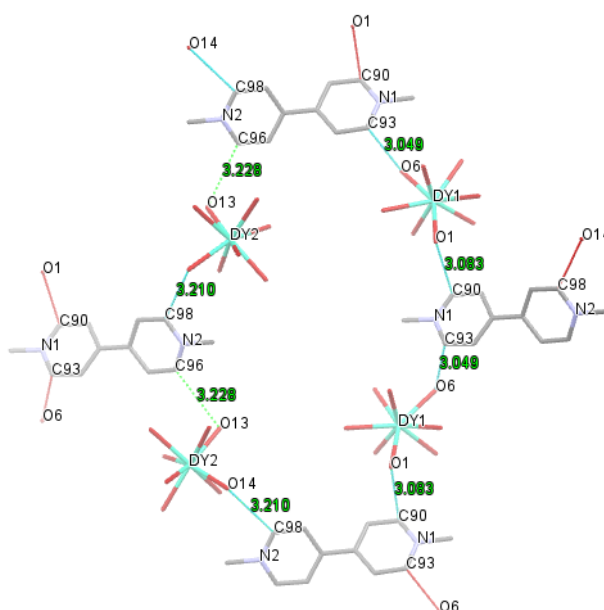


Рисунок 35. Фрагмент кристаллической структуры **4**. Проекция на плоскость (*ab*) вдоль оси *c*. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты. Обозначены значения контактов.

Учитывая выявленные заметные искажения в координационных полиэдрах **4**, был проведен анализ с помощью программы Shape [184, 185], согласно которому 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 (Таблица 3). На рисунке 36 представлен внешний вид полиэдров. Следует заметить, что аналогичная калиевая соль, в которой кислородное окружение атома Dy представляет собой искаженную квадратную антипризму с псевдо D_{4d} симметрией, демонстрировала отчетливую индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности [104].

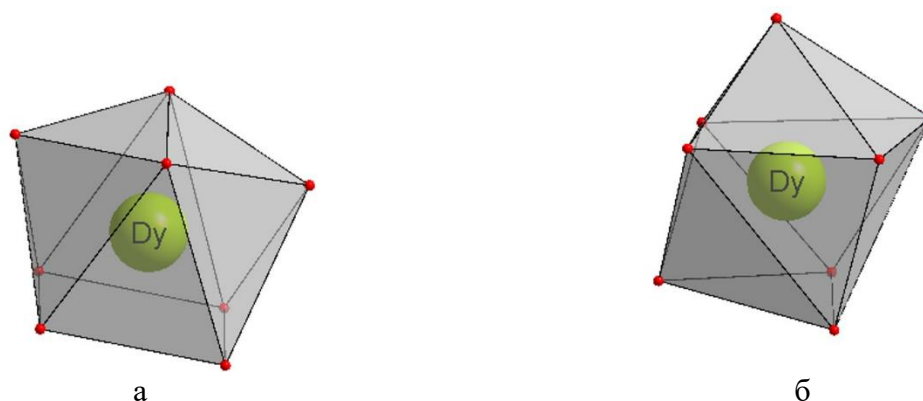


Рисунок 36. Координационные полиэдры Dy1 (а) и Dy2 (б) в соединении 4.

Таблица 3 – Анализ формы различных ионов Dy в комплексе 4.

Структура [DyO ₈]	ОП-8	НПΥ-8	НБПΥ-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8
Dy1	32.933	23.672	15.916	10.502	1.508	1.623	14.797
Dy2	31.938	23.487	13.182	5.960	2.264	0.295	15.938

Структура [DyO ₈]	JETBPY-8	JBTP-8	BTPr-8	JSD-8	TT-8	JETBPY-8
Dy1	29.733	1.639	1.206	4.032	11.199	26.001
Dy2	28.519	3.344	2.784	3.698	6.741	25.015

ОП-8 – октагон (D_{8h}), **НПΥ-8** – гептагональная пирамида (C_{7v}), **НБПΥ-8** – гексагональная бипирамида (D_{6h}), **CU-8** – куб (O_h), **SAPR-8** – квадратная антипризма (D_{4d}), **TDD-8** – треугольный додекаэдр (D_{2d}), **JGBF-8** – Johnson-Gyrobifastigium (J26) (D_{2d}), **JETBPY-8** – Johnson-удлиненная треугольная бипирамида (J14) (D_{3h}), **JBTP-8** – Johnson-двухшапочная треугольная призма (J50) (C_{2v}), **BTPr-8** – двухшапочная треугольная призма (C_{2v}), **JSD-8** – спиб-дисфеноид (J84) (D_{2d}), **TT-8** – трехосный тетраэдр (T_d), **ETBPY-8** – удлиненная треугольная бипирамида (D_{3h}).

Соединение 5 кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Независимая часть суммарно содержит два аниона $[Er^{3+}(hfac)_4]^-$ и один катион $[(C_{14}H_{18}N_2)]^{2+}$. Атом Er1 находится в общей позиции. Атомы Er2 и Er3 находятся в частных позициях на осях второго порядка с кратностью позиции соответствующих анионов $[Er2(hfac)_4]^-$ и $[Er3(hfac)_4]^- \frac{1}{2}$. Общий вид трех комплексных анионов и одного катиона представлен на рисунке 37.

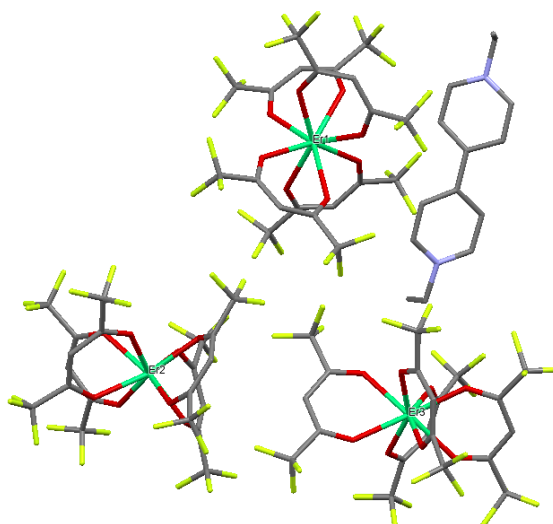


Рисунок 37. Общий вид трех комплексных анионов $[\text{Er}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ и одного катиона $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2)^{2+}$ (без атомов водорода для ясности).

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 **6** представлен на рисунке 38.

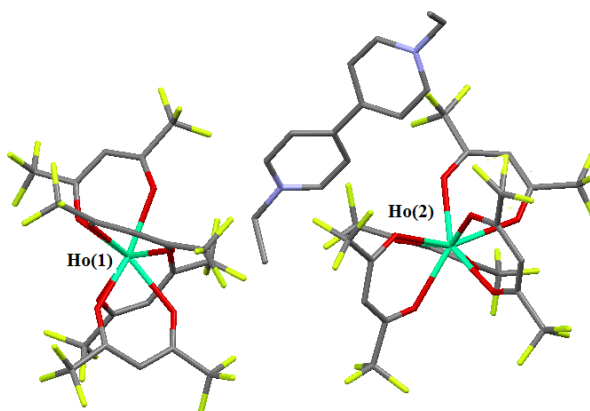


Рисунок 38. Независимая часть кристаллической структуры **6** (без атомов водорода для ясности)

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 восьмикоординированы атомами кислорода hfac -лиганда и имеют геометрию искаженной квадратной антипризмы (псевдо- D_{4d}) для всех металлов по данным анализа Shape [184, 185] (табл. 4).

Оба аниона $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$) в соединениях 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 [184, 185] (табл. 5).

Таблица 4 – Анализ геометрии полиэдров комплексных ионов Er, Ho и Dy в 1-3.

Структура [LnO ₈]	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8
Er1	23.585	13.980	18.591	15.082	9.597	10.435	20.461
Ho1	29.030	23.389	16.195	8.980	0.574	1.014	15.917
Dy1	29.223	23.433	15.953	9.006	0.689	0.891	15.621

Структура [LnO ₈]	JETBPY-8	JBTP-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
Er1	25.409	10.818	11.492	11.940	14.994	26.130
Ho1	28.036	2.371	1.792	3.595	9.821	23.834
Dy1	28.071	2.293	1.714	3.431	9.829	23.934

Таблица 5 – Анализ геометрии полиэдров комплексных ионов Er(3+), Ho(3+) и Dy(3+) в 5-7.

Структура [LnO ₈]	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8
Er1	30.899	23.764	15.461	9.670	0.709	1.558	14.237
Er2	29.394	22.416	14.761	8.363	0.935	1.050	15.376
Er3	30.180	23.166	13.594	6.796	0.670	2.112	14.858
Ho1	29.995	23.714	14.763	7.380	0.919	0.739	16.042
Ho2	31.641	22.840	15.269	10.642	1.199	1.242	13.326
Dy1	32.263	24.636	13.527	6.610	2.579	0.214	15.853
Dy2	31.905	23.396	15.947	10.464	1.089	1.080	13.579

Структура [LnO ₈]	JETBPY-8	JBTP-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
Er1	29.184	2.140	1.702	3.691	10.473	24.828
Er2	27.328	2.801	2.190	3.969	9.215	22.265
Er3	29.340	3.317	2.743	5.660	7.684	23.829
Ho1	28.985	2.598	2.029	3.680	8.190	24.079
Ho2	29.435	1.768	1.323	3.236	11.445	25.307
Dy1	28.633	3.264	2.735	3.155	7.407	24.060
Dy2	28.929	2.113	1.725	3.246	11.102	24.649

OP-8 – октагон (D_{8h}), **HPY-8** – гептагональная пирамида (C_{7v}), **HBPY-8** – гексагональная бипирамида (D_{6h}), **CU-8** – куб (O_h), **SAPR-8** – квадратная антипризма (D_{4d}), **TDD-8** – треугольный додекаэдр (D_{2d}), **JGBF-8** – Johnson-Gyrobifastigium (J26) (D_{2d}), **JETBPY-8** – Johnson-удлиненная треугольная бипирамида (J14) (D_{3h}), **JBTP-8** – Johnson-двухшапочная тригональная призма (J50) (C_{2v}), **BTPR-8** – двухшапочная тригональная призма (C_{2v}), **JSD-8** – snub-дисфеноид (J84) (D_{2d}), **TT-8** – трехосный тетраэдр (T_d), **ETBPY-8** – удлиненная тригональная бипирамида (D_{3h}).

Из сравнительного SHAPE анализа данных таблиц 4 и 5 следует, что полиэдры, образованные анионом эрбия, 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.

Ближайшее координационное окружение ионов Ln (3+) (Ln = Er, Ho, Dy) в 5-7 показано на рисунках 39а-в, соответственно. Геометрия расположения атомов кислорода вокруг ионов металлов несколько отличается друг от друга.

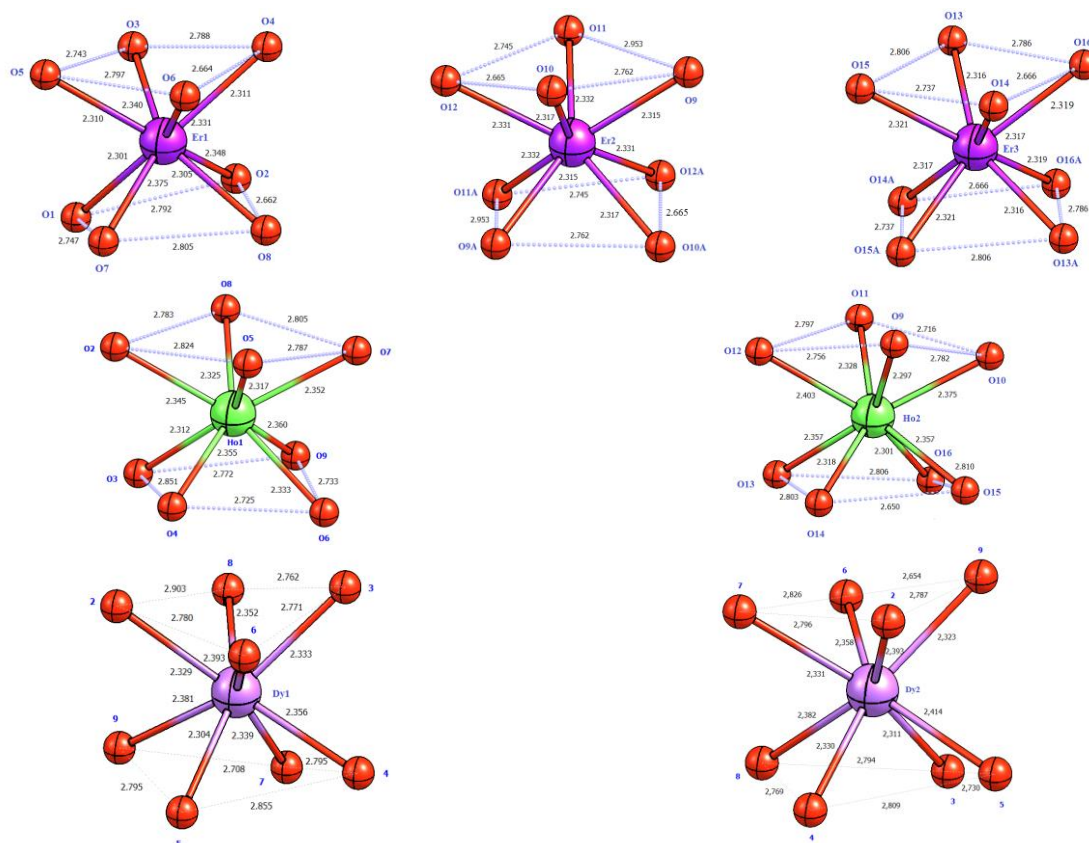


Рисунок 39. Координационное окружение ионов Ln (3+). Пунктирные линии соединяют атомы кислорода в основаниях квадратных антипризм. Указаны длины связей Ln–O, Å.

Средние длины связей Ln–O для всех неэквивалентных по симметрии комплексов Er имеют близкие значения и равны 2.328(3), 2.324(3) и 2.318(3) Å для Er1, Er2 и Er3, 2.337(4), 2.342(3) Å для Ho1, Ho2 и 2.348(4), 2.355(3) Å для Dy1 и Dy2 соответственно. Углы O–Me–O также лежат в близких диапазонах 69.7(1)–148.3(1), 70.0(1)–148.9(8) и 70.2(1)–153.4(2)° (Er1, Er2, Er3), 71.1(2)–150.8(2), и 69.1(2)–149.4(2)° (Ho1, Ho2), 71.8(2)–151.3(2) и 72.0(1)–148.4(1)° (Dy1, Dy2) соответственно.

Несмотря на значительный разброс значений длин связей в лигандах, среднее расстояние между четырьмя соседними атомами кислорода в базисных плоскостях SAP d_{in} составляет 2.750, 2.781 и 2.749 Å (для Er1, Er2 и Er3), 2.765 Å (для Ho2), а межплоскостные расстояния (d_{pp}) между верхней и нижней плоскостями составляют 2.574, 2.491 и 2.527 Å (для Er1, Er2 и Er3) и 2.608 Å для Ho2, соответственно. Базисные плоскости SAP почти параллельны, с небольшим углом отклонения в диапазоне 1.1–5.1° (для Er), 2.6° (для Ho2). Соотношение d_{in}/d_{pp} указывает на осевое сжатие SAP относительно ионов Er (3+) и Ho2 (3+). Верхнее и нижнее основания SAP скручены относительно друг друга на углы 32.4, 36.8 и 36.9° (для Er1, Er2 и Er3), и 47.0° (для Ho2). Величины этих углов сильно отличаются от идеального значения для идеальной симметрии D_{4d} ($\varphi = 45^\circ$) в комплексах эрбия.

Анализ кристаллических структур 5-7 показал, что в них можно формально выделить слои, параллельные плоскости элементарной ячейки (ac) в 5 и (bc) в 6 и 7. На одну ячейку приходится два слоя. В качестве примера на рисунке 40 представлена проекция кристаллической структуры 5 на плоскость элементарной ячейки (ac). Вдоль оси элементарной ячейки b в 5 и оси a в 6 и 7 анионы и катионы располагаются в виде стопок. В этих стопках независимые анионы чередуются.

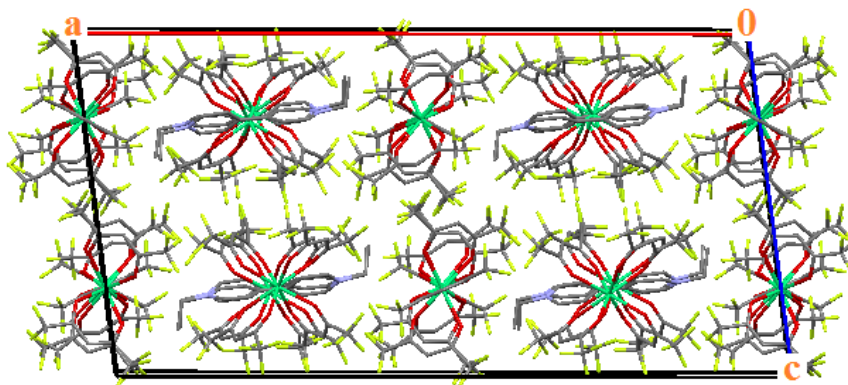


Рисунок 40. Проекция кристаллической структуры 5 на плоскость элементарной ячейки (ac).

В кристаллических структурах 5-7 анионы и катионы связаны за счет межмолекулярных взаимодействий C–H...O и C–H...F, а кристаллические упаковки стабилизируются электростатическими силами и контактами Ван-дер-Ваальса. Контакты F...F и C...F лежат в диапазонах 2.77–2.93 и 3.06–3.16 Å (5), 2.65–2.92 и 2.87–3.17 Å (6) и 2.75–2.94 и 3.05–3.17 Å (7), соответственно (табл. А3-А6). Наиболее короткое расстояние Ln...Ln составляет 8.77 Å для 7 (Dy...Dy), что значительно меньше расстояния Er...Er в 5 (9.46 Å), Ho...Ho в 6 (9.17 Å) и Er...Er в 1 [182] (9.67 Å).

Исследованная структура соединения **5** отличается от ранее изученных [104, 105, 182] природой катиона. В [104, 105, 182] катионы были представлены небольшими однозарядными катионами K^+ , Cs^+ [104], Na^+ [182], и NMe_4^+ [105], а в настоящем исследовании – более объемным двухзарядным катионом - 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридином. Анион в **5** и в [104] одинаковый - $[Er^{3+}(hfac)_4]^-$. Как отмечалось выше, строение координационного узла эрбия зависит от природы катиона. Так, в случае калиевой соли реализуется комплекс с искаженной квадратной антипризмой, как и в нашем исследовании, а в случае цезиевой соли образуются комплексы с искаженным додекаэдром. Соединения **6** и **7** также, как и **5**, содержат двухзарядный катион 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний, но комплексный анион отличается природой комплексообразователя – вместо Er присутствует Ho в **5** и Dy - в **7**. Очевидно, незначительное увеличение радиуса Ho и Dy приводит к реализации в кристаллической структуре **6** двух типов полиэдров: как с искаженной квадратной антипризмой, так и с геометрией додекаэдра, а в **7** реализуются комплексы с геометрией додекаэдра. В таблице 6 представлены основные характеристики комплексов **1-3** [104, 105, 182] и **5 – 7**.

Таблица 6 – Основные характеристики комплексов **5-7** и комплексов сравнения (**1-3**).

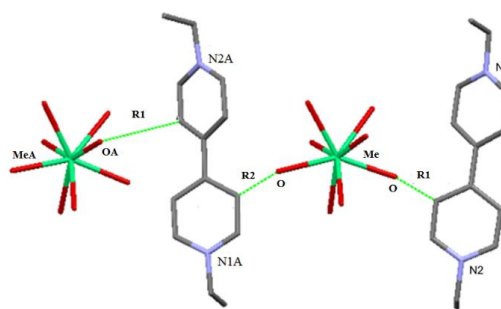
Комплекс	Катион	Расстояние Ln...Ln, Å	Длины связей, Å	Полиэдр	Характер Упаковки	Ref.
1	Na^+	Er...Er 7.43	Er-O 2,274(3)–2,379(3)	квадратная антипризма	Одномерный цепочечный полимер	[182]
-	K^+	Er...Er 7.94	Er-O 2.287(8)–2.377(6)	квадратная антипризма	Одномерный цепочечный полимер	[104]
-	Cs^+	Er...Er 8.52	2.306(4)-2.356(3)	додекаэдр	Одномерный цепочечный полимер	[104]
-	NMe_4^+	Er...Er 9.67	Er-O 2.320(3)-2.322(3)	квадратная антипризма	Слоистая	[105]
5	$(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$	Er...Er 9.46	Er-O 2,301(3)-2,375(3) 2,315(3)-2,332(3) 2,315(3)-2,321(3)	квадратная антипризма	Слоистая	настоящая работа
6	$(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$	Ho...Ho 9.17	Ho-O 2,312(4)-2,360(4) 2,297(4)-2,403(4)	квадратная антипризма + додекаэдр	Слоистая	настоящая работа
7	$(C_{14}H_{18}N_2)^{2+}$	Dy...Dy 8.77	Dy-O 2,304(4)-2,393(4) 2,311(3)-2,414(4)	додекаэдр	Слоистая	настоящая работа

Различие в характере упаковки очевидно связано с размерами катионов. Так небольшие размеры катионов металлов позволяют им образовывать контакты с атомами

кислорода hfac, в результате чего они встраиваются в полимерную цепь, в которой атомы лантаноидов и щелочных металлов поочередно связаны лигандами hfac. Более объемный катион, даже такой как $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, не может напрямую образовывать коротких контактов с hfac и встраиваться в цепочку, что приводит к совсем иному типу кристаллической упаковки 5 - 7 и [105].

В [104] было показано, что в комплексах с искаженной антипризмой, в отличие от комплексов с геометрией искаженного додекаэдра, наблюдается отчетливая индуцированная полем медленная релаксация намагниченности. Энергетический барьер для соединения $\text{K}^+[\text{Er}^{3+}(\text{hfac})_4]^-$ [104] составляет 20,21 К.

Анализ межмолекулярных контактов с участием дикатиона в структурах 5-7 (рис. 41) показал, что атомы кислорода, образующие координационную сферу ионов Er1, Ho2 и Dy2 имеют контакты с атомами углерода катиона (минимальные контакты равны 3.145 Å, 3.067 и 3.015 Å соответственно), тогда как для аналогичных атомов кислорода, образующих координационные сферы Er2, Er3, Ho1, Dy1 подобные контакты значительно больше.



$\text{Ln} = \text{Er1}: \text{R1}=3.146, \text{R2}=3.145$

$\text{Ln} = \text{Ho2}: \text{R1}=3.124, \text{R2}=3.067$

$\text{Ln} = \text{Dy2}: \text{R1}=3.015, \text{R2}=3.178$

Рисунок 41. Фрагменты кристаллических структур 5 - 7. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты; обозначены значения контактов, Å.

Расстояния между ближайшими заряженными центрами дикатиона и катионами металлов значительно различаются: $\text{N1}^+ \dots \text{Er1}^{3+} \dots \text{N1A}^+$ и $\text{N2}^+ \dots \text{Er1}^{3+} \dots \text{N2A}^+$ составляют 6.638, 6.270 и 6.630, 6.307 Å, а в $\text{N2}^+ \{0.5+x, 0.5+y, z\} \dots \text{Er2}^{3+} \dots \text{N2A}^+ \{0.5-x, 0.5+y, 1.5-z\}$ и $\text{N1}^+ \dots \text{Er3}^{3+} \dots \text{N1A}^+ \{1-x, y, 1.5-z\}$ 5.554, 5.554 и 5.560, 5.560 Å в 5, $\text{N1}^+ \dots \text{Ho2}^{3+} \dots \text{N2}^+ \{1.5-x, 1-y, -0.5+z\}$ составляют 5.851 и 5.799 Å, $\text{N1}^+ \dots \text{Ho1}^{3+} \dots \text{N2}^+ \{-1-x, y, z\}$ 5.485 и 5.927 Å в 6 и $\text{N2}^+ \dots \text{Dy2}^{3+} \dots \text{N1A}^+ 5.716$ и 5.884 Å, а в $\text{N2}^+ \{1-x, 1-y, 1-z\} \dots \text{Dy1}^{3+} \dots \text{N1}^+ \{1-x, 1-y, 1-z\}$ 5.629 и 5.781 Å в 7, соответственно.

Таким образом во всех трех соединениях **5-7** атомы кислорода одного из полиэдров участвуют в межмолекулярных контактах с атомами углерода катиона, что возможно является стабилизирующим фактором данного полиэдра.

