

Координационные комплексы фотохромных лигандов в открытой форме, показывающие медленную магнитную релаксацию и свойства моноионных магнитов

Конарев Д.В., Фараонов М.А., Осипов Н.Г., Шестаков А.Ф.

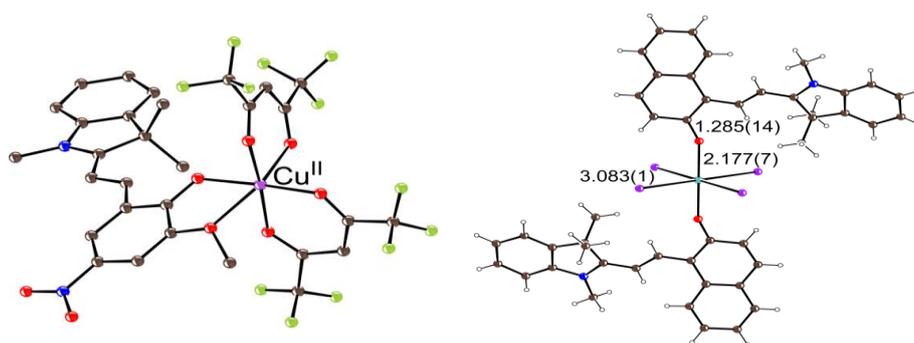
Отдел КиК, Лаборатория Перспективных полифункциональных материалов

Использование бидентантных фотохромных спиропиранов в качестве лигандов для бис(гексафторацетилацетонатов) меди(II) приводит к получению комплекса, который показывает медленную магнитную релаксацию в магнитном поле и магнитный гистерезис при 2 и 0.5 К. Использование монодентантных спиропиранов в качестве аксиальных лигандов для диспрозия и тербия привело к получению координационных комплексов, которые показывают медленную магнитную релаксацию и комплекс с диспрозием является моноионным магнитом с высокими барьерами для перемагничивания спинов и показывает магнитный гистерезис до 8 К.

Аннотация

Взаимодействие бидентантного фотохромного спиропирана 8-метокси-1',3',3'-триметил-6-нитро-спиро[хромен-2,2'-индол] (MNSP) с бис(гексафторацетилацетонатом) меди(II) дает глубокую красно-фиолетовую окраску из-за индуцированного координацией перехода спиропирана в открытую окрашенную мероцианиновую форму. В виде кристаллов получен комплекс $\{Cu^{II}(hfac)_2 \cdot MNSP\}$ (**1**). Два атома кислорода MNSP и четыре атома кислорода hfac координируются на Cu^{II} в **1** с образованием четырех коротких связей Cu-O (1.94-1.97 Å) и двух длинных связей Cu-O (2.22-2.44 Å). В результате ионы Cu^{II} в **1** имеют аксиально удлинённую октаэдрическую геометрию. Значение $\chi_M T = 0.43$ эме·К/моль при 300 К соответствует g-фактору 2.16 для Cu^{II} со спином $S = 1/2$. Магнитный гистерезис наблюдается в **1** при 2 и 0.5 К, поэтому соединение можно отнести к моноионным магнитам (SIM). Была обнаружена медленная магнитная релаксация для комплекса в статическом магнитном поле 2000 Эрстед. Кривая $\chi''(\nu)$ показывает хорошо определяемые максимумы в интервале 2.0 – 6.0 К. Зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ может быть описана линейной комбинацией прямого и Рамановского механизма релаксации, тогда как механизм Орбаха не задействован для ионов Cu^{II} , имеющих спин $S = 1/2$. Для исследования **1** была привлечена импульсная спектроскопия ЭПР, что позволило показать квантовую когеренцию с $T_m \sim 0.3$ μs при 10 К. Нами показано, что лиганд можно обратимо и многократно переключать из открытой в закрытую форму и обратно в составе комплекса при фотооблучении зеленым (548 нм) и УФ-светом (365 нм), соответственн, в растворе дихлорбензола.

Получена серия комплексов $(TBA^+)\{(TMI-NPS)_2-Ln^{III}I_4\}^-$ ($Ln = Dy$ (2), Tb (3)), в которых два фотохромных спиропирановых лиганда (TMI-NPS) в открытой форме аксиально координируются кислородом на ионы диспрозия или тербия с образованием коротких связей O-Ln 2.18-2.20 Å, в то время как экваториальные связи I-La существенно более длинные и превышают 3.0 Å. Такая геометрия способствует проявлению в этих соединениях моноионного магнетизма. Соединение с Dy является моноионным магнетитом в нулевом магнитном поле с высоким барьером блокирования намагниченности ($U_{eff} = 470 \text{ см}^{-1}$), температурой блокирования 8 К. В результате ниже 8 К соединение показывает магнитный гистерезис. Так же соединение с Dy частично может диссоциировать и образовываться обратно в растворе при фотооблучении зеленым и УФ-светом, соответственно. Соединение с Tb также показывает медленную магнитную релаксацию, но только в статическом магнитном поле 2000 Эрстед и магнитный гистерезис не наблюдается для этого соединения вплоть до 2 К.



Структура комплекса $Cu^{II}(hfac)_2 \cdot MNSP$ при 100 К (слева); Геометрия аниона $\{(TMI-NPS)_2 \cdot Ln^{III}I_4\}^-$ с двумя фотохромными лигандами, которые аксиально координируются атомами кислородом на диспрозий (справа). Кислород показан красным, фтор зеленым, углерод коричневым, азот синим, медь

Работа проводилась в рамках Государственного задания № 124013100858-3.

Публикации:

1. N. G. Osipov, M. A. Faraonov, I. A. Yakushev, S. L. Veber, M. V. Fedin, N. N. Denisov, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Kitagawa, D. V. Konarev, Complex of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with photochromic spiropyran in the merocyanine form: Field-induced slow magnetic relaxation and quantum coherence for Cu^{II} ($S = 1/2$) and photoswitching of spiropyran ligand // *Dalton Trans.*, 2025, **54**, 12180–12188. Q2. <https://doi.org/10.1039/d5dt01129a>.
2. N.G. Osipov, M.A. Faraonov, A. V. Kuzmin, S.S. Khasanov, A.A. Dmitriev, N.P. Gritsan, N. N. Denisov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev, Complexes $(TBA^+)\{(TMI-NPS)_2 \cdot La^{III}I_4\}^-$ ($La = Dy, Tb$) with two axial photochromic spiropyran ligands. Partial photoswitching and single ion magnet behaviour with high-spin reversal barrier for dysprosium complex // *Inorg. Chem. Front.*, 2025, **12**, 2092-2102. Q1. <https://doi.org/10.1039/d4qi03198a>