В соединении **4** вместо двухзарядного катиона 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиния был использован двухзарядный катион 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиний. В результате такой замены катиона в кристаллической структуре **4** изменился характер полиэдров DyO₈. В отличие от **7** (в котором оба полиэдра имеют геометрию треугольного додекаэдра (D_{2d})), в **4** один полиэдр имеет геометрию искаженной двунаправленной тригональной призмы (C_{2v}), а другой - треугольного додекаэдра (D_{2d}) для Dy1 и Dy2 соответственно. Сравнение длин связей Dy-O в **4** и в **7** показало, что в **4** длины связей Dy-O лежат в интервале 2.318(4) - 2.403(4) Å (для Dy1) и 2.330(3) - 2.379(3) Å (для Dy2), что превышает аналогичные величины для исследуемого в настоящей работе комплекса **7** (таблица 6). Антипризмы отличаются также разворотами пирамид друг относительно друга как в **7**, так и в **4**. В антипризме Dy1 комплекса **4** разворот составляет около 45.0° (31.1° в **7**) в антипризме Dy2 около 31.0° (44.1° в **7**). Эти данные указывают на то, что одна из антипризм в **7** и **4** является более искаженной.

Соединение **8** кристаллизуется в моноклинной системе. Кристаллическая структура уточнена в пространственной группе $P2_1/c$. Ассиметричная часть включает два катиона спиропирана в закрытой форме и два комплексных аниона Ег (3+). На рисунке 42 представлена молекулярная структура **8**.

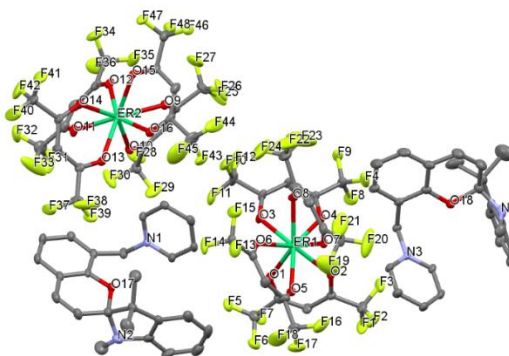


Рисунок 42. Молекулярная структура **8**. Атома представлены в виде эллипсоидов 50% вероятности. Атомы водорода не показаны, а атомы углерода не обозначены.

Ближайшее окружение атомов Ег в комплексе **8**, как и в комплексе **1** [182], составляют 8 атомов кислорода, принадлежащих четырем гексафторацетилацетонатным

лигандам $\text{CH}(\text{COCF}_3)_2$, координирующим его хелатным способом. В таблице А6 представлены выборочные длины связей и углы в комплексе **8**.

На рисунке 43 показана проекция кристаллической структуры комплекса **8** на плоскость (bc). Как видно из рисунка, анионы и катионы в **8** располагаются в шахматном порядке. Вдоль оси элементарной ячейки a анионы и катионы располагаются в виде стопок. В этих стопках независимые анионы чередуются. Следует отметить, что наиболее короткие расстояния между атомами эрбия наблюдаются именно в стопках ($9.95\text{\AA}$), все остальные расстояния превышают $12\text{\AA}$. Вдоль оси элементарной ячейки a между парами анионов наблюдаются два $\text{F}\dots\text{F}$ контакта ($\text{F24}\dots\text{F43}$ 2.872 и $\text{F11}\dots\text{F29}$ $2.932\text{\AA}$). Наибольшее количество $\text{F}\dots\text{F}$ контактов наблюдается между анионами из соседних стопок. В таблице А7 приведены их значения.

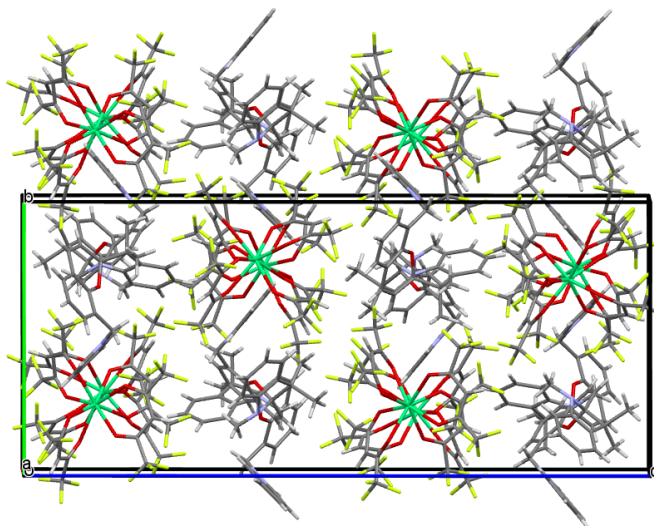


Рисунок 43. Проекция кристаллической структуры комплекса **8** на плоскость элементарной ячейки (bc).

На рисунке 44 показан фрагмент анионного слоя комплекса **8**. Как видно из рисунка, анионы в кристаллической структуре за счет $\text{F}\dots\text{F}$ контактов формируют трехмерную анионную сетку. Между спироциклическими катионами не наблюдается никаких контактов, за исключением слабых $\text{H}\dots\text{H}$ контактов в стопках. Органические катионы имеют только сокращенные контакты с атомами фтора C-F_3 групп, принадлежащих соседним анионам. В таблице А8 приведены межмолекулярные контакты между катионами и анионами.

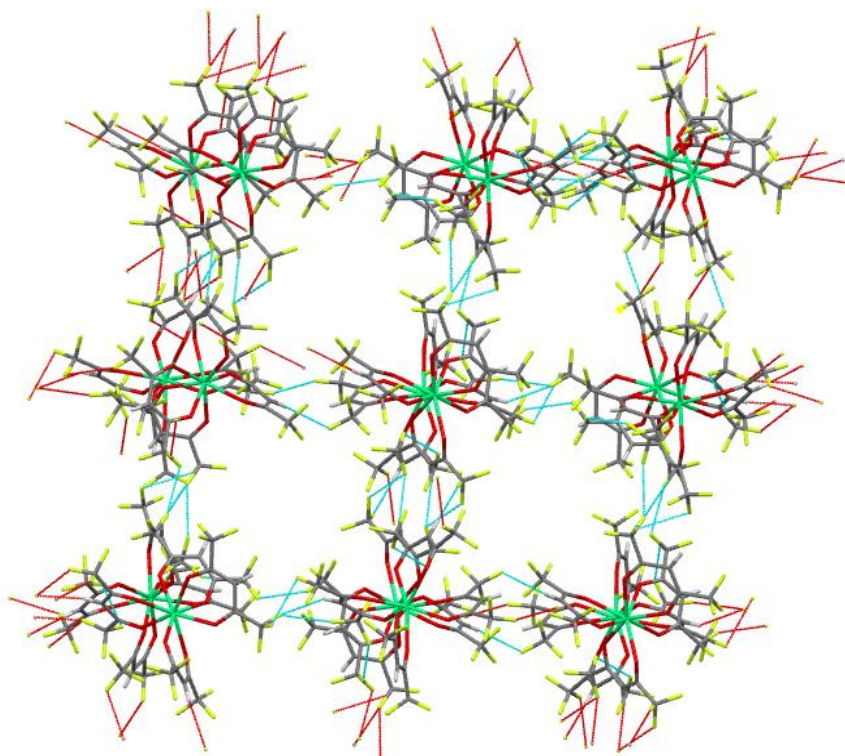


Рисунок 44. Проекция анионного слоя **8** вдоль оси *a*. Штриховыми линиями показаны F...F контакты.

Из рисунка 42 видно, что атомы фтора C-F₃ групп имеют большие эллипсоиды тепловых колебаний, что указывает на их большую лабильность. Все это, возможно, создает благоприятные условия для перехода спиропиранов из закрытой формы в открытую форму и наоборот. Кристаллическая структура **8** стабилизируется за счет ионных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

По данным, полученным из анализа по программе Shape [184,185], при переходе от натриевой соли **1** к соли со спироциклическим катионом **8** наблюдается изменение геометрии координационного полиэдра [ErO₈] от квадратной антипризмы до додекаэдра с треугольными гранями (рис. 45), что должно отразиться на магнитных свойствах этих солей. Известно, что соли (тетраakis)гексафторацетилацетонатов эрбия (3+) с калиевым [104] и (CH₃)₄N [105] катионами, в которых координационные полиэдры [ErO₈], как и в случае соли **1**, представляют собой квадратные антипризмы, демонстрируют свойства SIMs. Из сравнения основных кристаллографических характеристик и солей **1** и **8** (см. Таблицу 7) можно предположить, что комплекс **8** не будет обладать свойствами медленной магнитной релаксации.

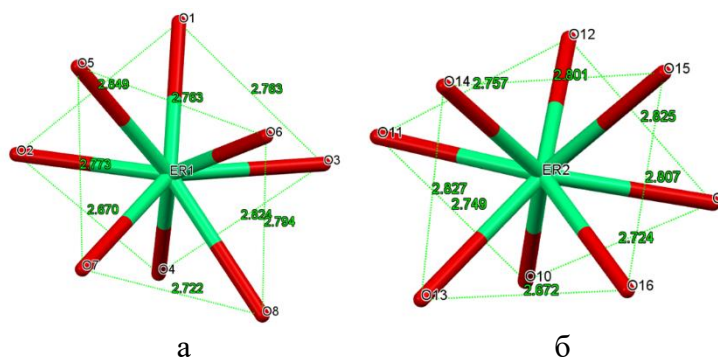


Рисунок 45. Геометрия полиэдров [Er(1)O₈] (а) и [Er(2)O₈] (б) в комплексе **8**.

Таблица 7 – Основные параметры комплексов **1** и **8** (в сравнении).

Комплекс	Катион	Ln...Ln расстояние, Å	Длина связи, Å	Полиэдр	Характер упаковки	Ссылка
1	Na ⁺	Er...Er 7.43	Er-O 2.274(3)–2.379(3)	Квадратная антипризма	Одномерный цепочечный полимер	[182]
8	(C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O) ⁺	Er...Er 9.95	Er-O 2.306(3)–2.358(3) 2.287(3)–2.363(3)	Додекаэдр	Слоистый	текущая работа

Комплекс **10** кристаллизуется в моноклинной системе, пространственная группа *P2₁/c*. Комплекс **10** является электронейтральным биядерным димером (рис. 46), в котором атомы кислорода двух молекул RuNO выступают мостиками между двумя ионами Dy. Комплекс **10** является центросимметричным, ассиметричная часть элементарной ячейки включает половину комплекса **10** – один атом Dy (3+), три ацетилацетонатных лиганда, одну молекулу RuNO и сольватную молекулу хлороформа. Межмолекулярное расстояние Dy...Dy равно 4.264 Å.

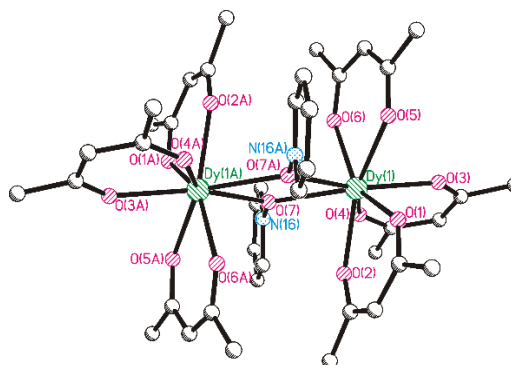


Рисунок 46. Молекулярная структура комплекса **10**. Атомы водорода не показаны для ясности, атомы углерода не обозначены.

Окружение каждого иона Dy составляют восемь атомов кислорода (рис. 47). Каждый β -дикетонат-анион содержит два донорных атома O с расстояниями Dy–O в диапазоне 2,312(4)–2,360(5) Å. Два других координационных узла иона Dy заняты двумя атомами O лигандов PyNO с расстояниями Dy–O 2,425(5) и 2,514(5) Å. Некоторые длины связей и валентные углы представлены в таблице A9.

Согласно анализу по программе Shape 2.1 [184, 185], координационный полиэдр иона Dy является треугольный додекаэдр (D_{2d} симметрия) с параметром CShM 0.492 (Таблица 8). В этом заключается существенное отличие комплекса **10** от двух ранее исследованных биядерных комплексов $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{PyNO})]_2$, обладающих схожим строением [101]. В обоих hfac-комплексах локальное координационное окружение ионов Dy представляет собой квадратную антипризму.

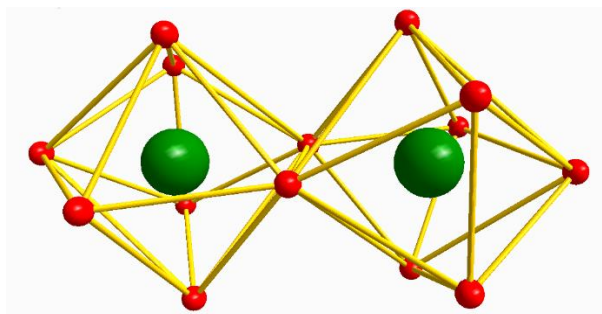


Рисунок 47. Локальное координационное окружение ионов Dy в **10**.

Таблица 8 – Локальная симметрия ионов Dy (3+) для **10** определена методом непрерывного измерения формы с помощью программного обеспечения Shape.

Структура [LnO8]	OP-8	HPY-8	HBPY-8	CU-8	SAPR-8	TDD-8	JGBF-8
Dy	32.054	24.336	16.100	9.942	2.529	0.492	13.453

Структура [LnO8]	JETBPY-8	JBTP-8	BTPR-8	JSD-8	TT-8	ETBPY-8
Dy	29.524	2.623	2.183	2.802	10.614	24.076

OP-8 – октагон (D_{8h}), **HPY-8** – гептагональная пирамида (C_{7v}), **HBPY-8** – гексагональная бипирамида (D_{6h}), **CU-8** – куб (O_h), **SAPR-8** – квадратная антипризма (D_{4d}), **TDD-8** – треугольный додекаэдр (D_{2d}), **JGBF-8** – Johnson-Gyrobifastigium (J26) (D_{2d}), **JETBPY-8** – Johnson-удлиненная треугольная бипирамида (J14) (D_{3h}), **JBTP-8** – Johnson-двухшапочная треугольная призма (J50) (C_{2v}), **BTPR-8** – двухшапочная треугольная призма (C_{2v}), **JSD-8** – snub-дисфеноид (J84) (D_{2d}), **TT-8** – трехосный тетраэдр (T_d), **ETBPY-8** – удлиненная треугольная бипирамида (D_{3h}).

На рисунке Б3 представлена кристаллическая упаковка **10**. Кратчайшее междимерное расстояние Dy...Dy равно 8.324 Å. Кристаллическая структура

стабилизируется за счет слабых ван-дер-ваальсовых связей. Все межмолекулярные контакты образуются через молекулу растворителя хлороформа. Сокращенными являются контакты атомов водорода ацетилацетонатных групп с атомом хлора C-H...Cl и атома водорода хлороформа с атомами кислорода ацетилацетонатных групп C-H...O. По всей видимости, это является причиной того, что при слабом механическом воздействии кристаллы разрушаются.

Основные результаты, изложенные в этом разделе, выполнены в соавторстве и опубликованы в работах [186-189].

4.2. Магнитометрия

4.2.1. Магнитные свойства комплекса 4

Для комплекса 4 была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5$ кЭ. На рисунке 48 показана температурная зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру χT .

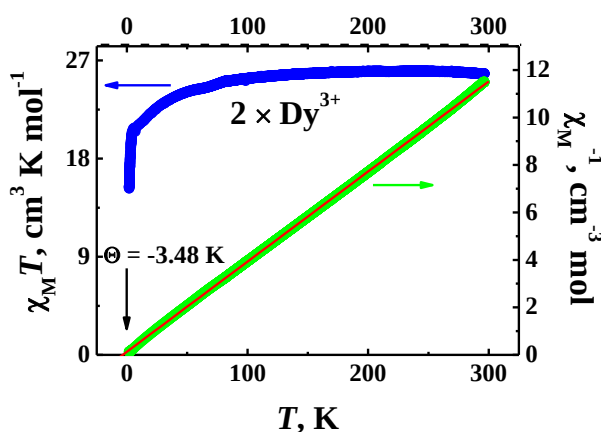


Рисунок 48. Температурные зависимости произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру χT (синие символы) и обратной молярной магнитной восприимчивости χ^{-1} . Красной линией показана экстраполяция высокотемпературной части зависимости до значения $\chi^{-1} = 0$.

При комнатной температуре величина χT составляет $26.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (рис. 48), что заметно ниже ожидаемого значения $28.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ для пары невзаимодействующих ионов Dy ($3+$). При охлаждении величина χT постепенно снижается, а затем резко падает при температурах ниже 50 К (рис. 48). Это может быть обусловлено уменьшением заселенности возбужденных подуровней. Магнитная восприимчивость в области высоких

температур (> 50 К) подчиняется закону Кюри-Вейса с $\theta = -3.48$ К и $C = 26.34$ см³ К моль⁻¹ (рис. 48).

Кривые намагниченности, измеренные при температурах 2 К, 4 К и 6 К, демонстрируют быстрый рост в слабом поле, а затем медленное увеличение до максимальных значений 9.52 $\mu_B/f.u.$, 9.48 $\mu_B/f.u.$ и 9.42 $\mu_B/f.u.$, соответственно, при $H = 50$ кЭ (рис. 49а). Эти значения ниже ожидаемого значения насыщения, равного 20 $\mu_B/f.u.$ для пары изолированных ионов Dy (3+). Не накладывающиеся друг на друга кривые $M(H/T)$ (рис. 49б) указывают на наличие магнитной анизотропии и/или влиянием температуры на заселение подуровней.

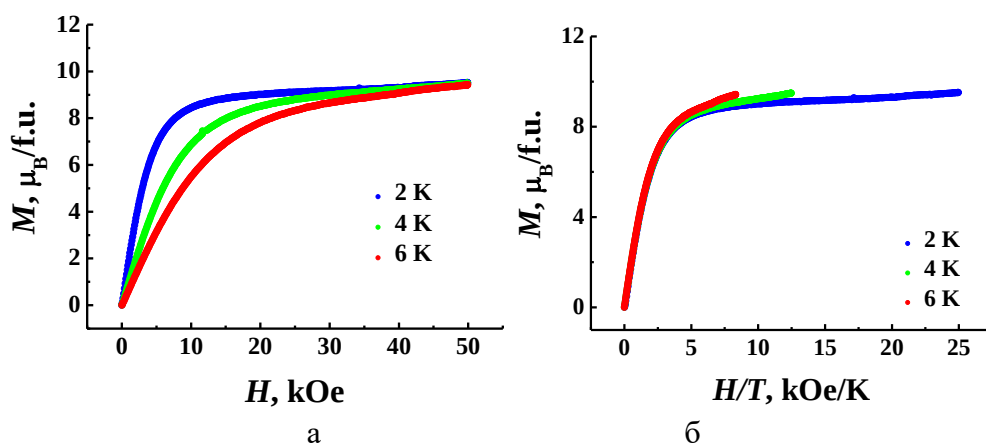


Рисунок 49. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ (а) и полевые зависимости намагниченности в координатах $M(H/T)$ (б) при температурах $T = 2$ К (синие символы), 4 К (зеленые символы) и 6 К (красные символы).

Для исследования динамики перемагничивания комплекса **4** были измерены частотные зависимости действительной $\chi(\nu)'$ и мнимой $\chi(\nu)''$ частей магнитной восприимчивости в различных постоянных магнитных полях H (рис. 50) и при различных температурах T (рис. 51а, б). Сначала были измерены зависимости $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ в нулевом постоянном магнитном поле при температуре $T = 2$ К. Ни при каких частотах из диапазона 10 – 10000 Гц сигнала зарегистрировано не было. Хорошо известно, что на релаксацию намагниченности редкоземельных SMM сильно влияет квантовое туннелирование последней, которое может быть подавлено наложением внешнего постоянного магнитного поля. Поэтому были измерены зависимости $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ в различных постоянных магнитных полях в интервале 0 – 4 кЭ при температуре $T = 2$ К (рис. 50). Наилучший сигнал мнимой χ'' части магнитной восприимчивости, свидетельствующий о медленной магнитной релаксации, был зарегистрирован в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 600$

Э (рис. 50). Поэтому зависимости $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ при различных температурах в интервале 1.6 – 3.6 К были измерены при $H = 600$ Э (рис. 51а, б).

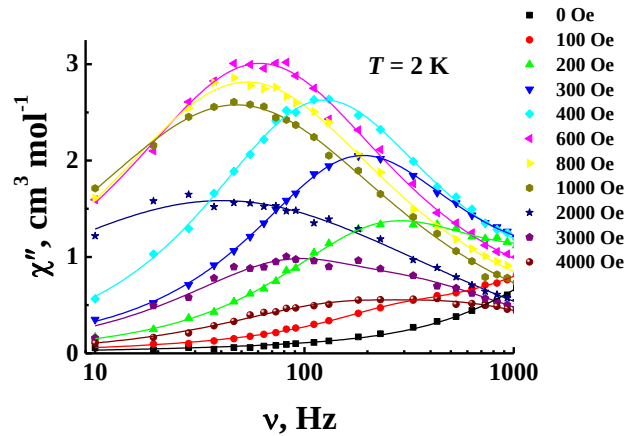


Рисунок 50. Частотные зависимости мнимой $\chi(\nu)''$ части магнитной восприимчивости при температуре $T = 2$ К в различных постоянных магнитных полях. Сплошными линиями показаны аппроксимации.

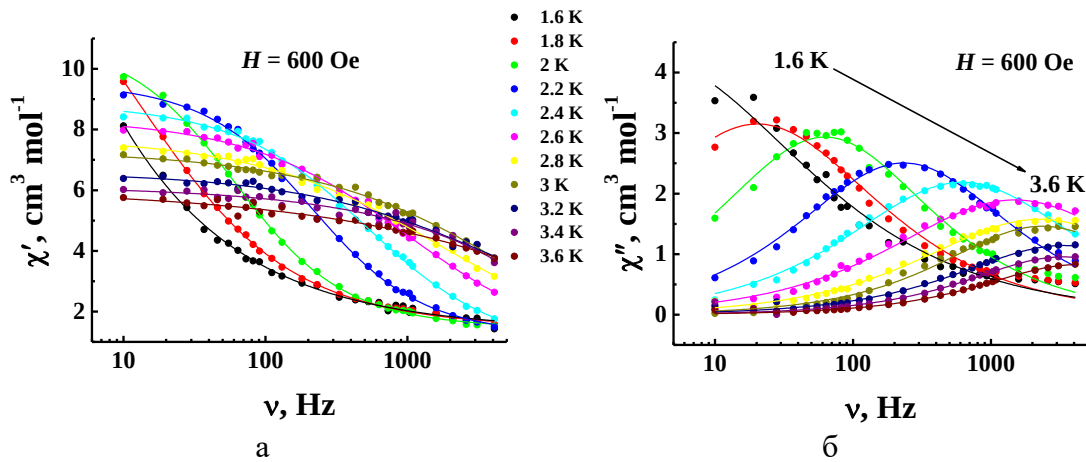


Рисунок 51. Частотные зависимости действительной $\chi(\nu)'$ и мнимой $\chi(\nu)''$ частей магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 600$ Э при различных температурах. Сплошными линиями показаны аппроксимации.

Кривые $\chi(\nu)'$ и $\chi(\nu)''$ при каждой температуре и постоянном магнитном поле были аппроксимированы хорошо известной моделью Дебая. В результате аппроксимации была получена зависимость $\ln(\tau)$ от T^{-1} при $H = 600$ Э, которая представляет собой прямую линию (рис. 52). Это означает, что магнитная релаксация целиком определяется спин-фононным взаимодействием, т.е. механизмом Орбаха, и описывается уравнением Аррениуса (рис. 52). Из аппроксимации зависимости $\ln(\tau)$ от T^{-1} последним были определены высота энергетического барьера $U_{eff} = 23.01$ К и $\tau_0 = 2.68 \cdot 10^{-8}$ с (рис. 52). В комплексе $K[Dy(hfac)_4]$

с монокационом калия (1+) соответствующая величина принимает близкое значение $U_{\text{eff}} = 23.95$ К. Небольшое различие U_{eff} указывает на то, что магнитная релаксация анионных комплексов $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ может контролироваться противоионом и определяется не только координационной геометрией ионов лантаноидов.

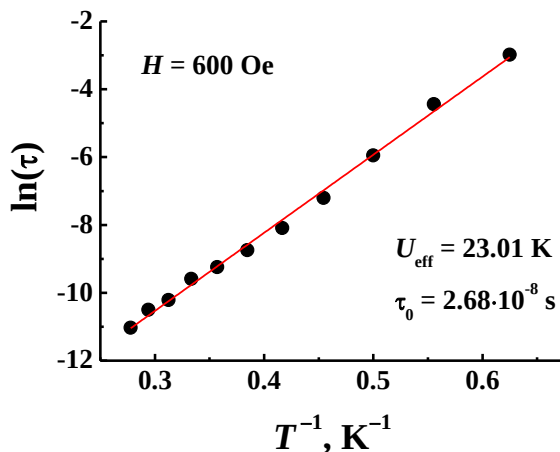


Рисунок 52. Зависимость $\ln(\tau)$ от обратной температуры T^{-1} . Сплошной линией показана аппроксимация.

Таким образом, анализ данных РСА и магнитных свойств двух солей с анионом $[\text{Dy}(\text{hfac})_4]^-$ с гексафторацетилацетонатом (hfac) и различными катионами: неорганическим монокационом Na^+ (**3**) и органическим 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиниевым дикатионом (**4**) выявил различия в строении координационных полиэдров ионов диспрозия двух анионов исследованной соли **4** и особенности взаимодействия их атомов кислорода с атомами углерода дикатиона в слое. Установлено, что синтезированная соль **4**, несмотря на объемный органический дикатион, сохраняет свойства индуцированного полем моноионного магнита, характерные для солей с монокатионами, демонстрируя медленную магнитную релаксацию в приложенном постоянном магнитном поле.

4.2.2. Магнитные свойства комплексов 5-7

Для комплексов 5-7 зависимости $\chi(T)$ (рис. 53) были пересчитаны в температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (рис. 54) и произведения χT (рис. 55). Зависимости $M(H)$ (рис. 55) измерены в магнитном поле напряженностью до $H = 50$ кЭ при температурах $T = 2, 4$ и 6 К. Измеренное значение магнитного момента было пересчитано в $\mu_B/\text{f.u.}$ (число магнетонов Бора, приходящихся на формульную единицу) по формуле $M/\nu N_A \mu_B$, здесь N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора.

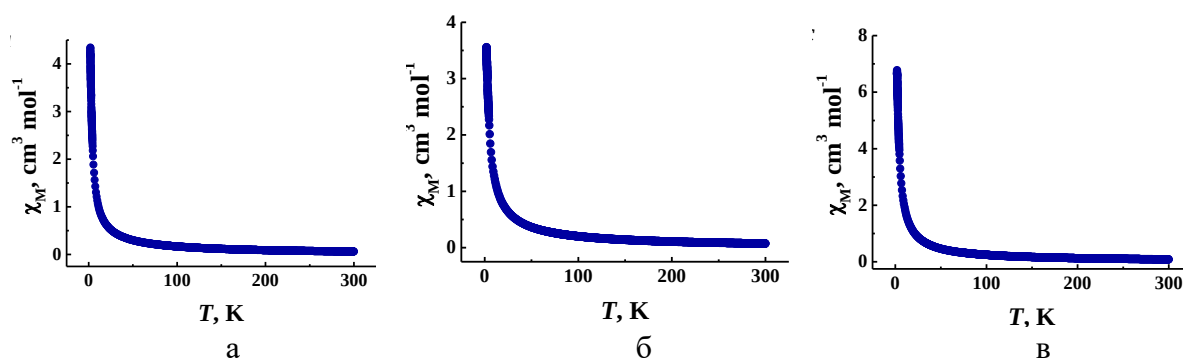


Рисунок 53. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости χ комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (с).

Обсудим температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (рис. 54).

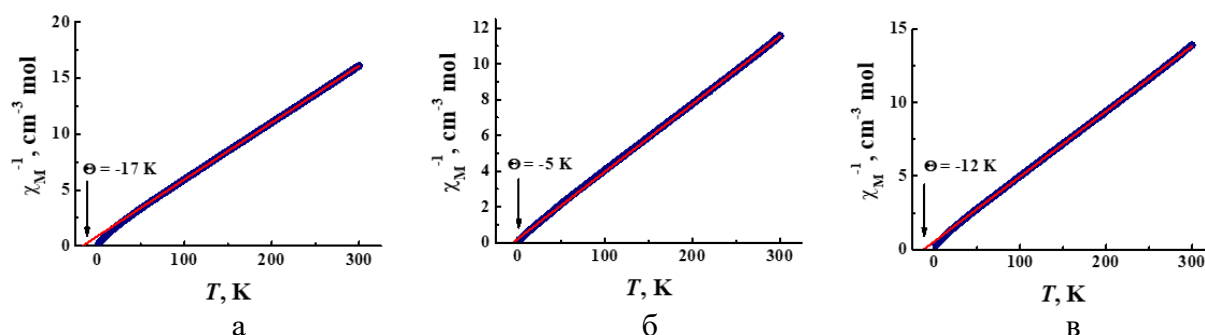


Рисунок 54. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (в). Красными линиями показаны аппроксимации высокотемпературных частей зависимостей χ^{-1} законом Кюри-Вейса. Стрелками указаны температуры Вейса.

Зависимости $\chi^{-1}(T)$ линейны при высоких температурах, а при самых низких температурах отклоняются от линейности. При экстраполяции сплошной прямой (на рис. 54 показана красным) до значения $\chi^{-1} = 0$ получается ненулевое пересечение с осью температур. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри-Вейса:

$$\frac{T-\theta}{C} = \chi^{-1},$$

где C – константа Кюри, θ – константа Вейса. На рисунке 54 красными линиями показаны аппроксимации высокотемпературных частей зависимостей $\chi^{-1}(T)$ законом Кюри-Вейса. Из аппроксимаций были определены значения C и θ для всех трех образцов (табл. 9).

Ненулевое значение θ может быть обусловлено расщеплением в нулевом поле и/или обменным взаимодействием между ионами.

Таблица 9 - Экспериментальные магнитные характеристики комплексов 5 - 7.

	$C, \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	θ, K	$\chi T, \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ $T = 300 \text{ K}$	$\chi T, \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ $T = 2 \text{ K}$	$M, \mu_B/\text{f.u.}$ $T = 2 \text{ K}, H = 50 \text{ kOe}$
5	19.7	-17 K	18.6	8.3	7.0
6	22.5	-12 K	21.6	6.9	8.6
7	26.4	-5 K	25.9	13.2	10.7

Обсудим теперь температурные зависимости произведения χT (рис. 55). Величины χT для всех трех комплексов при комнатной температуре (табл. 9) заметно ниже соответствующих расчетных значений для пары невзаимодействующих парамагнитных центров.

$$\chi T = \frac{g^2 J(J+1)}{4},$$

где $J = S + L$ – полное квантовое число углового момента, S – спиновое квантовое число, L – орбитальное квантовое число, g – g -фактор. Квантовые числа ионов указаны в табл. 10.

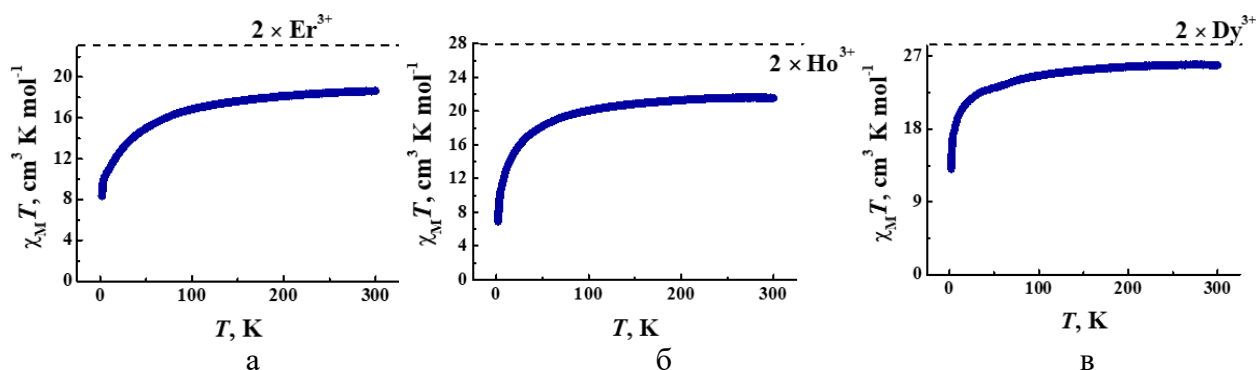


Рисунок 55. Температурные зависимости произведения χT комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (в). Пунктирными горизонтальными линиями показаны расчетные значения для пары невзаимодействующих парамагнитных центров.

Таблица 10 - Квантовые числа Lp ионов.

Ион	S	L	J	g
Er^{3+}	$1\frac{1}{2}$	6	$7\frac{1}{2}$	$6/5$
Ho^{3+}	2	6	8	$5/4$
Dy^{3+}	$2\frac{1}{2}$	5	$7\frac{1}{2}$	$4/3$

На рис. 55 расчетное значение χT показано пунктирными горизонтальными линиями. Понижение температуры от 300 К до 2 К вызывает заметное уменьшение χT ,

которое может быть вызвано антиферромагнитными корреляциями и/или расщеплением в нулевом поле.

Перейдем к обсуждению зависимостей магнитного момента от напряженности магнитного поля (рис. 56). Значения магнитного момента при $H = 50$ kOe заметно ниже ожидаемых величин, что также может быть обусловлено расщеплением в нулевом поле и/или обменным взаимодействием между ионами.

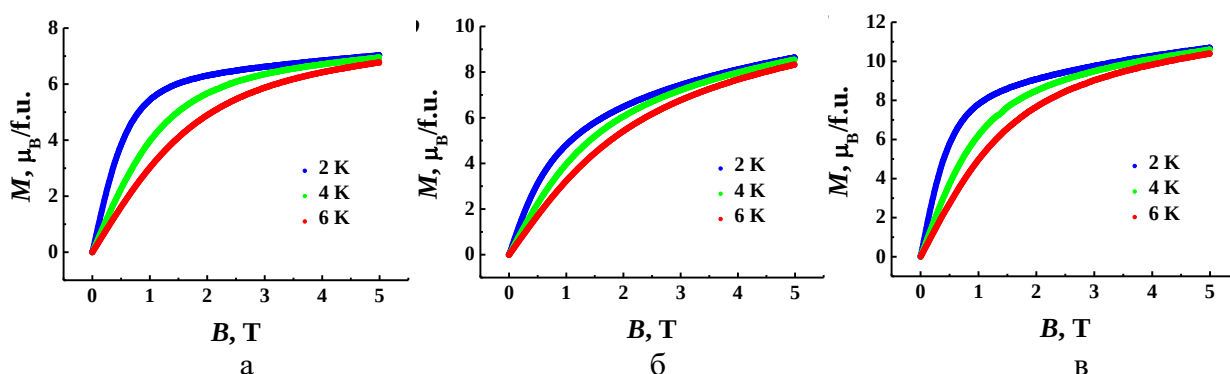


Рисунок 56. Зависимости магнитного момента комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (в).

На рисунке 57 изображены полевые зависимости магнитного момента в координатах $M(H/T)$. Тот факт, что кривые не накладываются друга на друга, говорит о значительной магнитной анизотропии, которая может свидетельствовать о медленной релаксации в 5-7.

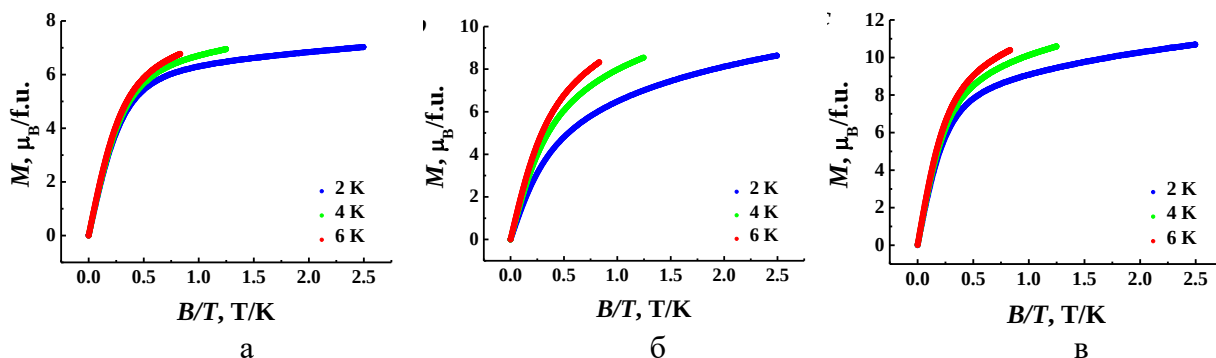


Рисунок 57. Температурно-нормированные зависимости магнитного момента комплексов 5 (а), 6 (б), 7 (в).

Для изучения медленной релаксации были записаны частотные зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. На рисунке 58 представлены частотные зависимости мнимой части χ'' магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле различной напряженности при

температуре $T = 1.6$ К для комплекса 5. Анализ и аппроксимация действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ частей магнитной восприимчивости выполнен в рамках модифицированной модели Дебая:

$$\chi'(\nu) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}},$$

$$\chi''(\nu) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\nu\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}},$$

где χ_T – изотермическая магнитная восприимчивость (соответствует случаю очень низких частот ν магнитного поля, когда выполняется условие $\nu\tau \ll 1$, а вся намагниченность изменяется синфазно с осциллирующим магнитным полем, $\chi'' = 0$), χ_S – адиабатическая магнитная восприимчивость (соответствует случаю очень больших частот ν магнитного поля, когда спиновая система не успевает обмениваться энергией с окружением), ν – частота переменного магнитного поля, τ – время магнитной релаксации, α – параметр, указывающий на разброс времен релаксации.

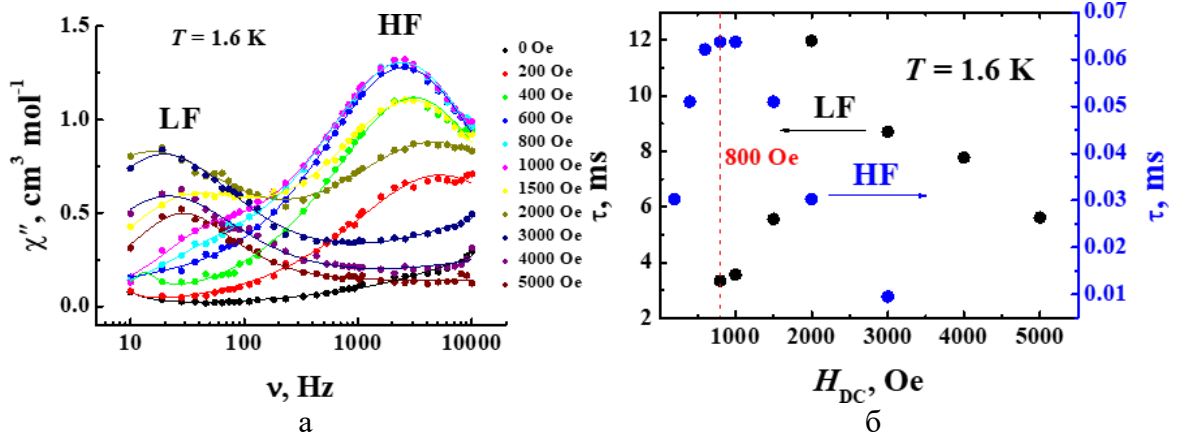


Рисунок 58. (а) Частотные зависимости мнимой части χ'' магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле различной напряженности при температуре $T = 1.6$ К для комплекса 5. (б) Зависимости времен релаксации, соответствующих низкочастотному (LF, черные символы) и высокочастотному пику (HF, синие символы) от напряженности постоянного магнитного поля H_{DC} при температуре $T = 1.6$ К для комплекса 5.

В комплексе 5 в нулевом магнитном поле медленной релаксации не наблюдается, вероятно, за счет процессов быстрого квантового туннелирования. Приложение магнитного поля приводит к подавлению последнего и заметной медленной релаксации в комплексе 5. Оптимальным магнитным полем является поле напряженностью 800 Ое. В этом поле были записаны частотные зависимости действительной части χ' магнитной восприимчивости при различных температурах для комплекса 5 (рис. 59).

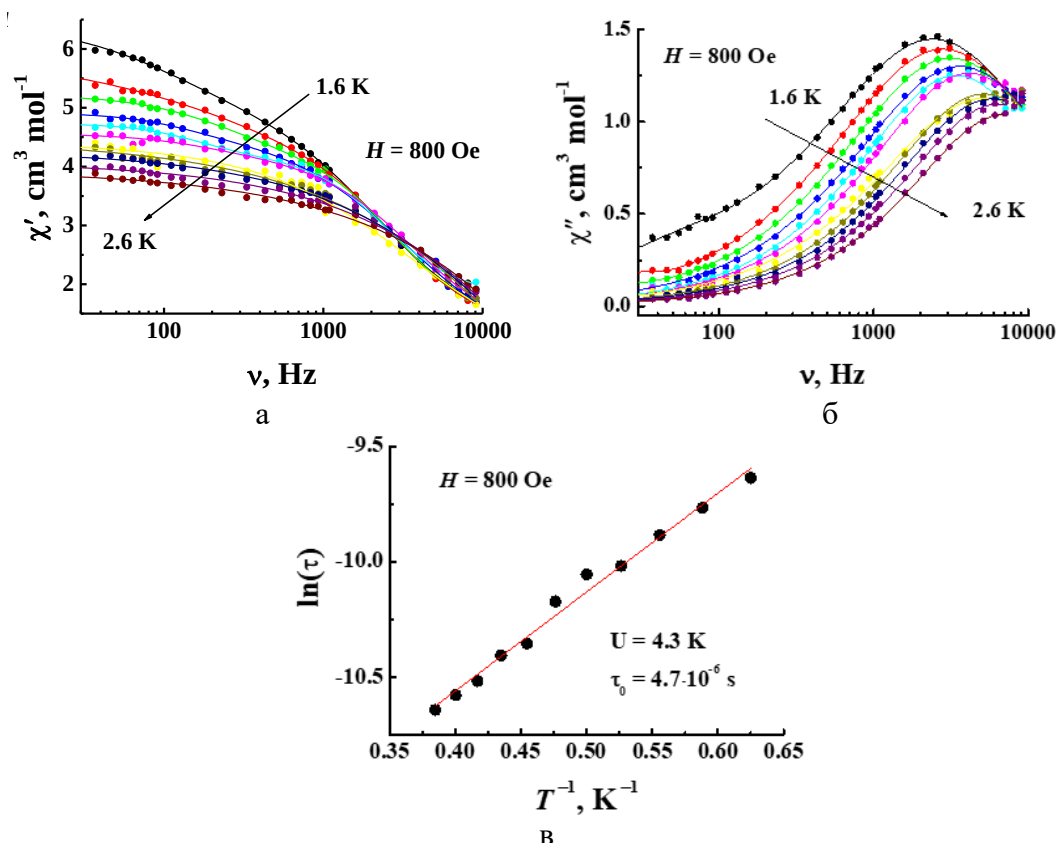


Рисунок 59. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой части (б) магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле напряженностью 800 Э при различных температурах для комплекса 5. в) Зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры для комплекса 5.

Из аппроксимации зависимостей $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ были определены параметр α и времена магнитной релаксации τ для каждой температуры для комплекса 5. На рисунке 59в показана температурная зависимость времени магнитной релаксации τ в координатах $\ln(\tau)$ от обратной температуры T^{-1} для комплекса 5. Спрямление зависимости $\tau(T)$ в этих координатах говорит о том, что доминирующим релаксационным механизмом в комплексе 5 является Орбаховский процесс, что позволило аппроксимировать зависимость $\tau(T)$ функцией Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T),$$

где k_B – постоянная Больцмана. Из аппроксимации были определены значения преэкспоненциального множителя $\tau_0 = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, и эффективного барьера перемангничивания $U_{eff} = 4.3 \text{ K}$ в комплексе 5.

В комплексах 6 и 7 характерные частоты индуцируемой магнитным полем медленной релаксации лежит за окном доступных частот до 10 kHz (рис. 60).

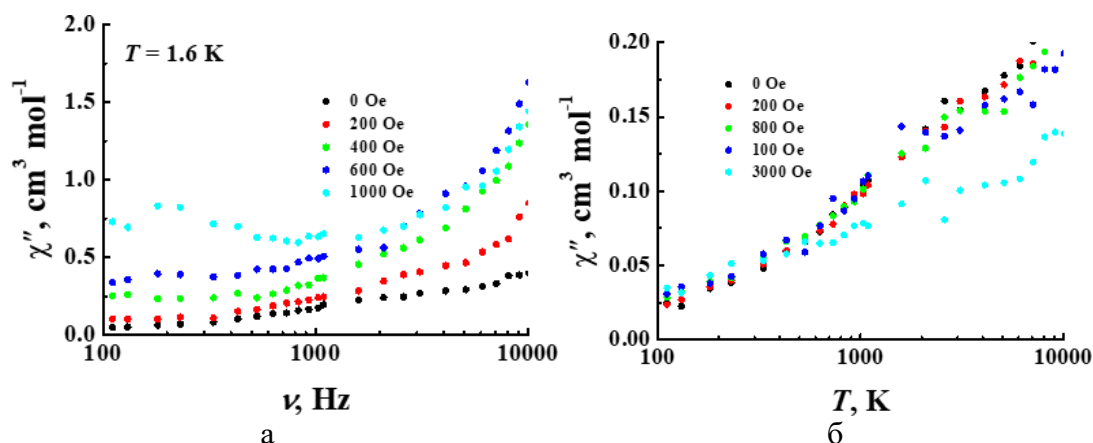


Рисунок 60. Частотные зависимости мнимой части χ'' магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле различной напряженности при температуре $T = 1.6$ К для комплексов **6** (а) и **7** (б).

Таблица 8 - AC и DC характеристики комплекса **5** в сравнении с литературными данными.

Комплекс	$\chi T, \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ $T = 300 \text{ K}$	θ, K	U_{eff}, K	τ_0, s
5	9.3	-17	4.3	$4.7 \cdot 10^{-6}$
Cs[Er(hfac) ₄]	11.45	-19	-	-
K[Er(hfac) ₄]	11.48	-16	20	$1.0 \cdot 10^{-8}$
(CH ₃) ₄ N[Er(hfac) ₄]	10.9	-10	27	$2.9 \cdot 10^{-6}$

Комплексы **6** и **7** не дают сигнала AC, а сравнение AC и DC поведения комплекса **6** (с Er^{3+}) с известными литературными данными (таблица 8) позволяет заключить, что магнитные характеристики солей с анионом $[\text{Er}(\text{hfac})_4]^-$ существенно зависят от противоиона.

Таким образом, анализ связи структурных и магнитных свойств этих трех изученных соединений позволяет сделать вывод о том, что координационное окружение лантаноида в виде додекаэдра (одного (для Ho (3+)) или двух (для Dy (3+)) несовместимо с наличием сигнала AC, предположительно, за счёт изменения длин контактов металл–кислород. В то же время соединение Er (3+) с двумя полиэдрами, приближенными к квадратной антипризме, показывает медленную магнитную релаксацию.

4.2.3. Магнитометрия комплексов **1** и **8**

Магнитное поведение соединений **1** и **8** исследовалось в постоянном магнитном поле напряжённостью 5000 Э в диапазоне температур от 2 до 300 К. Соответствующие температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на рисунке 61.

Для соединений **1** и **8** зависимости $\chi T(T)$ выглядят типично для комплекса $\text{Er} (3+)$ [190-192] с небольшим отличием. При охлаждении от 300 ($10,84 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) до 135 К ($11,62 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) значения χT для комплекса **1** несколько увеличиваются, в то же время для комплекса **8** наблюдается постепенное уменьшение значений χT при охлаждении от 300 ($12,80 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) до 70 К ($11,55 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Дальнейшее охлаждение приводит к снижению значений χT до минимальных значений при 2 К в обоих случаях ($7,11$ и $5,03 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для **1** и **8**).

Значения χT для комплексов **1** и **8** при 300 К немного отличаются по сравнению с теоретическим значением $11,48 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для невзаимодействующего $\text{Er} (3+)$. Наблюдаемая разница в поведении χT между комплексами может быть результатом наличия независимого от температуры парамагнетизма в случае комплекса **8** из-за неравенства в электронной конфигурации и/или свойствах электротранспорта. Общая тенденция снижения значений χT с понижением температуры обусловлена термическим истощением уровней m_J , разделенных кристаллическим полем, эффектом Зеемана, вызванным приложенным постоянным полем, и слабыми межмолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями ионов $\text{Er} (3+)$.

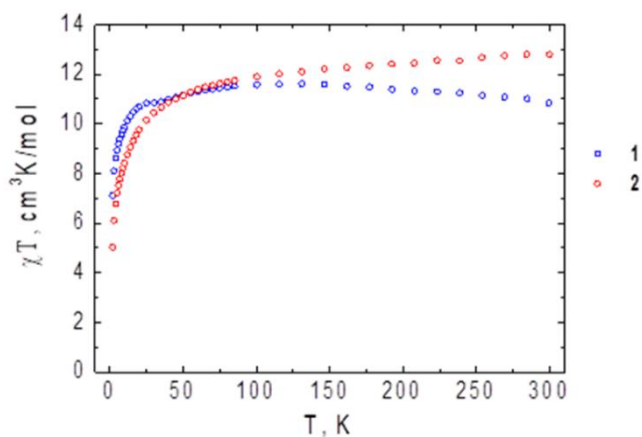


Рисунок 61. Зависимости χT от T для комплексов **1** и **8** при постоянном магнитном поле 5000 Э.

На сегодняшний день известен ряд комплексов на основе Er , которые демонстрируют медленную релаксацию намагниченности [190-192]. Для проверки наличия SIM-свойств у полученных комплексов были проведены прецизионные исследования магнитного поведения в переменном магнитном поле при постоянном напряжении от 0 до 5000 Э. Отсутствие внешнего постоянного магнитного поля приводит к пренебрежимо

малым значениям χ'' для обоих комплексов на всех частотах, возможно, из-за подавляющего воздействия квантового туннелирования.

Для соединения **1**, находящегося в постоянном магнитном поле, на частотных зависимостях $\chi''(\nu)$ появились значительные синфазные сигналы (рис. Б4). Применение магнитного поля в случае комплекса **8** привело к появлению ненулевого значения χ'' с максимумами за пределами частотного окна магнитометра, что не позволило нам оценить параметры релаксации для этого комплекса (рис. Б5(б)).

После этого для комплекса **1** были получены зависимости $\chi''(\nu)$ в оптимальном постоянном поле 500 Э при температурах 2-3 К. Эти данные были аппроксимированы обобщенной моделью Дебая, дающей температурные зависимости времени релаксации $\tau(1/T)$. Следует отметить, что магнитная релаксация для комплекса **1** включает в себя более одного процесса релаксации (рис. Б2б). Однако анализ и оценка параметров релаксации для второго процесса представляется довольно сложной задачей, поскольку соответствующие пики расположены на границе частотного окна используемого устройства.

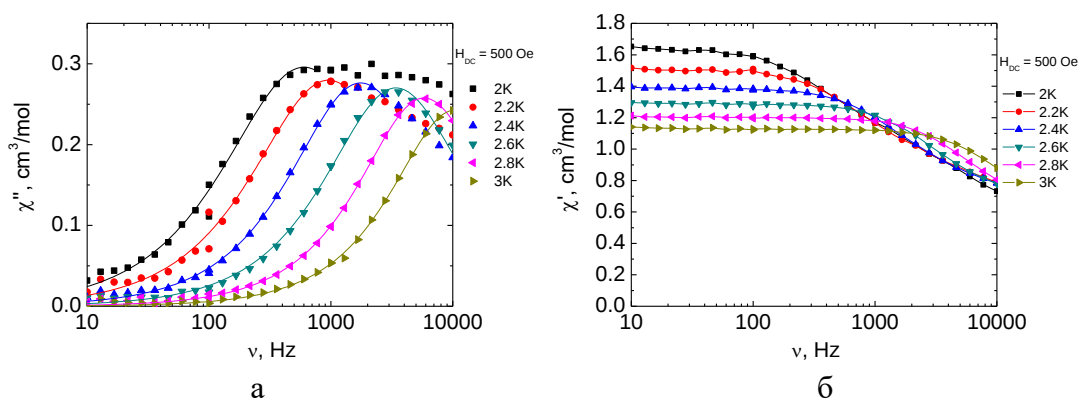


Рисунок. 62. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих магнитной восприимчивости переменного тока для комплекса **1** в диапазоне 2-3 К, взятые при оптимальном постоянном поле в 500 Э. Сплошные линии - это (а) визуальные ориентиры (б), соответствующие обобщенной модели Дебая.

В диапазоне высоких температур (2,6-3 К) для **1** зависимость $\tau(1/T)$ может быть успешно установлена исключительно с помощью механизма Орбаха ($\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \times \exp(-U_{eff}/k_B T)$) при следующем наборе параметров: $U_{eff}/k_B = 23.7 (\pm 0.3)$ К, $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-9} (\pm 5 \times 10^{-10})$ с. Важно отметить, что нелинейный ход зависимости $\tau(1/T)$ предполагает вклад более чем одного механизма релаксации. Наилучшее соответствие всей зависимости $\tau(1/T)$, равной 1, было получено при помощи суммы механизмов Орбаха и QTM ($\tau^{-1} = \tau_{Orb}^{-1} + \tau_{QTM}^{-1}$) со

следующим набором параметров: $U_{eff}/k_B = 23.4 (\pm 0.7)$ К, $\tau_0 = 7 \times 10^{-9} (\pm 2 \times 10^{-9})$ с, $B_{QTM} = 2628 (\pm 79)$ с⁻¹ (рис. 63).

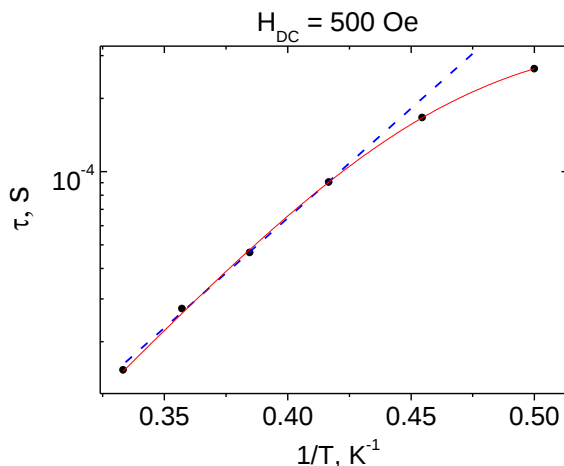


Рисунок 63. График τ от $1/T$ для комплекса **1** при поле $H_{dc} = 500$ Э. Синяя пунктирная линия показывает подгонку по механизму Орбаха в диапазоне температур 2,6-3 К; сплошная красная линия - подгонку по сумме механизмов релаксации Орбаха и QTM.

Таким образом, экспериментально было подтверждено, что замена катиона Na^+ на объемный органический катион в соли **8** с анионом $[\text{Et}(\text{CH}_2(\text{COCF}_3)_2)_4]^-$ ведет к потере им исходных SIMs свойств.

4.2.4. Магнитные свойства комплекса **10**

Измерения магнитной восприимчивости в зависимости от температуры проводились в диапазоне 2-300 К при 0,5 Тл (рис. 64а). Установлено, что значение χ_{MT} при комнатной температуре, равное $27,33 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, несколько ниже расчетных значений для двух невзаимодействующих ионов Dy (3+) в приближении свободных ионов ($^6\text{H}_{15/2}$, $g_J = 4/3$ 28.34). При понижении температуры значения χ_{MT} , равные 10, остаются почти постоянными до 50 К и постепенно снижаются до 10 К, затем резко падают и достигают минимального значения $14,52 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей магнитной восприимчивости при различных значениях J_{ex} позволило оценить величину константы обменного взаимодействия между ионами Dy (3+) в биядерном комплексе **10** (рис.64а).

Данные о намагниченности (M) **10** были получены при 2, 4 и 6 К в диапазонах полей 0-5 Тл (рис.64б). Намагниченность возрастает последовательно с увеличением приложенного постоянного поля и достигает насыщения при 5 Тл. Значения

намагниченности, равные 10 ($10,09 \text{ Н}\beta$), ниже теоретического значения насыщения ($20 \text{ Н}\beta$), ожидаемого для двух изолированных ионов Dy ($3+$), что может быть объяснено эффектами расщепления кристаллического поля и магнитной анизотропии.

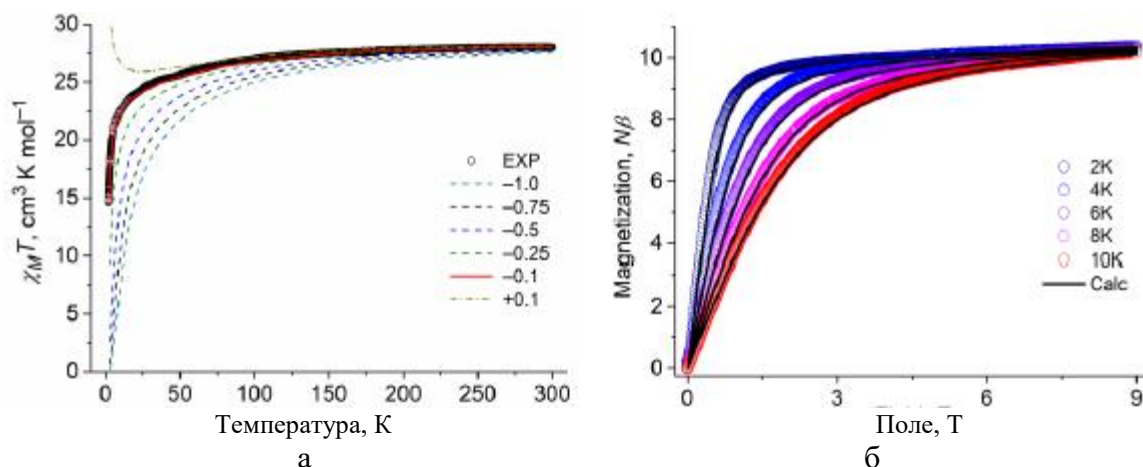


Рисунок 64. (а) Магнитная восприимчивость к постоянному току для комплекса **10**. Сплошная красная линия представляет наилучшие данные моделирования *POLY_ANISO* в пределах $J_{ex} = -0,1 \text{ см}^{-1}$, в то время как пунктирные линии представляют данные моделирования *POLY_ANISO* с различными значениями J_{ex} . (б) Зависящая от поля намагниченность при 2, 4 и 6 К для комплекса **10**. Сплошные черные линии представляют данные моделирования *POLY_ANISO*.

Измерения магнитной восприимчивости на частотно-зависимом переменном токе (АС) для комплекса **10** проводились в диапазоне температур 10-21 К при нулевом постоянном поле (рис. 65 и Б6). Подгонка зависимости чувствительности к переменному току, не совпадающей по фазе, была выполнена с помощью функции Дебая. Положение максимума при температурах $<10 \text{ К}$ и $>21 \text{ К}$ находится за пределами частот магнитометра (10-10 000 Гц).

Два максимума, обозначенные как низкочастотные (НЧ) и высокочастотные (ВЧ), отчетливо видны на рисунке 65а. Положение максимума низких частот при температурах $< 3,0 \text{ К}$ находится за пределами диапазона низких частот SQUID ($< 0,1 \text{ Гц}$). Положение другого максимума (высоких частот) составляет около 100 Гц при температурах ниже 7,0 К. Третий максимум расположен на частотах около 1000 Гц при низких температурах и может рассматриваться как правое плечо высокочастотного максимума. При температурах выше 7 К положение третьего максимума выходит за пределы диапазона высоких частот

SQUID (> 1400 Гц) и не может быть установлено. Поэтому процессы релаксации, соответствующие этому пути релаксации, далее не обсуждаются.

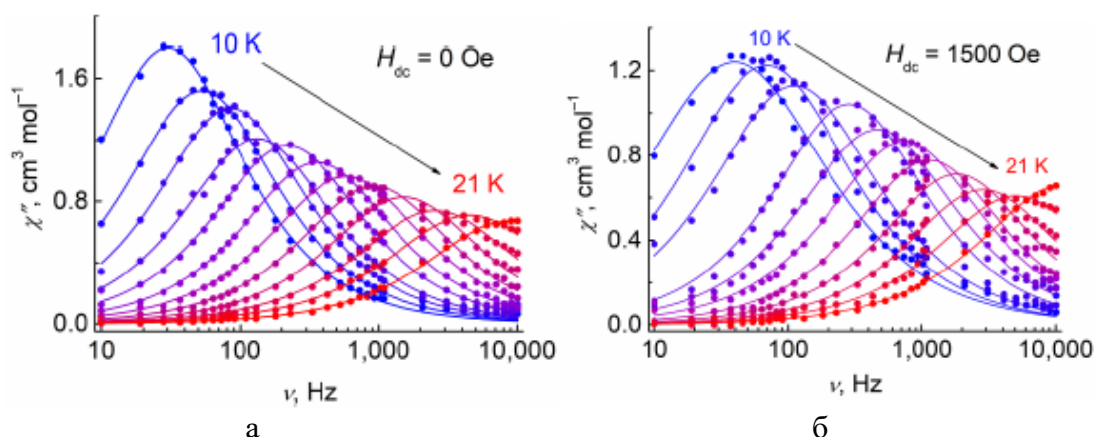


Рисунок 65. Частотные зависимости сигналов противофазной восприимчивости к переменному току для комплекса **10** при нулевом (а) и 1500 Э (б) полях постоянного тока.

Положение максимума при температурах 10-21 К не остаются постоянными (рис. 65а), что указывает на отсутствие процесса квантового туннелирования намагниченности (QTM) процесса в этом диапазоне температур. Напротив, при этих температурах максимум показывает сдвиг в сторону более высоких частот с повышением температуры, причём максимум смещается за пределы диапазона магнитометра при $T > 21$ К.

При приложенном постоянном поле 1500 Э частотные зависимости синфазных и противофазных сигналов чувствительности к переменному току (рис. 65а и Б7) демонстрируют сходное поведение при релаксации. Положение максимума остается практически неизменным по сравнению с нулевым полем постоянного тока.

Зависимости Аррениуса от естественного логарифма времени релаксации τ в зависимости от обратной температуры для обоих процессов релаксации (НЧ и ВЧ) при нулевой и 1500 Э показаны на рисунке 66. Подгонка экспериментальных данных проводилась с помощью уравнения Аррениуса:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T) + CT^n + AH^4 T + \tau_{\text{QTM}}^{-1}$$

Полученные параметры наилучшего соответствия приведены в таблице 9.

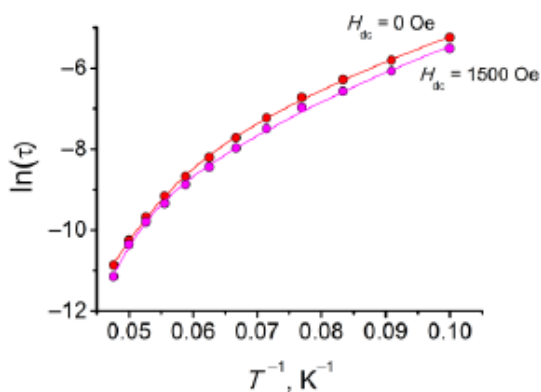


Рисунок 66. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры для комплекса **10** при нулевом и постоянном поле 1500 Э. Сплошные линии соответствуют уравнению Аррениуса.

Таблица 9 – 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

Удивительно, но оказалось, что процесс релаксации оказался независимым от поля, и его зависимости при нулевом и прикладном полях практически совпадают (рис. 66, красная и пурпурная линии). Оба они могут быть аппроксимированы с использованием комбинации Рамановского механизма и Орбаха с близкими параметрами (табл. 9). Следует отметить, что комбинация прямого механизма и QTM не обеспечивает адекватного соответствия.

Внутримолекулярные расстояния Dy-Dy в аналогичных биядерных комплексах находятся в узком диапазоне 4,02 – 4,17 Å. Это значение в рассматриваемом комплексе несколько выходит за пределы этого интервала и равно 4,26 Å, тем не менее магнитные свойства постоянного тока во всех комплексах очень схожи. Значения χ_{MT} при комнатной температуре близки и немного ниже расчетного значения для пары невзаимодействующих Dy (3+) ($27,33 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ в соединении **10** против 26,38 – 27,23 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для соединений, исследованных в [103], например). Это объясняется близкими значениями

обменных интегралов, найденных в нашей работе, $-0,1 \text{ см}^{-1}$ и $-0,5 - -0,125 \text{ см}^{-1}$, приведенными в [103].

Однако магнитные свойства при переменном токе существенно отличаются. Например, время квантового туннелирования отличается на порядки ($3,39$ и $2,61 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ для процессов НЧ и ВЧ соответственно в нашей работе против $0,04 - 0,07 \text{ с}$ в [103]). Значительная разница в параметрах релаксации, вероятно, обусловлена различным локальным координационным окружением ионов Dy. В нашем соединении координационный многогранник иона Dy представляет собой треугольный додекаэдр. В то время как в соединениях, изученных в статье 43, локальное координационное окружение ионов Dy представляет собой квадратную антипризму. Другим важным аспектом, связанным с таким различием в магнитных свойствах переменного тока, может быть относительно небольшое межмолекулярное расстояние между ионами Dy в кристаллической структуре исследуемого соединения ($8,32 \text{ Å}$), в то время как в ранее изученных аналогичных двудерных димерах эти расстояния лежат в несколько большем диапазоне $8,76 - 12,4 \text{ Å}$.

Основные результаты, изложенные в этом разделе, выполнены в соавторстве и опубликованы в работах [186-189].

4.3. Фотохимическая активность комплекса 10

Интересным оказался факт замены Br в исходной соли SPBr на объемный анион $[\text{Er}(\text{CH}(\text{COCF}_3)_2)_4]^-$. В работе были изучены фотохимические свойства поликристаллов комплекса **8**. Как указывают структурные данные, в кристаллах **8** фотохромный катион 1-[(1',3',3'-триметилспиро [2i/-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил] пиридиния находится в закрытой (SP^+) бесцветной форме. Соответственно, на спектрах поглощение в видимой области незначительно (рис. 67). При длительном хранении в темноте кристаллы самопроизвольно начинают окрашиваться, и на спектрах появляется полоса в видимой области, соответствующая поглощению открытой (MC^+) формы (рис. 67).

Такое поведение отличается от исходного бромида 1-[(1',3',3'-триметилспиро [2i/-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил] пиридиния, который не проявляет фотохромных свойств в кристаллическом состоянии [193]. Самопроизвольное образование открытой формы в кристаллическом состоянии наблюдалось нами ранее для соли похожего спиропирана, содержащего сильный акцепторный заместитель в 6-положении бензопиранового фрагмента [194,195].

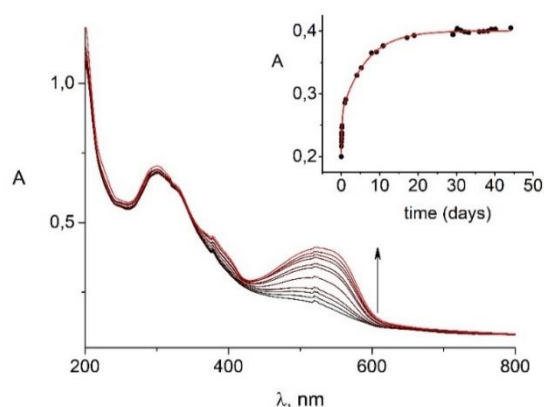


Рисунок 67. Изменение поглощения в твердом состоянии **8** во времени при хранении в темноте при комнатной температуре 293(1) К. Врезка: Кинетика нарастания оптической плотности открытой формы; точки – поглощение при 535 нм, сплошная линия – аппроксимация биэкспоненциальной зависимостью.

Равновесное состояние между SP^+ и MC^+ формами (рис. 68) комплекса **8** достигается примерно 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 $k_2 = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. MC^+ форму можно обесцветить видимым светом. На рисунке Б8 приведен спад поглощения в видимой области во времени при облучении.

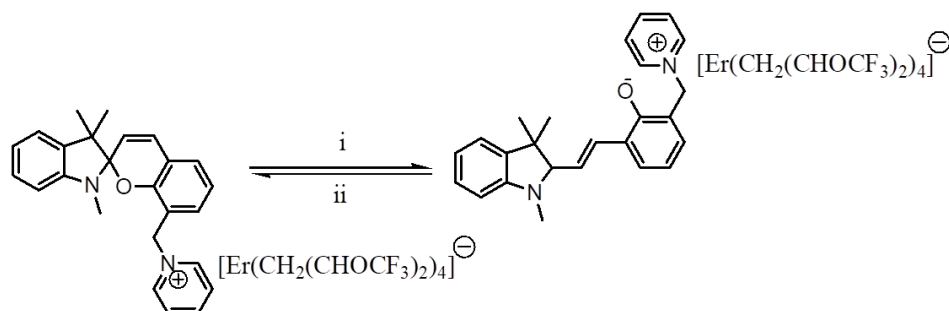


Рисунок 68. SP^+ (“закрытая”) и MC^+ (“открытая”) формы комплекса **8**.

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 $[\text{Er}(\text{hfac})_4]^-$ в УФ диапазоне (рис. Б9).

Твердотельные фотохромные материалы очень привлекательны из-за их многообещающего будущего в передовых функциональных материалах с обратимыми и настраиваемыми оптическими свойствами. Однако разработка фотохромных материалов в

твердом состоянии, особенно в кристаллическом состоянии, по-прежнему является большой проблемой из-за плотной молекулярной упаковки [196].

Таким образом, монокристаллы соли **8** проявили фотохромизм при комнатной температуре, что является редким примером для кристаллических солевых спиропиранов [197]. Кристаллографический анализ показал, что в соли со спироциклическим катионом благодаря лабильности атомов фтора C-F3 групп создаются благоприятные условия для фотохимических превращений и несмотря на отсутствие SMM свойств, соль **8**, полученная в этом исследовании, может стать примером полезного компонента для разработки ионных функциональных материалов, чувствительных к видимому свету.

Основные результаты, изложенные в этом разделе, выполнены в соавторстве и опубликованы в работе [189].

4.4. Синтез и исследование свойств полимерного композита

Образцы SMM полимерного композита были синтезированы в виде тонких пленок, полученных раскруткой раствора комплекса **10** с коммерческим полимером – поливинилпирролидоном (взятых в мольном соотношении 1:100 = комплекс:поливинилпирролидон) в хлороформе и последующим высушиванием на воздухе при $T = 25^{\circ}\text{C}$.

ИК спектры полимерного композита, SMM и поливинилпирролидона представлены на рисунке 69.

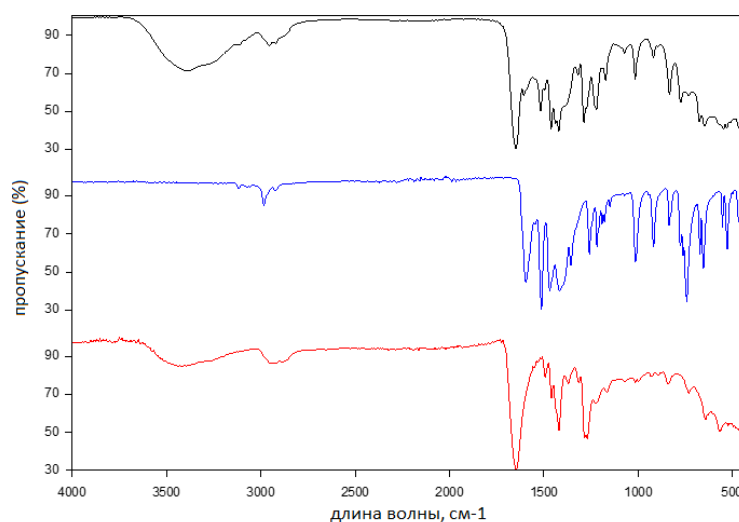


Рисунок 69. ИК спектры полимерного композита (черный), SMM (синий) и поливинилпирролидона (красный).

Синтезированный полимерный композит был исследован методом сканирующей ИК-спектроскопии. Топографические АСМ – карты композита и карты распределения поливинилпирролидона и SMM в композите представлены на рисунке 70. Установлено, что полученные композиционные пленки имеют очень гладкую поверхность, параметр среднеквадратичной шероховатости (RMS) составляет ~ 0.5 нм. Результаты картирования демонстрируют высокую однородность распределения SMM в полимерной матрице. Полученные сканы демонстрируют высокую однородность распределения SMM в полимерной матрице.

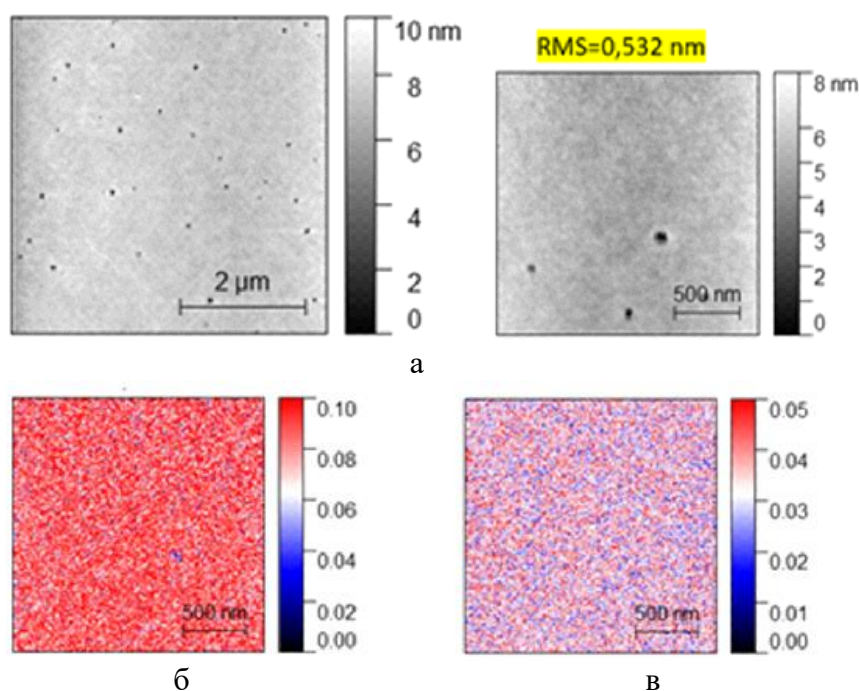


Рисунок 70. Топографические АСМ – карты композита (а) и карты распределения поливинилпирролидона (б) и SMM (в) в композите.

Для синтезированного композита были получены также данные РСА в малых углах дифракции. Полученный профиль рассеяния наполнителя представлен на рисунке 71. Для образца кривая представляет собой монотонно спадающую зависимость $I \sim q^{-3.9}$, что соответствует рассеянию от изотропного раствора. Таким образом установлено, что SMM распределен по матрице поливинилпирролидона равномерно без формирования агрегатов.

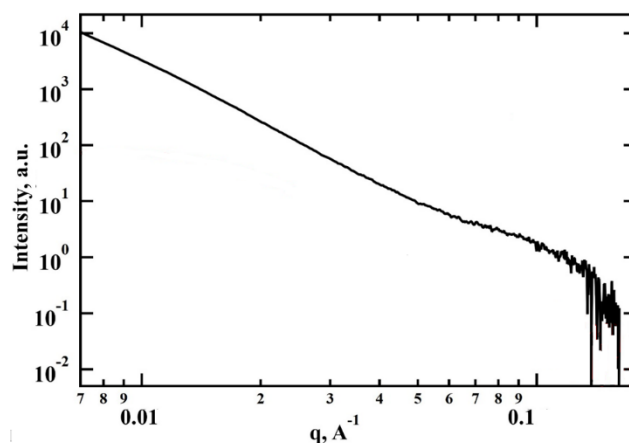


Рисунок 71. Одномерный профиль рассеяния полимер/композитного образца после вычитания сигнала от полимерной матрицы.

Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ композитного образца измерена в диапазоне температур $T = 2 - 300$ К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5$ кЭ. Полученные значения магнитного момента были пересчитаны в молярную магнитную восприимчивость χ (рис. 72) по формуле $\chi = M/(H\nu)$, здесь ν – количества вещества.

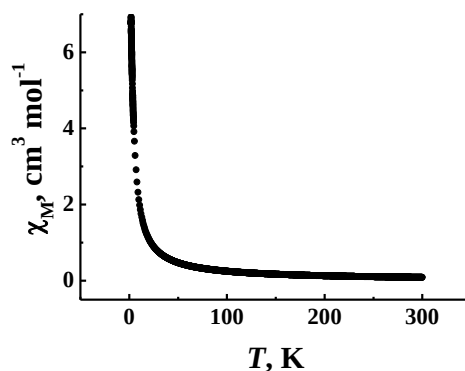


Рисунок 72. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ композитного образца.

Зависимость $\chi(T)$, в свою очередь, была пересчитана в температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (рис. 73) и произведения χT (рис. 74).

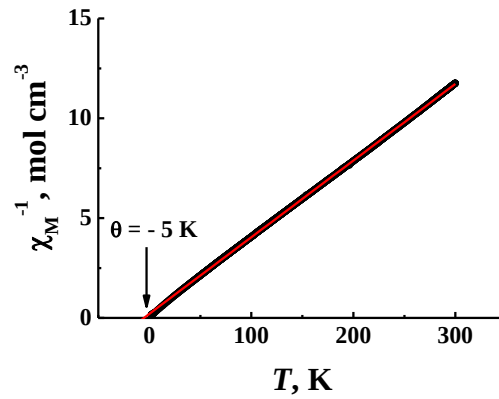


Рисунок 73. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} композитного образца.

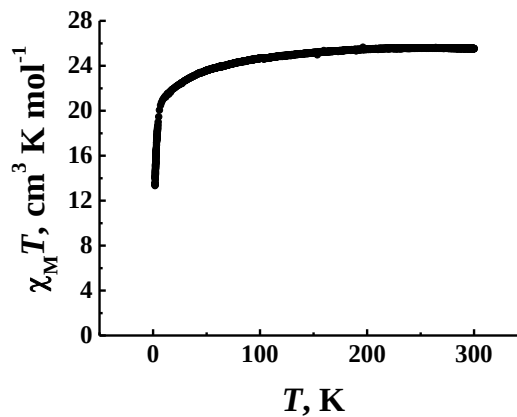


Рисунок 74. Температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру $\chi_M T$ композитного образца.

Для образца магнитная восприимчивость в области высоких температур ($> 50 \text{ K}$) подчиняется закону Кюри-Вейса с $\theta = -5 \text{ K}$ (рис. 73). При комнатной температуре величина χT составляет $26.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ для образца (рис. 74). При охлаждении величина χT постепенно снижается, а затем резко падает при температурах ниже 50 K (рис. 74). Это может быть обусловлено уменьшением заселенности возбужденных подуровней и/или обменным взаимодействием.

Кривые намагниченности, измеренные при температурах 2 K , 4 K и 6 K , демонстрируют быстрый рост в слабом магнитном поле, а затем медленное увеличение до максимальных значений 9.6 mV/f.u. для образца при $B = 5 \text{ Tл}$ ($H = 50 \text{ кЭ}$) и $T = 2 \text{ K}$ (рис. 75).

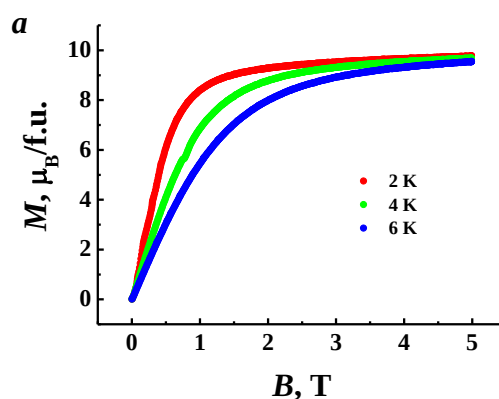


Рисунок 75. Полевые зависимости магнитного момента при температурах $T = 2$ К (синие символы), 4 К (зеленые символы) и 6 К (красные символы) для композитного образца.

Не накладывающиеся друг на друга кривые $M(B/T)$ указывают на наличие магнитной анизотропии и/или влияние температуры на заселение подуровней (рис. 76).

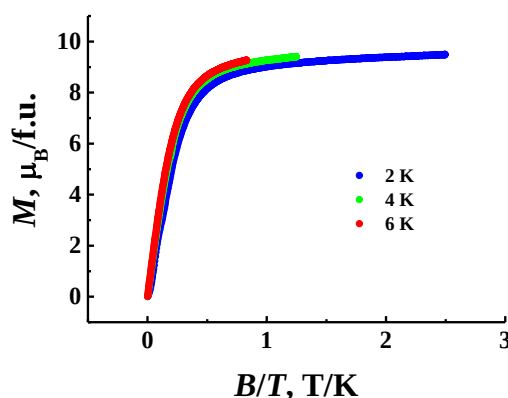


Рисунок 76. Полевые зависимости магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, в координатах $M(B/T)$ для композитного образца.

Для исследования динамики перемангничивания образца 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 . 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. 77а, б).

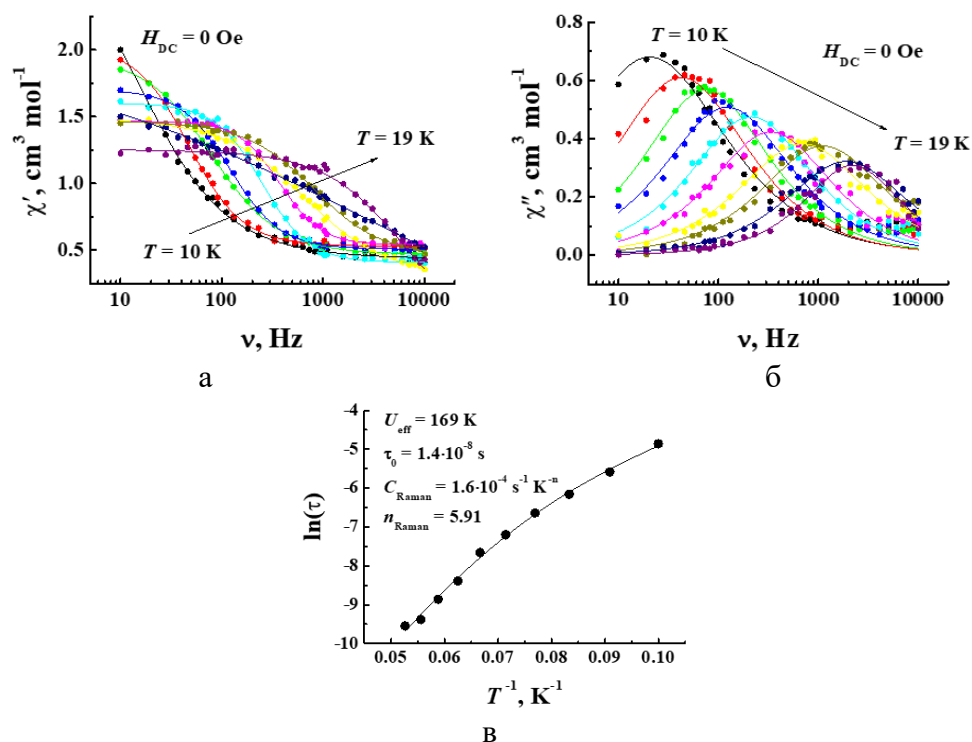


Рисунок 77. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (а) и мнимой $\chi''(\nu)$ (б) частей магнитной восприимчивости полимер/композитного образца в нулевом постоянном магнитном поле при различных температурах. Сплошными линиями показаны аппроксимации обобщенной моделью Дебая. в) Зависимость $\ln(\tau)$ от обратной температуры T^{-1} (сплошной линией показана аппроксимация).

Положение максимума на кривой $\chi''(\nu)$ образца зависело от температуры и при $T < 10$ К находилось за пределами диапазона частот магнитометра (10 – 10000 Гц). С ростом температуры наблюдался сдвиг максимума в сторону более высоких частот так что при $T > 19$ К максимум опять таки выходил за пределы частотного окна магнитометра. Кривые $\chi'(\nu)$ (рис. 77а) и $\chi''(\nu)$ (рис. 77б) аппроксимированы обобщенной функцией Дебая. В результате аппроксимации была получена зависимость времени магнитной релаксации от температуры $\tau(T)$, представленная на рисунок 77в в координатах $\ln(\tau)$ от T^{-1} . Подгонка экспериментальных данных была выполнена с помощью уравнения:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-U_{eff}/k_B T) + CT^n,$$

в котором первое слагаемое отвечает релаксационному механизму Орбаха, второе – Рамана. Полученные параметры τ_0 , U_{eff} , C и n наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице 10. Положение максимума на кривой $\chi''(\nu)$ в постоянных магнитных полях различной напряженности остается практически неизменным по сравнению с положением при нулевом постоянном поле (рис. 78).

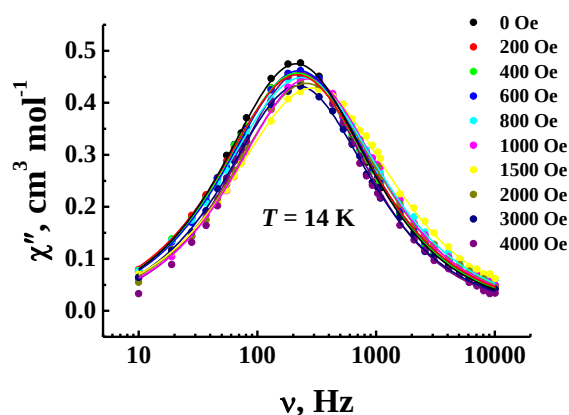


Рисунок 78. Частотные зависимости мнимой $\chi''(\nu)$ части магнитной восприимчивости композитного образца при температуре $T = 14$ К в различных постоянных магнитных полях. Сплошными линиями показаны аппроксимации обобщенной моделью Дебая.

В приложенном постоянном магнитном поле частотные зависимости мнимой и действительной составляющих АС восприимчивости демонстрируют аналогичное поведение (рис. 79а, б). Зависимости натурального логарифма времени релаксации τ от обратной температуры для релаксационного процесса в постоянном магнитном поле напряженностью 1500 Э показаны на рисунке 79в.

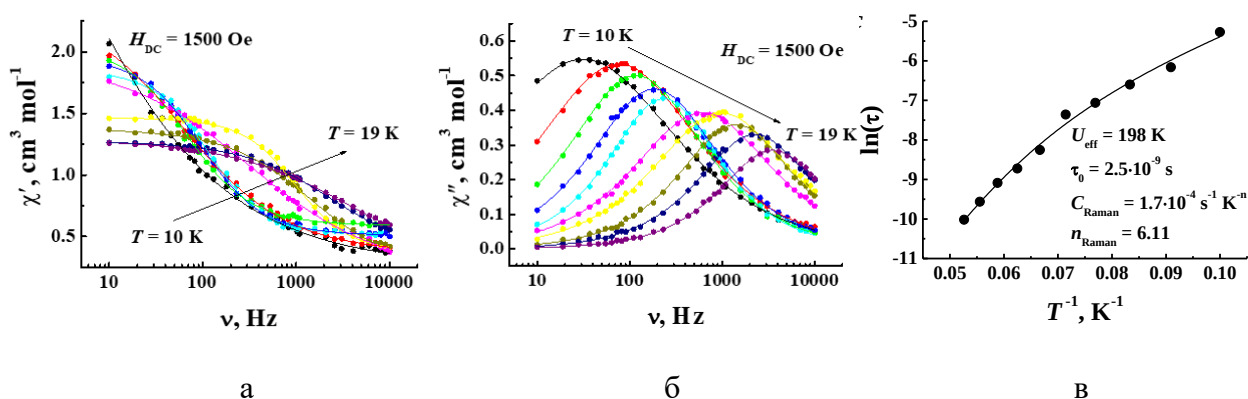


Рисунок 79. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ (а) и мнимой $\chi''(\nu)$ (б) частей магнитной восприимчивости композитного образца в постоянном магнитном поле напряженностью 1500 Э при различных температурах. Сплошными линиями показаны аппроксимации обобщенной моделью Дебая. в) Зависимость $\ln(\tau)$ от обратной температуры T^{-1} (сплошной линией показана аппроксимация).

Установлено, что зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ для процесса релаксации нелинейна, что свидетельствует о наличии рамановских механизмов релаксации, наряду с механизмом

Орбаха. Определены подгоночные параметры τ_0 , U_{eff} , C и n наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных данных для образца (таблица 10).

Таблица 10 – Релаксационные параметры для образца **10** – исходного SMM и его композита, определенные из аппроксимации.

	Комплекс 10		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
C , с ⁻¹ К ⁻ⁿ	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
n	5.93	6.20	5.91	6.11

Согласно полученным данным, обнаружена близость значений основных магнитных характеристик в постоянном магнитном поле для исходного SMM и его композита с полимером. Это указывает на то, что магнитные свойства SMM- биядерного ацетилацетонатного комплекса диспрозия с пиридин-N-оксидом $[Dy(C_5H_7O_2)_3(C_5H_5NO)]_2 \cdot 2CHCl_3$, сохраняются при однородном распределении его в поливинилпирролидоне в мольном соотношении SMM : полимер=1:100. В переменном магнитном поле свойства SMM и композита заметно различаются: SMM проявляет свойства мономолекулярного магнетика с эффективным барьером 287 – 338 К, а образец, полученный в результате однородного распределения SMM в поливинилпирролидоне в мольном соотношении SMM : полимер=1:100, сохраняет мономолекулярный магнетизм, но его эффективный барьер перемангничивания заметно снижается до значений 169 – 198 К в сравнении с исходным кристаллическим SMM.

По результатам, изложенным в данном разделе, подана заявка на изобретение [198].

Глава 5. Выводы

1. Получена серия новых комплексных солей: гексафторацетилацетонатов (hfac) редкоземельных металлов (3+) с анионами $[Ln(hfac)_4]^-$, где $Ln(3+) = Er, Dy, Ho$ 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 [DyO₈] 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 [ErO₈], 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)]₂·2CHCl₃ оба координационных полиэдра [DyO₈] 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 публикаций 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. – Vol. 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 Академии наук. 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. Штефанец В.П., Санина Н.А. 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. – С. 258.
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. Синтез и исследование магнитных свойств комплекса ацетилацетоната Dy с пиридин-N-оксидом / Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», МГУ. – С. 786.
4. Shtefanets V.P., Shilov G.V., Korchagin D.V., Yureva E.A., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Morgunov R.B., Sanina N.A., Aldoshin S.M. 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. 110.
5. Штефанец В.П. Строение и магнитные свойства солей тетрагексафторацетилацетонатов лантаноидов (+3) с 4,4'-бипиридиниевыми катионами / XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 9–12 апреля 2024, Москва: ИОНХ РАН. – С. 229.
6. Штефанец В.П. 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» посвящённая памяти академика Сажина Н.П. (РЕДМЕТ-2024), 3–5 апреля 2024, Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина,. – С. 293.
7. Штефанец В.П. 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. Штефанец В.П. Строение и свойства тетракис(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. – С. 406.
9. Штефанец В.П. Ln (III) ацетилацетонатные димеры с со-лигандами: от молекул к материалам / XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, г. Казань, 23–27 июня 2025. – С. 430.

Заявка на изобретение:

1. Заявка № 2025117576 от 25.06.2025 «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 нанoeлектроники» / Штефанец В.П.,

Анохин Д.В., Жидков М.В., Дмитриев А.И., Санина Н.А., Алдошин С.М. – № 2025117576;
заявл. 25.06.2025.

Список литературы

1. Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. High-spin molecules:[Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄] // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Vol. 115. – № 5. – P. 1804–1816.
2. Coronado E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices // Nature Reviews Materials. – 2020. – Vol. 5. – № 2. – P. 87–104.
3. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets // Nature materials. – 2008. – Vol. 7. – № 3. – P. 179–186.
4. Depraeter L., Goutte S. The role and challenges of rare earths in the energy transition // Resources Policy. – 2023. – Vol. 86. – P. 104137.
5. Stanford Advanced Materials. The 6 Major Applications of Rare Earth Elements in Renewable Energy // Stanford Advanced Materials. – 2024. – URL: <https://www.stanfordmaterials.com/blog/major-applications-of-rare-earth-elements-in-renewable-energy.html> (дата обращения: 14.07.2025).
6. Ascenzi P., Bettinelli M., Bof A., Botta M., De Simone G., Luchinat C., Marengo E., Mei H., Aime S. Rare earth elements (REE) in biology and medicine // Rendiconti Fisica Accademia Lincei. – 2020. – Vol. 31. – P. 821–833.
7. Da Rocha D.J.G., Cechinel M.A.P., Rocha L.F., Riella H.G., Padoin N., Soares C. Exploring the Potential of Rare Earth Doped Carbon Dots: Concepts and Applications // Chemical Engineering Journal Advances. – 2024. – Vol. 17. – P. 100583.
8. Yin L., Huang J.-B., Yue T.-C., Wang L.-L., Wang D.-Z. Two 2D Metal–Organic Frameworks Based on Purine Carboxylic Acid Ligands for Photocatalytic Oxidation of Sulfides and CO₂ Chemical Fixation // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – P. 9108–9118.
9. Yin L., Huang J.-B., Yue T.-C., Wang L.-L., Wang D.-Z., Wang D. Synthesis, magnetic and dye adsorption properties of three metal-organic frameworks based on purine carboxylic acid // Journal of Molecular Structure. – 2025. – Vol. 1319. – P. 139598.
10. Jahanbazi F., Mao Y. Negative Thermal Expansion Materials as Anti-Thermal-Quenching Phosphor Matrixes: Status, Opportunities, and Challenges // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – P. 8989–9001.
11. Cao Q.-W., Yue T.-C., Dong Q.-W., Ma Q.-C., Xie Z.-B., Wang D.-Z., Wang L.-L. Effective detection of Ag⁺, Hg²⁺ and dye adsorption properties studies of Ln-MOFs based on a benzimidazole carboxylic acid ligand // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52.

12. Goodwin C.A.P. Blocking like it's hot: a synthetic chemists' path to high-temperature lanthanide single molecule magnets // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – P. 14320–14337.
13. Chen J.-T., Zhou T.-D., Sun W.-B. Multifunctional lanthanide-based single-molecule magnets exhibiting luminescence thermometry and photochromic and ferroelectric properties // *Dalton Transactions*. – 2023. – Vol. 52. – P. 4643–4657.
14. Sato O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties // *Nature Chemistry*. – 2016. – Vol. 8. – P. 644–656.
15. Komeda T., Isshiki H., Liu J., Zhang Y.F., Lorente N., Katoh K., Breedlove B.K., Yamashita M. Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet // *Nature Communications*. – 2011. – Vol. 2. – P. 217.
16. Zhou Q., Yang F., Xin B., Zeng G., Zhou X., Liu K., Ma D., Li G., Shi Z., Feng S. Reversible switching of slow magnetic relaxation in a classic lanthanide metal–organic framework system // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – P. 8244–8246.
17. Wang L.F., Qiu J.Z., Chen Y.C., Liu J.L., Li Q.W., Jia J.H., Tong M.L. [2+2] Photochemical modulation of the Dy(iii) single-molecule magnet: opposite influence on the energy barrier and relaxation time // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2017. – Vol. 4. – P. 1311–1318.
18. Wang L.F., Qiu J.Z., Liu J.L., Chen Y.C., Jia J.H., Jover J., Ruiz E., Tong M.L. Modulation of single-molecule magnet behaviour via photochemical [2+2] cycloaddition // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 15358–15361.
19. Tian H., Su J.B., Bao S.S., Kurmoo M., Huang X.D., Zhang Y.Q., Zheng L.M. Reversible ON–OFF switching of single-molecule-magnetism associated with single-crystal-to-single-crystal structural transformation of a decanuclear dysprosium phosphonate // *Chemical Science*. – 2018. – Vol. 9. – P. 6424–6433.
20. Feng M., Ruan Z.-Y., Chen Y.-C., Tong M.-L. Physical stimulus and chemical modulations of bistable molecular magnetic materials // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – P. 13702–13718.
21. Feltham H.L.C., Brooker S. Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Vol. 276. – P. 1–33.
22. Bernot K. Get under the Umbrella: A Comprehensive Gateway for Researchers on Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 26. – № 35. – P. e202300336.

23. Wang Y., Luo Q.-C., Zheng Y.-Z. Organolanthanide Single-Molecule Magnets with Heterocyclic Ligands // *Angewandte Chemie*. – 2024. – Vol. 136. – № 38. – P. e202407016.
24. Ruiz E., Cirera J., Cano J., Alvarez S., Loose C., Kortus J. Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist? // *Chemical Communications*. – 2008. – № 1. – P. 52–54.
25. Wang W.-M., Zhang H.-X., Wang S.-Y., Shen H.-Y., Gao H.-L., Cui J.-Z., Zhao B. Ligand field affected Single-Molecule Magnet behavior of lanthanide (III) dinuclear complexes with an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative as bridging ligand // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 22. – P. 10610–10622.
26. Ako A.M., Hewitt I.J., Mereacre V., Clérac R., Wernsdorfer W., Anson C.E., Powell A.K. Titelbild: A Ferromagnetically Coupled Mn₁₉ Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State // *Angewandte Chemie*. – 2006. – Vol. 118. – № 30. – P. 4995.
27. Vieru V., Gómez-Coca S., Ruiz E., Chibotaru L.F. Increasing the Magnetic Blocking Temperature of Single-Molecule Magnets // *Angewandte Chemie*. – 2024. – Vol. 136. – № 2. – P. e202303146.
28. Li J., Yang Y., Yu Q., Su G., Liu W. Development and prospects in the structure and performance of Lanthanide single-molecule magnets // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128. – № 12. – P. 4882–4890.
29. Perfetti M., Bendix J. Descriptors of magnetic anisotropy revisited // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 86. – P. 12163–12166.
30. Raza A., Perfetti M. Electronic structure and magnetic anisotropy design of functional metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – Vol. 490. – P. 215213.
31. Lu J., Guo M., Tang J. Recent Developments in Lanthanide Single-Molecule Magnets // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2017. – Vol. 12. – № 21. – P. 2772–2779.
32. Ding Y.-S., Han T., Zhai Y.-Q., Reta D., Chilton N.F., Winpenny R.E.P., Zheng Y.-Z. A Study of Magnetic Relaxation in Dysprosium (III) Single-Molecule Magnets // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 26. – P. 5893–5902.
33. Jiang S.-D., Wang B.-W., Gao S. Advances in lanthanide single-ion magnets // *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*. – 2014. – P. 111–141.
34. Shao D., Wang X.-Y. Development of Single-Molecule Magnets // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 38. – № 9. – P. 1005–1018.
35. Perfetti M., Sørensen M.A., Hansen U.B., Bamberger H., Lenz S., Hallmen P.P., Fennell T., Simeoni G.G., Arauzo A., Bartolomé J. et al. Magnetic anisotropy switch: Easy axis

- to easy plane conversion and vice versa // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – № 32. – P. 1801846.
36. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S.-y., Kaizu Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 29. – P. 8694–8695.
 37. Parmar V.S., Mills D.P., Winpenny R.E.P. Mononuclear Dysprosium Alkoxide and Aryloxide Single-Molecule Magnets // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – № 28. – P. 7625–7645.
 38. Bell D.J., Natrajan L.S., Riddell I.A. Design of lanthanide based metal–organic polyhedral cages for application in catalysis, sensing, separation and magnetism // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 472. – P. 214786.
 39. Gil Y., Castro-Alvarez A., Fuentealba P., Spodine E., Aravena D. Lanthanide SMMs based on belt macrocycles: recent advances and general trends // *Chemistry – A European Journal*. – 2022. – Vol. 28. – № 48. – P. e202200336.
 40. Gebrezgiabher M., Bayeh Y., Gebretsadik T., Gebreslassie G., Elemo F., Thomas M., Linert W. Lanthanide-based single-molecule magnets derived from Schiff base ligands of salicylaldehyde derivatives // *Inorganics*. – 2020. – Vol. 8. – № 12. – P. 66.
 41. Li H., Jing P., Lu J., Xie J., Zhai L., Xi L. Dipyrityl-Decorated Nitronyl Nitroxide–DyIII Single-Molecule Magnet with a Record Energy Barrier of 146 K // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 11. – P. 7622–7626.
 42. Perfetti M., Caneschi A., Sukhikh T.S., Vostrikova K.E. Lanthanide complexes with a tripodal nitroxyl radical showing strong magnetic coupling // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 22. – P. 16591–16598.
 43. Martynov A.G., Horii Y., Katoh K., Bian Y., Jiang J., Yamashita M., Gorbunova Y.G. Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and applications // *Chemical Society Reviews*. – 2022. – Vol. 51. – № 22. – P. 9262–9339.
 44. Martínez-Flores C., Bolívar-Pineda L.M., Basiuk V.A. Lanthanide bisphthalocyanine single-molecule magnets: A DFT survey of their geometries and electronic properties from lanthanum to lutetium // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 287. – P. 126271.
 45. Lo B.T.W., Ye L., Qu J., Sun J., Zheng J., Kong D., Murray C.A., Tang C.C., Tsang S.C.E. Elucidation of adsorbate structures and interactions on Brønsted acid sites in H-ZSM-5 by synchrotron X-ray powder diffraction // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 128. – № 20. – P. 6085–6088.

46. Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C., Tong M.-L., Mansikkämäki A., Layfield R.A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science*. – 2018. – Vol. 362. – № 6421. – P. 1400–1403.
47. Sievers J. Asphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1982. – Vol. 45. – № 4. – P. 289–296.
48. Gil Y., Fuentealba P., Vega A., Spodine E., Aravena D. Control of magnetic anisotropy by macrocyclic ligand distortion in a family of DyIII and ErIII single molecule magnets // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – № 48. – P. 17709–17718.
49. Kong M., Feng X., Wang J., Zhang Y.-Q., Song Y. Tuning magnetic anisotropy via terminal ligands along the Dy...Dy orientation in novel centrosymmetric [Dy₂] single molecule magnets // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50. – № 2. – P. 568–577.
50. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S.-y., Kaizu Y. Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures: A new category of magnets at the single-molecular level // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 31. – P. 11265–11271.
51. AlDamen M.A., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Martí-Gastaldo C., Gaita-Arino A. Mononuclear lanthanide single-molecule magnets based on polyoxometalates // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 28. – P. 8874–8875.
52. AlDamen M.A., Cardona-Serra S., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Arino A., Martí-Gastaldo C., Luis F., Montero O. Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates [Ln(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ and [Ln(β -SiW₁₁O₃₉)₂]¹³⁻ (LnIII = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb) // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48. – № 8. – P. 3467–3479.
53. Singh V., Das D., Anga S., Sutter J.-P., Chandrasekhar V., Bar A.K. Rigid N₃O₂-Pentadentate Ligand-Assisted Octacoordinate Mononuclear Ln(III) Complexes: Syntheses, Characterization, and Slow Magnetization Relaxation // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – № 29. – P. 25881–25890.
54. Bar A.K., Kalita P., Sutter J.-P., Chandrasekhar V. Pentagonal-bipyramid Ln(III) complexes exhibiting single-ion-magnet behavior: A rational synthetic approach for a rigid equatorial plane // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 5. – P. 2398–2401.
55. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J., Long J.R. A N₂S₃- radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 36. – P. 14236–14239.

56. Long J., Habib F., Lin P.-H., Korobkov I., Enright G., Ungur L., Wernsdorfer W., Chibotaru L.F., Murugesu M. Single-molecule magnet behavior for an antiferromagnetically superexchange-coupled dinuclear dysprosium(III) complex // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 14. – P. 5319–5328.
57. Horii Y., Katoh K., Breedlove B.K., Yamashita M. Elongation of magnetic relaxation times in a single-molecule magnet through intermetallic interactions: a clamshell-type dinuclear terbium(III)-phthalocyaninato quadruple-decker complex // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 61. – P. 8561–8564.
58. Fukuda T., Matsumura K., Ishikawa N. Influence of intramolecular f-f interactions on nuclear spin driven quantum tunneling of magnetizations in quadruple-decker phthalocyanine complexes containing two terbium or dysprosium magnetic centers // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 40. – P. 10447–10454.
59. Wang J., Sun C.-Y., Zheng Q., Wang D.-Q., Chen Y.-T., Ju J.-F., Sun T.-M., Cui Y., Ding Y., Tang Y.-F. Lanthanide Single-molecule Magnets: Synthetic Strategy, Structures, Properties and Recent Advances // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2023. – Vol. 18. – № 7. – P. e202201297.
60. Gatteschi D., Sorace L. Hints for the control of magnetic anisotropy in molecular materials // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – Vol. 159. – № 2. – P. 253–261.
61. Layfield R.A., McDouall J.J., Sulway S.A., Tuna F., Collison D., Winpenny R.E. Influence of the N-bridging ligand on magnetic relaxation in an organometallic dysprosium single-molecule magnet // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. – 2010. – Vol. 16. – № 15. – P. 4442–4446.
62. Tang J., Hewitt I., Madhu N.T., Chastanet G., Wernsdorfer W., Anson C.E., Benelli C., Sessoli R., Powell A.K. et al. Dysprosium triangles showing single-molecule magnet behavior of thermally excited spin states // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – № 11. – P. 1729–1732.
63. Zheng Y.-Z., Lan Y., Anson C.E., Powell A.K. Anion-perturbed magnetic slow relaxation in planar {Dy₄} clusters // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – № 23. – P. 10813–10815.
64. Gamer M.T., Lan Y., Roesky P.W., Powell A.K., Clérac R. Pentanuclear dysprosium hydroxy cluster showing single-molecule-magnet behavior // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – № 15. – P. 6581–6583.

65. Wang Y., Li X.-L., Wang T.-W., Song Y., You X.-Z. Slow relaxation processes and single-ion magnetic behaviors in dysprosium-containing complexes // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – № 3. – P. 969–976.
66. Sessoli R., Powell A.K. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – Vol. 253. – № 19-20. – P. 2328–2341.
67. Sun O., Chen P., Li H.-F., Gao T., Sun W.-B., Li G.-M., Yan P.-F. A series of dinuclear lanthanide(III) complexes constructed from Schiff base and β -diketonate ligands: synthesis, structure, luminescence and SMM behavior // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18. – № 24. – P. 4627–4635.
68. Jiang Z., Sun L., Li M., Wu H., Xia Z., Ke H., Zhang Y., Xie G., Chen S. Solvent-tuned magnetic exchange interactions in Dy₂ systems ligated by a μ -phenolato heptadentate Schiff base // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – № 68. – P. 39640–39648.
69. Shtefanets V.P., Shilov G.V., Korchagin D.V., Yureva E.A., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Morgunov R.B., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Zero-Field Slow Magnetic Relaxation in Binuclear Dy Acetylacetonate Complex with Pyridine-N-Oxide // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9. – № 4. – P. 105.
70. Chen L., Niu B., Mansikkämäki A., Liu K., Sun L., Wang W., Xie G., Chen S., Ke H. Alcohol-bridged dinuclear dysprosium single-molecule magnets // *Journal of Molecular Structure*. – 2025. – Vol. 1320. – P. 139673.
71. Zhang X., Vieru V., Feng X., Liu J.-L., Zhang Z., Na B., Shi W., Wang B.-W., Powell A.K., Chibotaru L.F. et al. Influence of Guest Exchange on the Magnetization Dynamics of Dilanthanide Single-Molecule-Magnet Nodes within a Metal–Organic Framework // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 34. – P. 9861–9865.
72. Jiang Y., Brunet G., Holmberg R.J., Habib F., Korobkov I., Murugesu M. Terminal solvent effects on the anisotropy barriers of Dy₂ systems // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 42. – P. 16709–16715.
73. Shen N., Liang J., Qu X., Liu S., Zhu L., Zhang S., Chen L., Zhang J., Hu D., Yin B. The influence of organic bases and substituted groups on coordination structures affording two mononuclear Dy(III) single-molecule magnets (SMMs) and a novel Dy(III)–K(I) compound with unusually coordinated fluorine atoms // *CrystEngComm*. – 2021. – Vol. 23. – № 22. – P. 4013–4027.
74. Sun L., Wei S., Zhang J., Wang W., Chen S., Zhang Y., Wei Q., Xie G., Gao S. Isomeric ligands enhance the anisotropy barrier within nine-coordinated {Dy₂} compounds // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – № 36. – P. 9488–9495.

75. Maity S., Bhunia P., Ichihashi K., Ishida T., Ghosh A. SMM behaviour of heterometallic dinuclear CuII LnIII (Ln = Tb and Dy) complexes derived from N2O3 donor unsymmetrical ligands // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – № 16. – P. 6197–6205.
76. Zhang S., Tang J., Zhang J., Xu F., Chen S., Hu D., Yin B., Zhang J. In situ ligand formation in the synthetic processes from mononuclear Dy(III) compounds to binuclear Dy(III) compounds: synthesis, structure, magnetic behavior, and theoretical analysis // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 2. – P. 816–830.
77. Long J., Basalov I.V., Forosenko N.V., Lyssenko K.A., Mamontova E., Cherkasov A.V., Damjanović M., Chibotaru L.F., Guari Y., Larionova J. et al. Dysprosium single-molecule magnets with bulky Schiff base ligands: modification of the slow relaxation of the magnetization by substituent change // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – Vol. 25. – № 2. – P. 474–478.
78. Long J., Basalov I.V., Lyssenko K.A., Cherkasov A.V., Mamontova E., Guari Y., Larionova J., Trifonov A.A. Synthesis, Structure, Magnetic and Photoluminescent Properties of Dysprosium(III) Schiff Base Single-Molecule Magnets: Investigation of the Relaxation of the Magnetization // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2020. – Vol. 15. – № 17. – P. 2706–2715.
79. Fang Y., Ji X.-Q., Xiong J., Li G., Ma F., Sun H.-L., Zhang Y.-Q., Gao S. Elucidation of the two-step relaxation processes of a tetranuclear dysprosium molecular nanomagnet through magnetic dilution // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 33. – P. 11636–11644.
80. Tian H., Wang B.-L., Lu J., Liu H.-T., Su J., Li D., Dou J. Consecutive one-/two-step relaxation transformations of single-molecule magnets via coupling dinuclear dysprosium compounds with chloride bridges // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 85. – P. 12105–12108.
81. Du J., Duan B., Gao L., Jiang Z., Sun L., Ma P., Li M. A centrosymmetric Dy₂ compound derived from acylhydrazone Schiff base ligand exhibiting zero-field single-molecule magnet behavior // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Vol. 1252. – P. 132223.
82. Wang Q., Gao H.-M., Xue W.-J., Chen K.-Y., Zhang Q., Huang M., Wang R.-F., Fan W.-L., Hua Y.-P., Fang M. Four Ln₂ compounds constructed by a polydentate Schiff base ligand: Gd₂ compound displaying large magnetocaloric effect and Dy₂ compound showing single-molecule magnet behavior // *Polyhedron*. – 2022. – Vol. 212. – P. 115578.

83. Pan F., Sun R., Wang B.-W., Gao S. Adaptability to Crystal Fields in a Series of COT/Monodentate Ligand-Based Dy and Er Single Ion Magnets // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – № 20. – P. 8010–8018.
84. Bernbeck M.G., Hilgar J.D., Rinehart J.D. Probing axial anisotropy in dinuclear alkoxide-bridged Er–COT single-molecule magnets // *Polyhedron*. – 2020. – Vol. 175. – P. 114206.
85. Orlova A.P., Hilgar J.D., Bernbeck M.G., Gembicky M., Rinehart J.D. Intuitive control of low-energy magnetic excitations via directed dipolar interactions in a series of Er(III)-Based complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – Vol. 144. – № 25. – P. 11316–11325.
86. Hilgar J.D., Bernbeck M.G., Rinehart J.D. Million-fold relaxation time enhancement across a series of phosphino-supported erbium single-molecule magnets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 5. – P. 1913–1917.
87. Bazhenova T.A., Kopotkov V.A., Korchagin D.V., Manakin Y.V., Zorina L.V., Simonov S.V., Yakushev I.A., Mironov V.S., Vasiliev A.N., Maximova O.V. et al. A series of novel pentagonal-bipyramidal erbium(III) complexes with acyclic chelating N3O2 Schiff-base ligands: Synthesis, structure, and magnetism // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – № 22. – P. 6908.
88. Sygula A., Fronczek F.R., Rabideau P.W. The first example of η^8 coordination of lithium cations with a cyclooctatetraene dianion: crystal structure of $\text{Li}_2(\text{dibenzo}[\text{a,e}]\text{cyclooctatetraene})(\text{TMEDA})_2$ // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – Vol. 526. – № 2. – P. 389–391.
89. Zhu Y., Zhou Z., Wei Z., Petrukhina M.A. Two-fold reduction of dibenzo[a,e]cyclooctatetraene with group 1 metals: From lithium to cesium // *Organometallics*. – 2020. – Vol. 39. – № 24. – P. 4688–4695.
90. Bloch J., Kradolfer S., Gianetti T.L., Ostendorf D., Dey S., Mougél V., Grützmacher H. Synthesis and characterization of ion pairs between alkaline metal ions and anionic anti-aromatic and aromatic hydrocarbons with π -conjugated central seven- and eight-membered rings // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – № 20. – P. 4742.
91. Castellanos E., Benner F., Demir S. Linear, electron-rich erbium single-molecule magnet with dibenzocyclooctatetraene ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – № 21. – P. 9888–9898.
92. Rogacz K., Brzozowska M., Bas S., Kurpiewska K., Pinkowicz D. Low-coordinate erbium(III) single-molecule magnets with photochromic behavior // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – № 41. – P. 16295–16306.

93. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. New insights into UV laser irradiation effect on luminescent behavior of vitrified films based on mesogenic lanthanide(III) β -diketonate complexes // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2019. – Vol. 382. – P. 111962.
94. Yin J., Zhang X.-M., Zhang X.-M., Gao H.-L., Cui J.-Z. Near-infrared luminescence and magnetism of dinuclear lanthanide complexes constructed from a Schiff-base and different β -diketonate coligands // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 525. – P. 120497.
95. Pramanik K., Sun Y.-C., Brandão P., Jana N.C., Wang X.-Y., Panja A. Macrocyclic supported dinuclear lanthanide complexes with different β -diketonate co-ligands displaying zero field single-molecule magnetic behaviour // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 46. – № 24. – P. 11722–11733.
96. Jiang S.-D., Wang B.-W., Su G., Wang Z.-M., Gao S. A mononuclear dysprosium complex featuring single-molecule-magnet behavior // *Angewandte Chemie*. – 2010. – Vol. 122. – № 41. – P. 7610–7613.
97. Gorshkov E.V., Korchagin D.V., Yureva E.A., Shilov G.V., Zhidkov M.V., Dmitriev A.I., Efimov N.N., Palii A.V., Aldoshin S.M. Effect of ligand substitution on zero-field slow magnetic relaxation in mononuclear Dy(III) β -diketonate complexes with phenanthroline-based ligands // *Magnetochemistry*. – 2022. – Vol. 8. – № 11. – P. 151.
98. Guettas D., Gendron F., Fernandez Garcia G., Riobe F., Roisnel T., Maury O., Pilet G., Cador O., Le Guennic B. Luminescence-driven electronic structure determination in a textbook dimeric Dy(III)-based single-molecule magnet // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 19. – P. 4389–4395.
99. Richardson M. F., Wagner W. F., Sands D. E. Rare-earth tris(hexafluoroacetylacetonates) and related compounds // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1968. – Vol. 30. – № 5. – P. 1275-1289.
100. Cheng Z.-H., Liu R.-C., Gao F. Chiral homodinuclear dysprosium macrocyclic complexes with single-molecule magnetic behaviours // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2024. – Vol. 650. – № 23. – P. e202400139.
101. Yi X., Bernot K., Pointillart F., Poneti G., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Sessoli R. A luminescent and sublimable Dy(III)-based single-molecule magnet // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – Vol. 18. – № 36. – P. 11379–11387.

102. Yi X., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Bernot K. Rational organization of lanthanide-based SMM dimers into three-dimensional networks // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 11. – P. 5213–5219.
103. 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. – Vol. 164. – P. 41–47.
104. Zeng D., Ren M., Bao S.-S., Zheng L.-M. Tuning the coordination geometries and magnetic dynamics of $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ through alkali metal counterions // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – № 2. – P. 795–801.
105. Prokhorova T.G., Korchagin D.V., Shilov G.V., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Yagubskii E.B. The organic ammonium counterion effect on slow magnetic relaxation of the $[\text{Er}(\text{hfac})_4]^-$ complexes // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9. – № 6. – P. 159.
106. Felix G., Tolpygin A.O., Larquey A., Gogolev I.A., Nelyubina Y.V., Guari Y., Larionova J., Trifonov A.A. Multifunctional Dy^{3+} complexes with triphenylmethanolates: Structural diversity, luminescence, and magnetic relaxation // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29. – № 22. – P. 5343.
107. Ai Q., Lan K., Li L., Liu Z., Hu X. Beyond photochromism: alternative stimuli to trigger diarylethenes switching // *Advanced Science*. – 2024. – Vol. 11. – № 48. – P. 2410524.
108. Song X.-Z., Song S.-Y., Zhao S.-N., Hao Z.-M., Zhu M., Meng X., Wu L.-L., Zhang H.-J. Single-crystal-to-single-crystal transformation of a europium (III) metal–organic framework producing a multi-responsive luminescent sensor // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – Vol. 24 – № 26. – P. 4034–4041.
109. Dolinar B.S., Gómez-Coca S., Alexandropoulos D.I., Dunbar K.R. An air stable radical-bridged dysprosium single molecule magnet and its neutral counterpart: redox switching of magnetic relaxation dynamics // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 14. – P. 2283–2286.
110. Dickie C.M., Laughlin A.L., Wofford J.D., Bhuvanesh N.S., Nippe M. Transition metal redox switches for reversible «on/off» and «slow/fast» single-molecule magnet behaviour in dysprosium and erbium bis-diamidoferrocene complexes // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8. – № 12. – P. 8039–8049.
111. Suzuki K., Sato R., Mizuno N. Reversible switching of single-molecule magnet behaviors by transformation of dinuclear dysprosium cores in polyoxometalates // *Chemical Science*. – 2013. – Vol. 4. – № 2. – P. 596–600.

112. Ge J.-Y., Cui L., Li J., Yu F., Song Y., Zhang Y.-Q., Zuo J.-L., Kurmoo M. Modulating single-molecule magnetic behavior of a dinuclear erbium(III) complex by solvent exchange // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 1. – P. 336–343.
113. Cosquer G., Morimoto M., Irie M., Fetoh A., Breedlove B.K., Yamashita M. Photo-control of the magnetic properties of Dy(III) and Ho(III) homometal coordination polymers bridged by a diarylethene ligand // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – № 13. – P. 5996–6002.
114. Ren M., Bao S.-S., Hoshino N., Akutagawa T., Wang B., Ding Y.-C., Wei S., Zheng L.-M. Solvent responsive magnetic dynamics of a dinuclear dysprosium single-molecule magnet // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – Vol. 19. – № 29. – P. 9619–9628.
115. Mohapatra S., Rajeswaran B., Chakraborty A., Sundaresan A., Maji T.K. Bimodal magneto-luminescent dysprosium (DyIII)-potassium (KI)-oxalate framework: magnetic switchability with high anisotropic barrier and solvent sensing // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 9. – P. 1673–1679.
116. Gou X., Sun X., Cheng P., Shi W. Molecular Nanomagnets with Photomagnetic Properties: Design Strategies and Recent Advances // *Magnetochemistry*. – 2025. – Vol. 11. – № 9. – P. 77.
117. Zhou Q., Zhu Z., Ying X., Li X.-L., Tang J. A photochromic dysprosium compound supported by β -diketone dithienylethene ligand // *Chemistry – A European Journal*. – 2025. – Vol. 31. – № 25. – P. e202500527.
118. El Beyrouti N., Houard F., Cordier M., Trzop E., Rigaut S., Le Guennic B., Bernot K., Norel L. A photochromic metallacycle with highly anisotropic Dy–F magnetic units // *Chemical Communications*. – 2023. – Vol. 59. – № 35. – P. 5265–5268.
119. Huang X.-D., Ma X.-F., Zheng L.-M. Photo-responsive single-molecule magnet showing 0D to 1D single-crystal-to-single-crystal structural transition and hysteresis modulation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – Vol. 62. – № 15. – P. e202300088.
120. Cosquer G., Kamila M., Li Z.-Y., Breedlove B.K., Yamashita M. Photo-modulation of single-molecule magnetic dynamics of a dysprosium dinuclear complex via a diarylethene bridge // *Inorganics*. – 2018. – Vol. 6. – № 1. – P. 9.
121. Pinkowicz D., Ren M., Zheng L.-M., Sato S., Hasegawa M., Morimoto M., Irie M., Breedlove B.K., Cosquer G., Katoh K. et al. Control of the single-molecule magnet behavior of lanthanide-diarylethene photochromic assemblies by irradiation with light // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – № 39. – P. 12502–12513.

122. Liu D.-B., Chen W.-W., Sun K., Deng K., Zhang W., Wang Z., Jiang X.-Y. Resettable, multi-readout logic gates based on controllably reversible aggregation of gold nanoparticles // *Angewandte Chemie*. – 2011. – Vol. 123. – № 18. – P. 4189–4193.
123. Balogh D., Tel-Vered R., Freeman R., Willner I. Photochemically and electrochemically triggered Au nanoparticles «sponges» // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 17. – P. 6533–6536.
124. Selvanathan P., Huang G., Guizouarn T., Roisnel T., Fernandez-Garcia G., Totti F., Le Guennic B., Calvez G., Bernot K., Norel L. et al. Highly axial magnetic anisotropy in a N3O5 dysprosium(III) coordination environment generated by a merocyanine ligand // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – № 43. – P. 15222–15226.
125. Selvanathan P., Dorcet V., Roisnel T., Bernot K., Huang G., Le Guennic B., Norel L., Rigaut S. Trans to cis photo-isomerization in merocyanine dysprosium and yttrium complexes // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 12. – P. 4139–4148.
126. Norel L., Bernot K., Gendron F., Gould C., Roisnel T., Delbaere S., Le Guennic B., Jacquemin D., Rigaut S. Coordination-enhanced photochromism in dysprosium dinuclear complexes with photomodulated single-molecule magnet behavior // *Chemistry Squared*. – 2020. – Vol. 4.
127. Cosquer G., Shen Y., Almeida M., Yamashita M. Conducting single-molecule magnet materials // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 23. – P. 7616–7627.
128. Zhang Q., Wei W.-J., Li Q., Pan J., Han S.-D., Hu J.-X., Wang G.-M. Light enhanced proton conductivity in a terbium phosphonate photochromic chain complex // *Science China Chemistry*. – 2021. – Vol. 64. – № 7. – P. 1170–1176.
129. Li G.-M., Xu F., Han S.-D., Pan J., Wang G.-M. Hybrid photochromic lanthanide phosphonate with multiple photoresponsive functionalities // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – № 21. – P. 8379–8385.
130. Guo M., Wu J., Cadore O., Lu J., Yin B., Le Guennic B., Tang J. Manipulating the relaxation of quasi- D_{4d} dysprosium compounds through alternation of the O-donor ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 8. – P. 4534–4542.
131. Li Y., You Y., Zhao P., Liu Z.-Y., Zhang Y.-Q., Yang E.-C., Zhao X.-J. Enhancing the magnetic anisotropy in low-symmetry Dy-based complexes by tuning the bond length // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 15. – P. 11419–11428.
132. Wang H.-S., Zhou P.-F., Wang J., Long Q.-Q., Hu Z., Chen Y., Li J., Song Y., Zhang Y.-Q. Significantly enhancing the single-molecule-magnet performance of a dinuclear

- Dy(III) complex by utilizing an asymmetric auxiliary organic ligand // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 24. – P. 18739–18752.
133. Liu R., Zhang C., Li L., Liao D., Sutter J.-P. Ligand substitution effect on single-molecule magnet behavior in dinuclear dysprosium complexes with radical functionalized phenol as bridging ligands // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41. – № 39. – P. 12139–12144.
 134. Li X.-L., Hu M., Yin Z., Zhu C., Liu C.-M., Xiao H.-P., Fang S.-M. Enhanced single-ion magnetic and ferroelectric properties of mononuclear Dy(III) enantiomeric pairs through the coordination role of chiral ligands // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 28. – P. 3998–4001.
 135. Pointillart F., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Ouahab L. Single-molecule magnet behaviour in a tetrathiafulvalene-based electroactive antiferromagnetically coupled dinuclear dysprosium(III) complex // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – № 37. – P. 10397–10404.
 136. Pointillart F., Guizouarn T., Lefevre B., Golhen S., Cador O., Ouahab L. Rational design of a lanthanide-based complex featuring different single-molecule magnets // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 47. – P. 16929–16934.
 137. Li C., Sun J., Yang M., Sun G., Guo J., Ma Y., Li L. From monomeric species to one-dimensional chain: enhancing slow magnetic relaxation through coupling mononuclear fragments in Ln-rad system // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16. – № 12. – P. 7155–7162.
 138. Pointillart F., Kuropatov V., Mitin A., Maury O., Le Gal Y., Golhen S., Cador O., Cherkasov V., Ouahab L. Lanthanide-based dinuclear complexes involving an o-quinone–tetrathiafulvalene–o-quinone bridging ligand: X-ray structures, magnetic and photophysical properties // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012. – № 29. – P. 4708–4718.
 139. Tu H.-R., Sun W.-B., Li H.-F., Chen P., Tian Y.-M., Zhang W.-Y., Zhang Y.-Q., Yan P.-F. Complementation and joint contribution of appropriate intramolecular coupling and local ion symmetry to improve magnetic relaxation in a series of dinuclear Dy₂ single-molecule magnets // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2017. – Vol. 4. – № 3. – P. 499–508.
 140. Dolinar B. S., Alexandropoulos D. I., Vignesh K. R., James T., Dunbar K. R. Lanthanide triangles supported by radical bridging ligands // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 3. – P. 908–911.

141. Mattei C. A., Lefeuvre B., Dorcet V., Argouarch G., Cador O., Lalli C., Pointillart F. Counterintuitive single-molecule magnet behaviour in two polymorphs of one-dimensional compounds involving chiral binol-derived bisphosphate ligands // *Magnetochemistry*. – 2021. – Vol. 7. – № 11. – Art. 150.
142. Digital innovation in 2030: a glimpse into the future of tech // URL: <https://evashike.net/digital-innovation-in-2030-a-glimpse-into-the-future-of-tech/> (дата обращения: 31.07.2025).
143. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. Single-molecule magnets based on iron (III) oxo clusters // *Chemical Communications*. – 2000. – Vol. 9. – P. 725–732.
144. Ruiz-Molina D., Gerbier P., Rumberger E., Amabilino D.B., Guzei I.A., Folting K., Huffman J.C., Rheingold A., Christou G., Veciana J. et al. Characterisation of nanoscopic [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄] single-molecule magnets: physicochemical properties and LDI- and MALDI-TOF mass spectrometry // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12. – № 4. – P. 1152–1161.
145. Park C.-D., Jung D.-Y. Soluble single-molecule magnet: Mn₁₂-stearate // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2001. – Vol. 22. – № 6. – P. 611–615.
146. Clemente-León M., Soyer H., Coronado E., Mingotaud C., Gómez-García C.J., Delhaès P. Langmuir–Blodgett films of single-molecule nanomagnets // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Vol. 37. – № 20. – P. 2842–2845.
147. Vaknin D., Miller L.L., Eshel M., Bino A. Magnetic molecules at the air/water interface // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – № 33. – P. 8014–8017.
148. Clemente-León M., Coronado E., Soriano-Portillo A., Mingotaud C., Domínguez-Vera J.M. Langmuir–Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 116. – № 1–3. – P. 193–203.
149. Coronado E., Mingotaud C. Hybrid organic/inorganic Langmuir–Blodgett films. A supramolecular approach to ultrathin magnetic films // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 10. – P. 869–872.
150. Coradin T., Larionova J., Smith A.A., Rogez G., Clérac R., Guérin Ch., Blondin G., Winpenny R.E.P., Sanchez Cl., Mallah T. Magnetic nanocomposites built by controlled incorporation of magnetic clusters into mesoporous silicates // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14. – № 12. – P. 896–898.

151. Cavallini M., Biscarini F., Gomez-Segura J., Ruiz D., Veciana J. Multiple length scale patterning of single-molecule magnets // *Nano Letters*. – 2003. – Vol. 3. – № 11. – P. 1527–1530.
152. Phark S., Khim Z.G., Kim B.J., Suh B.J., Yoon S., Kim J., Lim J.M., Do Y. Atomic force microscopy study of $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ single-molecule magnet adsorbed on Au surface // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 43. – № 12R. – P. 8273.
153. Cornia A., Fabretti A.C., Pacchioni M., Zobbi L., Bonacchi D., Caneschi A., Gatteschi D., Biagi R., Del Pennino U., De Renzi V. et al. Direct observation of single-molecule magnets organized on gold surfaces // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – Vol. 42. – № 14. – P. 1645–1648.
154. Zobbi L., Mannini M., Pacchioni M., Chastanet G., Bonacchi D., Zanardi C., Biagi R., Del Pennino U., Gatteschi D., Cornia A., Sessoli R. Isolated single-molecule magnets on native gold // *Chemical Communications*. – 2005. – Vol. 12. – P. 1640–1642.
155. Mannini M., Bonacchi D., Zobbi L., Piras F.M., Speets E.A., Caneschi A., Cornia A., Magnani A., Ravoo B.J., Reinhoudt D.N. et al. Advances in single-molecule magnet surface patterning through microcontact printing // *Nano Letters*. – 2005. – Vol. 5. – № 7. – P. 1435–1438.
156. Phark S.-H., Khim Z.-G., Lim J.-M., Kim J., Yoon S. Study on the films of a single-molecule magnet Mn_{12} modified by the selective insertion of a sulfur-terminated ligand // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 310. – № 2. – P. e483–e485.
157. Naitabdi A., Bucher J.-P., Gerbier P., Rabu P., Drillon M. Self-assembly and magnetism of Mn_{12} nanomagnets on native and functionalized gold surfaces // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 13. – P. 1612–1616.
158. Steckel J.S., Persky N.S., Martinez C.R., Barnes C.L., Fry E.A., Kulkarni J., Burgess J.D., Pacheco R.B., Stoll S.L. Monolayer and multilayer films of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}]$ // *Nano Letters*. – 2004. – Vol. 4. – № 3. – P. 399–402.
159. Fleury B., Catala L., Huc V., David C., Zhong W.Z., Jegou P., Baraton L., Palacin S., Albouy P.-A., Mallah T. A new approach to grafting a monolayer of oriented Mn_{12} nanomagnets on silicon // *Chemical Communications*. – 2005. – Vol. 15. – P. 2020–2022.
160. Kim K., Seo D.M., Means J., Meenakshi V., Teizer W., Zhao H., Dunbar K.R. Mn_{12} -acetate film pattern generated by photolithography methods // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – № 17. – P. 3872–3874.

161. Salman Z., Chow K.H., Miller R.I., Morello A., Parolin T.J., Hossain M.D., Keeler T.A., Levy C.D.P., MacFarlane W.A., Morris G.D. et al. Local magnetic properties of a monolayer of Mn₁₂ single molecule magnets // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7. – № 6. – P. 1551–1555.
162. Seo D.M., Meenakshi V., Teizer W., Zhao H., Dunbar K.R. Enhanced magnetic anisotropy of Mn₁₂-acetate // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 301. – № 1. – P. 31–36.
163. Domingo N., Williamson B.E., Gómez-Segura J., Gerbier Ph., Ruiz-Molina D., Amabilino D.B., Veciana J., Tejada J. Magnetism of isolated Mn₁₂ single-molecule magnets detected by magnetic circular dichroism: Observation of spin tunneling with a magneto-optical technique // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – № 5. – P. 052405.
164. Palacio F., Oliete P., Schubert U., Mijatovic I., Hüsing N., Peterlik H. Magnetic behaviour of a hybrid polymer obtained from ethyl acrylate and the magnetic cluster Mn₁₂O₁₂(acrylate)₁₆ // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – Vol. 14. – № 12. – P. 1873–1878.
165. McInnes E.J.L., Pidcock E., Oganessian V.S., Cheesman M.R., Powell A.K., Thomson A.J. Optical detection of spin polarization in single-molecule magnets Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 31. – P. 9219–9228.
166. Cavallini M., Gomez-Segura J., Albonetti C., Ruiz-Molina D., Veciana J., Biscarini F. Ordered patterning of nanometric rings of single molecule magnets on polymers by lithographic control of demixing // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 24. – P. 11607–11610.
167. Das B., Senapati T., Sahoo M.K., Behera J.N., Senapati K. Interaction of Langmuir–Blodgett films of Mn₁₂ single molecule magnets with superconducting micro-tracks and nano-SQUIDs // *Nanoscale Advances*. – 2025. – Vol. 7. – № 2. – P. 467–476.
168. Sadleir J.E., Smith S.J., Bandler S.R., Chervenak J.A., Clem J.R. Longitudinal proximity effects in superconducting transition-edge sensors // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104. – № 4. – P. 047003.
169. Sadleir J.E., Smith S.J., Bandler S.R., Adams J.S., Busch S.E., Eckart M.E., Chervenak J.A., Kelley R.L., Kilbourne C.A., Porter F.S. et al. Magnetically tuned superconducting transition-edge sensors // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2013. – Vol. 23. – № 3. – P. 2101405–2101405.

170. Voss S., Fonin M., Rüdiger U., Burgert M., Groth U., Dedkov Yu. S. Electronic structure of Mn₁₂ derivatives on the clean and functionalized Au surface // *Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – Vol. 75. – № 4. – Art. 045102.
171. Saywell A., Magnano G., Satterley C. J., Perdigão L. M. A., Britton A. J., Taleb N., Giménez-López M. C., Champness N. R., O'Shea J. N., Beton P. H. Self-assembled aggregates formed by single-molecule magnets on a gold surface // *Nature Communications*. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – Art. 75.
172. Adamek M., Pastukh O., Laskowska M., Karczmarzka A., Laskowski Ł. Nanostructures as the substrate for single-molecule magnet deposition // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 25. – № 1. – P. 52.
173. Патент № WO 2023/041857 A1. Гели, содержащие супрамолекулярные нанотрубки одноцепочечных магнитов / Gels comprising supramolecular nanotubes of single-chain magnets / Houard F., Bernot K., Mannini M., Cucinotta G. // Международная патентная заявка PCT/FR2022/051600. – Заявл. 22.08.2022. – Оpubл. 23.03.2023. – 21 с. – МПК C08L 101/12, B82Y 10/00. – Заявители: Национальный институт прикладных наук Ренна, Университет Флоренции, Университет Ренна, Национальный центр научных исследований Франции, Высшая школа химии. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2023041857>
174. Huang G., Yi X., Jung J., Guillou O., Cador O., Pointillart F., Le Guennic B., Bernot K. Optimization of magnetic relaxation and isotopic enrichment in dimeric Dy^{III} single-molecule magnets // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – № 3–4. – P. 326–332.
175. Chen Chia-Hsiang, Spree Lukas, Koutsouflakis Emmanouil, Krylov Denis S., Liu Fupin, Brandenburg Ariane, Velkos Georgios, Schimmel Sebastian, Avdoshenko Stanislav M., Fedorov Alexander [и др.]. Magnetic hysteresis at 10 K in single molecule magnet self-assembled on gold // *Advanced Science*. 2021. Т. 8. – № 5. С. 2000777.
176. Aulakh D., Bilan H. K., Wriedt M. Porous substrates as platforms for the nanostructuring of molecular magnets // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – № 8. – P. 1011-1030.
177. Domingo N., Bellido E., Ruiz-Molina D. Advances on structuring, integration and magnetic characterization of molecular nanomagnets on surfaces and devices // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – № 1. – P. 258-302.
178. Aulakh D., Liu L., Varghese J. R., Xie H., Islamoglu T., Duell K., Kung C.-W., Hsiung C.-E., Zhang Y., Drout R. J. и др. Direct imaging of isolated single-molecule magnets in

- metal–organic frameworks // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 7. – P. 2997-3005.
179. Li Y., Wang T., Meng H., Zhao C., Nie M., Jiang L., Wang C. Controlling the magnetic properties of dysprosium metallofullerene within metal–organic frameworks // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 48. – P. 19226-19229.
 180. Krylov D.S., Liu F., Brandenburg A., Spree L., Bon V., Kaskel S., Wolter A.U.B., Büchner B., Avdoshenko S.M., Popov A.A. Magnetization relaxation in the single-ion magnet DySc₂N@C₈₀: quantum tunneling, magnetic dilution, and unconventional temperature dependence // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – № 17. – P. 11656-11672.
 181. Weissberger A. *Technique of Organic Chemistry* // Interscience Pub. – New York, USA. – 1955.
 182. Monguzzi A., Milani A., Mech A., Brambilla L., Tubino R., Castellano C., Demartin F., Meinardi F., Castiglioni C. Predictive modeling of the vibrational quenching in emitting lanthanides complexes // *Synthetic metals*. — 2012. — Vol. 161. — № 23–24. — P. 2693–2699.
 183. Agilent. CrysAlis PRO // Agilent Technologies UK Ltd. — Yarnton, Oxfordshire, England. — 2011.
 184. 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. — Vol. 11. — № 5. — P. 1479–1494.
 185. 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. — Vol. 249. — № 17–18. — P. 1693–1708.
 186. 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. – Vol. 9. – № 4. – P. 105.
 187. Штефанец В.П., Санина Н.А., Шилов Г.В., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Алдошин С.М. Соль тетракис(гексафторацетилацетоната) диспрозия(III) с 1,1'-диметил-4,4'-бипиридином – новый моноионный магнит // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2024. – Т. 73. – № 8. – С. 2228.
 188. 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.
189. 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.
 190. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. Molecular Magnets Based on Mononuclear Aqua and Aqua-Chloro Lanthanide (Tb, Dy, Er, Yb) Complexes with Bipyridine // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. — 2021. — Vol. 47. — № 3. — P. 165–173.
 191. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N. Complexes of lanthanide (Dy, Er, Yb) thiocyanates with tetramethylphenanthroline. Synthesis, thermolysis, and SMM properties // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. — 2021. — Vol. 47. — № 4. — P. 244–252.
 192. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N. Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: The effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes // *Dalton Transactions*. — 2019. — Vol. 48. — № 33. — P. 12644–12655.
 193. Aldoshin S.M., Sanina N.A., Nadtochenko V.A., Yur'eva E.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I. Specific spectral properties of a photochromic ferromagnetic (C₂₅H₂₃N₃O₃Cl)CrMn(C₂O₄)₃·H₂O // *Russian Chemical Bulletin*. — 2007. — Vol. 56. — № 6. — P. 1095–1102.
 194. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shilov G.V., Kurganova E.V., Yurieva E.A., Voloshin N.A., Minkin V.I., Nadtochenko V.A., Morgunov R.B. Synthesis and photochemical and magnetic properties of Cr, Mn, Fe, and Co complexes based on the 1-[(1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolin]-8-yl)methyl]pyridinium cation // *Russian Chemical Bulletin*. — 2008. — Vol. 57. — № 7. — P. 1451–1460.
 195. Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K. Molecular photochromic ferromagnetic based on the layered polymeric tris-oxalate of Cr(III), Mn(II) and 1-[(1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline-8-yl)methyl]pyridinium // *Journal of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 826. — № 2–3. — P. 69–74.

196. Wu Z., Wang Q., Li P., Fang B., Yin M. Photochromism of neutral spiropyran in the crystalline state at room temperature // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2021. — Vol. 9. — № 19. — P. 6290–6296.
197. Funasako Y., Miyazaki H., Sasaki T., Goshima K., Inokuchi M. Synthesis, photochromic properties, and crystal structures of salts containing a pyridinium-fused spiropyran: positive and negative photochromism in the solution and solid state // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2020. — Vol. 124. — № 33. — P. 7251–7257.
198. Заявка № 2025117576 от 25.06.2025 «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» / Штефанец В.П., Анохин Д.В., Жидков М.В., Дмитриев А.И., Санина Н.А., Алдошин С.М. — № 2025117576; заявл. 25.06.2025.

Таблица А1 – Основные межатомные расстояния и углы в антипризмах комплекса 4.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Dy(1)-O(5)	2.318(4)	Dy(2)-O(16)	2.330(3)
Dy(1)-O(1)	2.317(4)	Dy(2)-O(9)	2.337(3)
Dy(1)-O(4)	2.329(4)	Dy(2)-O(10)	2.348(3)
Dy(1)-O(2)	2.333(4)	Dy(2)-O(14)	2.349(3)
Dy(1)-O(6)	2.361(3)	Dy(2)-O(11)	2.358(3)
Dy(1)-O(8)	2.365(4)	Dy(2)-O(15)	2.375(3)
Dy(1)-O(3)	2.402(4)	Dy(2)-O(12)	2.376(3)
Dy(1)-O(7)	2.403(4)	Dy(2)-O(13)	2.379(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(5)-Dy(1)-O(1)	92.93(14)	O(16)-Dy(2)-O(9)	124.53(12)
O(5)-Dy(1)-O(4)	85.42(14)	O(16)-Dy(2)-O(10)	71.11(12)
O(1)-Dy(1)-O(4)	144.59(13)	O(9)-Dy(2)-O(10)	73.27(12)
O(5)-Dy(1)-O(2)	143.18(13)	O(16)-Dy(2)-O(14)	72.17(12)
O(1)-Dy(1)-O(2)	87.65(13)	O(9)-Dy(2)-O(14)	152.20(12)
O(4)-Dy(1)-O(2)	73.59(13)	O(10)-Dy(2)-O(14)	95.29(12)
O(5)-Dy(1)-O(6)	87.53(12)	O(16)-Dy(2)-O(11)	72.95(12)
O(1)-Dy(1)-O(6)	144.95(12)	O(9)-Dy(2)-O(11)	75.47(12)
O(4)-Dy(1)-O(6)	70.41(13)	O(10)-Dy(2)-O(11)	103.09(12)
O(2)-Dy(1)-O(6)	112.25(13)	O(14)-Dy(2)-O(11)	132.29(11)
O(5)-Dy(1)-O(8)	146.24(12)	O(16)-Dy(2)-O(15)	80.90(12)
O(1)-Dy(1)-O(8)	88.54(13)	O(9)-Dy(2)-O(15)	128.50(12)
O(4)-Dy(1)-O(8)	111.94(14)	O(10)-Dy(2)-O(15)	151.78(12)
O(2)-Dy(1)-O(8)	70.57(14)	O(14)-Dy(2)-O(15)	72.11(12)
O(6)-Dy(1)-O(8)	72.71(12)	O(11)-Dy(2)-O(15)	71.11(12)
O(5)-Dy(1)-O(3)	71.87(13)	O(16)-Dy(2)-O(12)	128.54(12)
O(1)-Dy(1)-O(3)	71.19(14)	O(9)-Dy(2)-O(12)	77.14(12)

O(4)-Dy(1)-O(3)	74.75(15)	O(10)-Dy(2)-O(12)	73.46(12)
O(2)-Dy(1)-O(3)	73.56(14)	O(14)-Dy(2)-O(12)	75.31(12)
O(6)-Dy(1)-O(3)	140.67(13)	O(11)-Dy(2)-O(12)	152.14(12)
O(8)-Dy(1)-O(3)	139.26(14)	O(15)-Dy(2)-O(12)	124.56(12)
O(5)-Dy(1)-O(7)	71.73(13)	O(16)-Dy(2)-O(13)	151.67(12)
O(1)-Dy(1)-O(7)	71.83(12)	O(9)-Dy(2)-O(13)	74.06(12)
O(4)-Dy(1)-O(7)	139.17(12)	O(10)-Dy(2)-O(13)	137.19(12)
O(2)-Dy(1)-O(7)	141.71(13)	O(14)-Dy(2)-O(13)	100.99(12)
O(6)-Dy(1)-O(7)	75.12(12)	O(11)-Dy(2)-O(13)	94.63(12)
O(8)-Dy(1)-O(7)	76.78(13)	O(15)-Dy(2)-O(13)	70.92(12)
O(3)-Dy(1)-O(7)	125.62(14)	O(12)-Dy(2)-O(13)	72.91(12)

Таблица А2 – Межмолекулярные контакты в комплексе 4.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
F39	F16	2.781	F104	F54	2.895
F32	C46	3.165	O14	C98	3.210
F16	F60	2.836	F50	C98	3.140
F18	O9	2.983	F84	N2	3.011
F18	C67	2.950	F84	C98	2.913
F44	F71	2.863	F77	C97	3.158
F6	F66	2.894	F60	C100	3.118
O1	C90	3.083	F60	C95	3.073
F22	C100	3.133	F60	C94	3.158
O6	C93	3.049	F103	C96	3.143
F38	C93	3.136	F103	C97	3.072
F84	F65	2.889			

Таблица А3 – Межатомные контакты в комплексе 5.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
O1	H48A	2.428	F4B	H27A	2.542
O5	H43A	2.611	F14C	H55A	2.632

O5	H48A	2.634	F29A	H55B	2.660
O9	H55A	2.512	H32A	F38B	2.423
O10	H54B	2.668	F15A	F20C	2.870
O11	H54A	2.569	F9C	F15C	2.903
O11	H55A	2.686	F10B	F14C	2.922
O13	H53A	2.589	F5A	F30A	2.918
H7A	F30C	2.644	F5B	F30B	2.888
H17A	F35C	2.347	F9A	F41C	2.769
F4B	H48A	2.621	F19B	F35C	2.846
F9A	H42A	2.519	F41A	F29B	2.913
F14A	H43A	2.651	F34B	F38B	2.930
F19A	H49A	2.375	F34C	F35B	2.842
F19C	C48	3.063	C7	F14B	3.162
F24C	C49	3.164	C17	F4A	3.065
F24C	H49A	2.643			

Таблица A4 – Межатомные контакты в комплексе **6**.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
C7	F14B	3.162	F45	H22A	2.599
C17	F4A	3.065	F41	H50A	2.506
F4B	C48	3.063	F33	H58A	2.377
F14C	C49	3.164	F38	H51A	2.639
F4	H64A	2.494	F21	F6	2.888
H30A	F50	2.636	F21	F47	2.878
F45	H22A	2.599	F17	F46	2.647
F41	H50A	2.506	F11	F31	2.894
F33	H58A	2.377	F5	F41	2.883
F38	H51A	2.639	F13	F33	2.820
F4	H64A	2.494	F31	F48	2.689
H30A	F50	2.636	F45	F25	2.919

Таблица А5 – Межатомные контакты в комплексе 7.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
O1	H55A	2.702	F15	F26	2.879
O3	H55A	2.569	F6	F35	2.927
O12	H56A	2.532	F14	F26	2.882
O9	H54A	2.510	F24	F32	2.748
O15	H47A	2.710	F8	F44	2.828
F4	H20A	2.645	F9	F39	2.936
F18	H67B	2.570	F48	F47	2.924
F8	H53A	2.470	F48	F27	2.831
F15	H55B	2.511	F38	F30	2.884
F26	H54A	2.660	F31	F30	2.902
F45	H53A	2.540	F33	F25	2.939
F33	H46A	2.277	F15	C14	3.132
F15	F10	2.910	F15	C17	3.167
F9	F11	2.851	F13	C6	3.084
F7	F5	2.885	C22	F31	3.127
F22	F16	2.781	F37	C40	3.102
F16	F31	2.807	F35	C53	3.054
F18	F31	2.895	F35	C52	3.116
F7	F43	2.916	F28	C50	3.106
F4	F40	2.914	F29	C52	3.141
F18	F41	2.881	F33	C46	3.116
F12	F42	2.772			

Таблица А6 – Основные межатомные расстояния и углы в антипризмах комплекса 8.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Er(1)-O(6)	2.306(3)	Er(2)-O(14)	2.287(3)
Er(1)-O(4)	2.311(3)	Er(2)-O(10)	2.297(3)
Er(1)-O(7)	2.311(3)	Er(2)-O(16)	2.303(3)
Er(1)-O(1)	2.322(3)	Er(2)-O(12)	2.310(3)

Er(1)-O(2)	2.327(3)	Er(2)-O(15)	2.313(3)
Er(1)-O(3)	2.330(3)	Er(2)-O(13)	2.333(4)
Er(1)-O(8)	2.348(3)	Er(2)-O(11)	2.346(3)
Er(1)-O(5)	2.358(3)	Er(2)-O(9)	2.363(3)
Угол	ω,град	Угол	ω,град
O(6)-Er(1)-O(4)	144.09(11)	O(14)-Er(2)-O(10)	142.02(13)
O(6)-Er(1)-O(7)	84.50(11)	O(14)-Er(2)-O(16)	98.23(12)
O(4)-Er(1)-O(7)	99.32(12)	O(10)-Er(2)-O(16)	99.41(12)
O(6)-Er(1)-O(1)	96.39(12)	O(14)-Er(2)-O(12)	98.87(12)
O(4)-Er(1)-O(1)	100.24(13)	O(10)-Er(2)-O(12)	86.09(12)
O(7)-Er(1)-O(1)	144.50(12)	O(16)-Er(2)-O(12)	143.82(13)
O(6)-Er(1)-O(2)	145.21(12)	O(14)-Er(2)-O(15)	74.99(12)
O(4)-Er(1)-O(2)	70.30(12)	O(10)-Er(2)-O(15)	142.32(12)
O(7)-Er(1)-O(2)	83.59(11)	O(16)-Er(2)-O(15)	74.91(12)
O(1)-Er(1)-O(2)	75.61(12)	O(12)-Er(2)-O(15)	79.11(12)
O(6)-Er(1)-O(3)	79.98(11)	O(14)-Er(2)-O(13)	75.46(12)
O(4)-Er(1)-O(3)	74.95(12)	O(10)-Er(2)-O(13)	79.24(12)
O(7)-Er(1)-O(3)	141.29(12)	O(16)-Er(2)-O(13)	70.41(13)
O(1)-Er(1)-O(3)	72.86(13)	O(12)-Er(2)-O(13)	145.11(12)
O(2)-Er(1)-O(3)	127.17(12)	O(15)-Er(2)-O(13)	129.89(12)
O(6)-Er(1)-O(8)	73.80(12)	O(14)-Er(2)-O(11)	73.12(12)
O(4)-Er(1)-O(8)	73.73(12)	O(10)-Er(2)-O(11)	72.60(12)
O(7)-Er(1)-O(8)	71.50(12)	O(16)-Er(2)-O(11)	143.22(14)
O(1)-Er(1)-O(8)	142.84(13)	O(12)-Er(2)-O(11)	72.62(13)
O(2)-Er(1)-O(8)	131.69(12)	O(15)-Er(2)-O(11)	132.87(12)
O(3)-Er(1)-O(8)	70.16(13)	O(13)-Er(2)-O(11)	72.82(13)
O(6)-Er(1)-O(5)	72.65(11)	O(14)-Er(2)-O(9)	146.16(12)
O(4)-Er(1)-O(5)	142.74(11)	O(10)-Er(2)-O(9)	71.52(11)
O(7)-Er(1)-O(5)	72.87(12)	O(16)-Er(2)-O(9)	73.66(12)
O(1)-Er(1)-O(5)	73.60(13)	O(12)-Er(2)-O(9)	74.38(12)
O(2)-Er(1)-O(5)	72.61(12)	O(15)-Er(2)-O(9)	71.18(11)

O(3)-Er(1)-O(5)	133.42(13)	O(13)-Er(2)-O(9)	128.45(12)
O(8)-Er(1)-O(5)	132.62(12)	O(11)-Er(2)-O(9)	132.17(12)

Таблица А7 – Межатомные контакты между анионами в комплексе **8**.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
F20	F20	2.726	F9	F32	2.832
F18	F18	2.782	F12	F31	2.827
F11	F29	2.932	F25	F30	2.618
F24	F43	2.872	F46	F44	2.878

Таблица А8 – Контакты между анионами и катионами в комплексе **8**.

Атом 1	Атом 2	d, Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
F23	N2	2.942	F20	C67	3.006
F14	C43	3.167	F39	C45	3.069
F11	C43	3.148	F39	C51	3.104
F4	C69	3.107	F34	C64	3.133
F4	C70	3.080	F32	C82	3.116
F4	C68	3.067			

Таблица А9 – Выборочные длины связей и валентные углы в комплексе **10**.

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Dy(1)-O(2)	2.312(4)	Dy(1)-O(5)	2.360(5)
Dy(1)-O(4)	2.321(5)	Dy(1)-O(7)#1	2.425(5)
Dy(1)-O(1)	2.335(5)	Dy(1)-O(7)	2.514(5)
Dy(1)-O(3)	2.340(5)	Dy(1)-O(6)	2.313(5)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
O(6)-Dy(1)-O(2)	141.30(18)	O(3)-Dy(1)-O(5)	75.70(17)
O(6)-Dy(1)-O(4)	76.94(17)	O(6)-Dy(1)-O(7)#1	92.75(17)
O(2)-Dy(1)-O(4)	73.75(18)	O(2)-Dy(1)-O(7)#1	90.70(16)
O(6)-Dy(1)-O(1)	145.88(16)	O(4)-Dy(1)-O(7)#1	135.36(18)
O(2)-Dy(1)-O(1)	72.48(16)	O(1)-Dy(1)-O(7)#1	79.43(17)

O(4)-Dy(1)-O(1)	130.88(17)	O(3)-Dy(1)-O(7)#1	151.38(17)
O(6)-Dy(1)-O(3)	92.77(17)	O(5)-Dy(1)-O(7)#1	79.17(17)
O(2)-Dy(1)-O(3)	102.21(17)	O(6)-Dy(1)-O(7)	74.26(16)
O(4)-Dy(1)-O(3)	73.18(19)	O(2)-Dy(1)-O(7)	74.10(16)
O(1)-Dy(1)-O(3)	80.31(18)	O(4)-Dy(1)-O(7)	74.85(17)
O(6)-Dy(1)-O(5)	72.89(17)	O(1)-Dy(1)-O(7)	126.62(16)
O(2)-Dy(1)-O(5)	145.27(17)	O(3)-Dy(1)-O(7)	147.48(17)
O(4)-Dy(1)-O(5)	134.97(18)	O(5)-Dy(1)-O(7)	125.72(15)
O(1)-Dy(1)-O(5)	73.03(16)	O(7)#1-Dy(1)-O(7)	60.60(19)

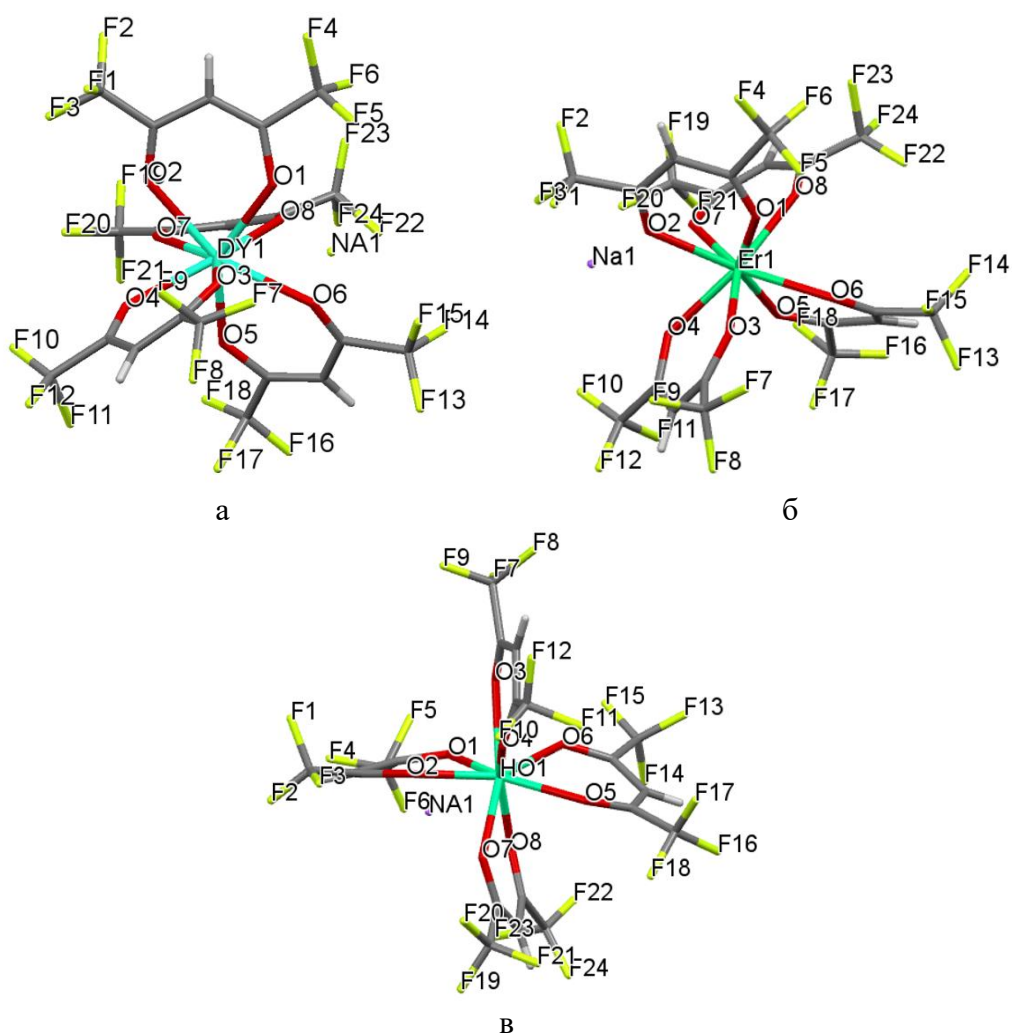


Рисунок Б1. Молекулярные структуры комплексов **1-3** (а-в).

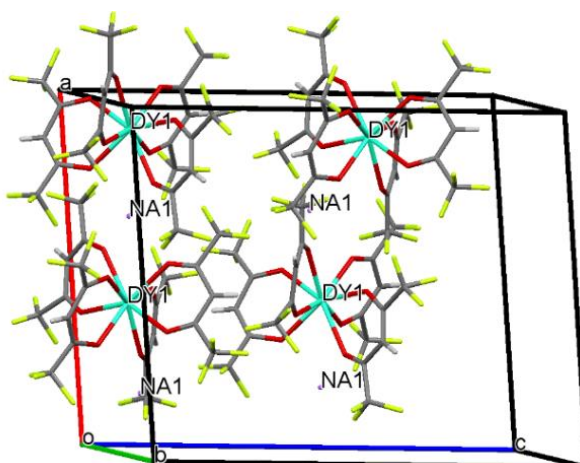


Рисунок Б2. Кристаллическая упаковка комплекса **1**.

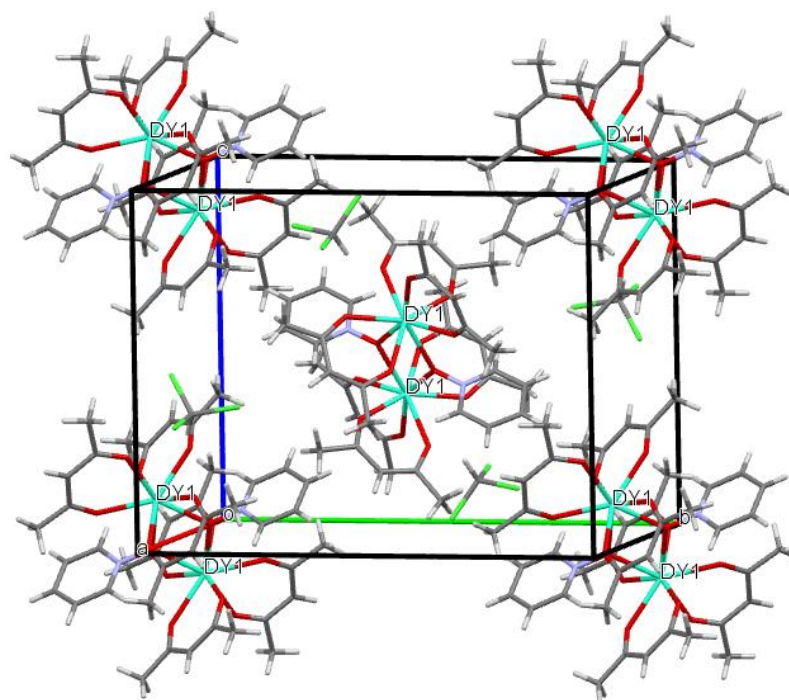


Рис. БЗ. Кристаллическая упаковка **10**.

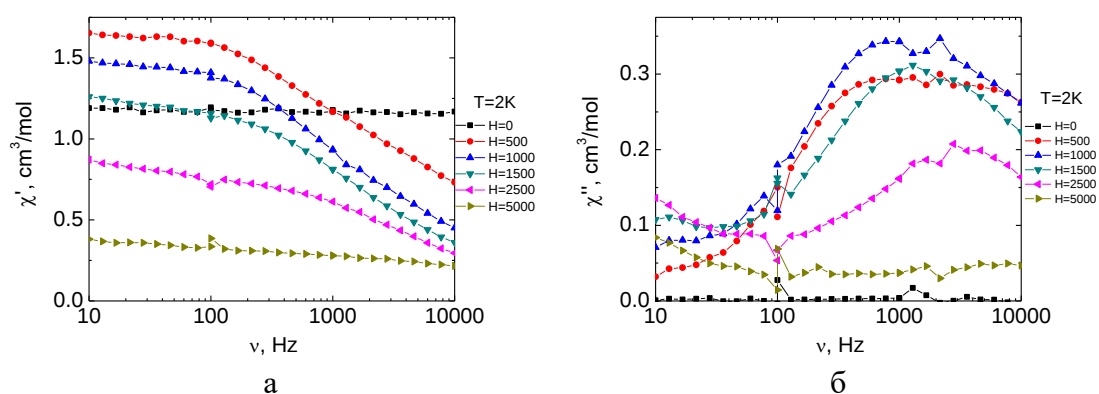


Рисунок Б4. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих магнитной восприимчивости переменного тока для комплекса **1** при воздействии магнитного поля от 0 до 5000 Э при 2 КБ. Линии являются наглядными ориентирами.

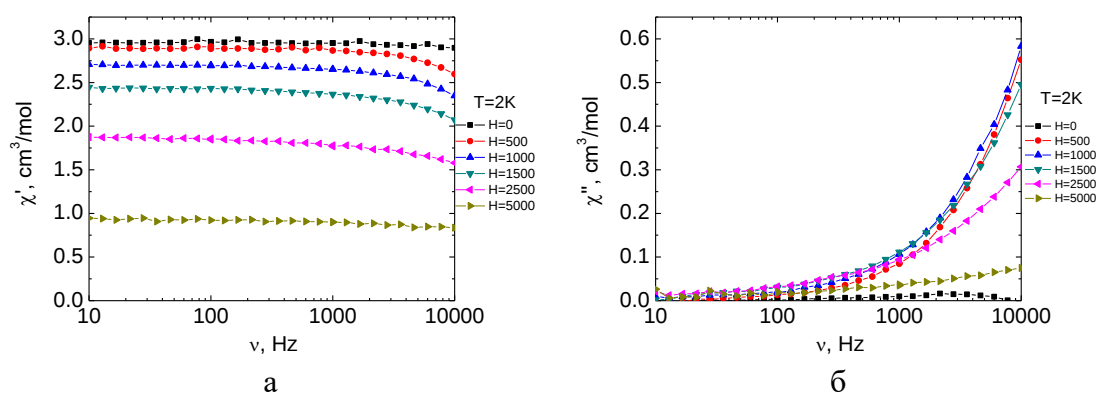


Рисунок Б5. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих магнитной восприимчивости переменного тока для комплекса **8** в магнитном поле от 0 до 5000 Э при 2 КБ. Линии являются наглядными ориентирами.

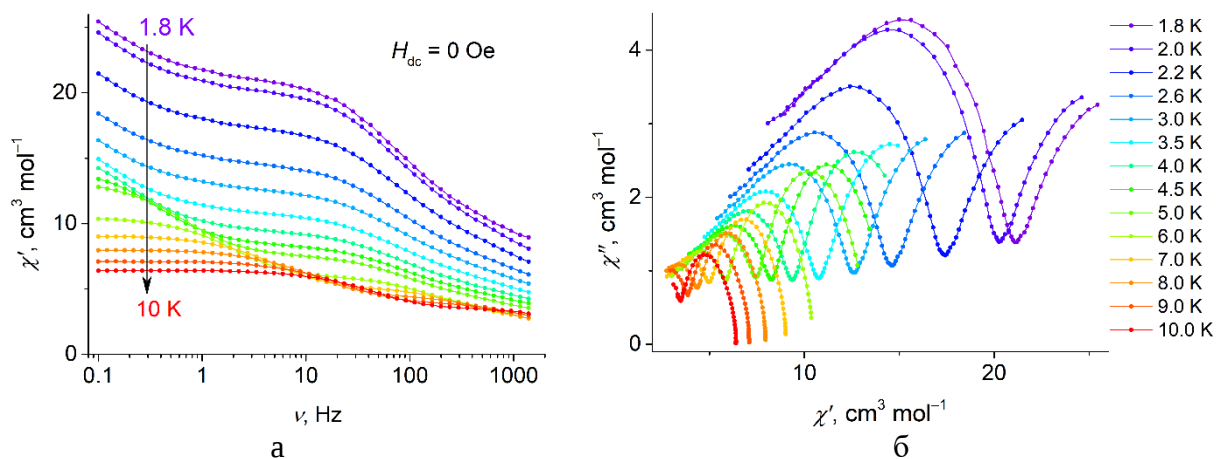


Рисунок Б6. Частотные зависимости синфазной восприимчивости к переменному току (а) и графики Коула-Коула (б) для **10** при нулевом поле и температурах от 1,8 до 10 К.

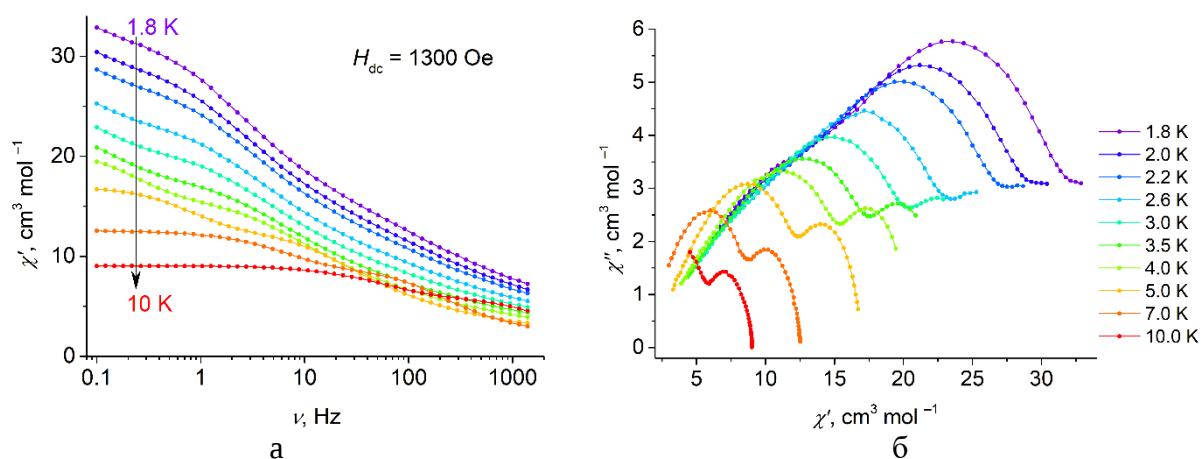


Рисунок Б7. Частотные зависимости синфазной чувствительности к переменному току (а) и графики Коула–Коула (б) для **10** при приложенном поле 1300 Э и температурах от 1,8 до 10 К.

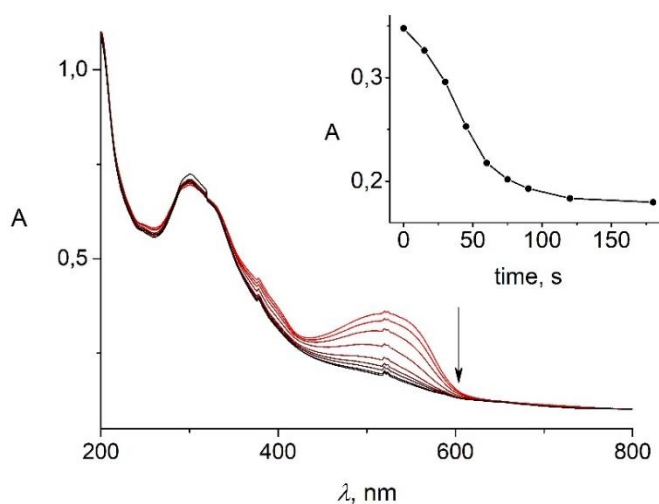


Рисунок Б8. Изменение поглощения в твердом состоянии в **8** во времени при облучении видимым светом (530 нм). Врезка: кинетика уменьшения оптической плотности в открытой форме; точки – поглощение при 535 нм, для наглядности показана сплошная линия.

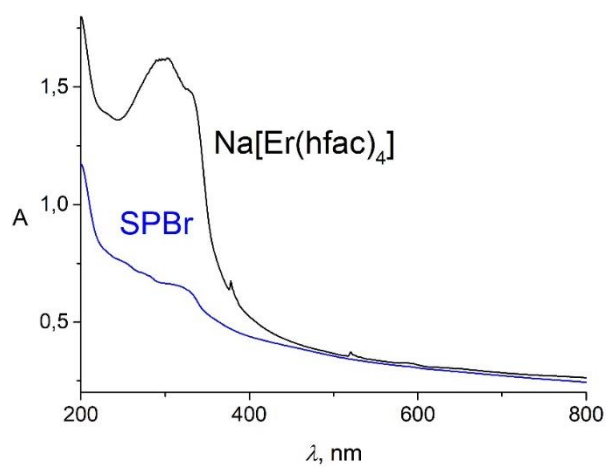


Рисунок Б9. Твердотельное поглощение SPBr ($C_{25}H_{25}N_2OBr$) (синий) и комплекса **8** (чёрный).