

На правах рукописи

АНДРЕЕВА Александра Юрьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОСВЕННЫХ ОБМЕННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ЛАНТАНОИДОВ
(Ln(III) = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)**

специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент
главный научный сотрудник
Козлова Светлана Геннадьевна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Терещенко Олег Евгеньевич
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
г. Новосибирск

доктор физико-математических наук, профессор
главный научный сотрудник
Устинов Александр Юрьевич
ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»
г. Владивосток

Ведущая организация

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится «29» января 2020 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе
ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан «05» декабря 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время изучение электронного строения и магнитных свойств многоядерных комплексов, в которых два или более парамагнитных центров демонстрируют обменные взаимодействия, остается одной из основных актуальных задач физической химии. Перспективными объектами для таких исследований являются комплексы лантаноидов, имеющие, вследствие наличия *4f*-оболочек, особые магнитные и люминесцентные свойства. Данные материалы используются в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (Gd), молекулярных магнетиков (Dy), катализаторов, преобразователей солнечной энергии, сенсоров и излучателей в видимой (Eu, Tb, Sm) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра. Предположительно варьирование типа лантаноида, окружения и количества парамагнитных ядер в комплексах влияет на величину обменных взаимодействий. Сказанное выше обуславливает выбор объектов исследования – новых биядерных комплексов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bipyH_2 – протонированный 4,4'-бипиридин, Ln = Gd, Tb, Dy, Ho и Er; синтезированы в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХХ СО РАН), а также четырех- и пятиядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ((dbm)⁻ – дибензоилметанат, (O-btd)⁻ – 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол, Ln = Er, Dy, Yb); синтезированы в лаборатории химии полиядерных металл-органических комплексов ИХХ СО РАН). Так как одним из показателей реализации указанных соединений в качестве молекулярных магнетиков является величина обменного взаимодействия, настоящая работа направлена на определение механизмов данного взаимодействия.

Степень разработанности темы. В настоящее время исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов обсуждается как в высокорейтинговых журналах (Chemical Reviews, Magnetochemistry, Reviews of Modern Physics и т.д.), так и на крупных конференциях, посвященных магнетохимии. Среди этих публикаций ряд работ посвящен поиску и установлению корреляций между видом обменных взаимодействий лантаноидов и структурными параметрами комплексов. Многие опубликованные работы содержат данные по магнитной восприимчивости и значениям констант обменных взаимодействий, но лишь в части из них приводится описание механизмов обменных взаимодействий. Исключением являются биядерные комплексы Gd, для которых были исследованы механизмы обменных взаимодействий и установлены корреляции между их характером и структурными параметрами. Таким образом, усиление и расширение исследований для углубленного понимания механизмов, по которым осуществляются

обменные взаимодействия, необходимо для направленного синтеза и дизайна материалов с требуемыми магнитными свойствами.

Цель работы. Выяснение механизмов обменных взаимодействий лантаноидов в новых биядерных комплексах $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$ и Er) и четырех-, пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- исследование магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и определение характера обменных взаимодействий в биядерных комплексах лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$);
- исследование магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и определение характера обменных взаимодействий в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$);
- определение механизмов обменных взаимодействий в исследуемых комплексах лантаноидов при сопоставлении с результатами, полученными при использовании методов структурного анализа и высокоэнергетической спектроскопии.

Научная новизна:

- впервые определены константы и косвенный характер обменных взаимодействий в комплексах: $(\text{bipyH}_2)-[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$);
- найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных комплексах лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$);
- предложен подход для исследования обменных взаимодействий в обменно-связанных четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$), основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) и рентгеноструктурного анализа (**РСА**);
- обнаружена корреляция между длинами связей Ln-O и типом обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов;
- сделан вывод о преимущественно ионном характере связи Ln-O на основе анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (**РАС**).

Теоретическая и практическая значимость. В диссертационной работе предложен и апробирован на четырех- и пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O}-\text{btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O}-\text{btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$) экспериментальный подход, сочетающий магнетохимический эксперимент и его трактовку с помощью анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Такой подход позволяет адекватно интерпретировать экспериментально получаемые значения параметров обмена и влияние электронной структуры и геометрии ближайшего окружения парамагнитных центров, получать информацию о степени ионности связи. Данное обстоятельство является значимым для направленного дизайна и практического получения новых магнитоактивных материалов с ценными технологическими свойствами, что имеет особую актуальность в плане работ по созданию многоядерных мономолекулярных магнитов (MMM, single-molecule magnets, SMMs).

Результаты исследования магнитных свойств комплексов лантаноидов могут быть использованы в учебных пособиях и лекционных курсах, посвященных магнитным свойствам соединений с лантаноидами. Результаты моделирования и исследования L_3 -краев комплексов с лантаноидами могут быть использованы в учебных пособиях и курсах, посвященных рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Методология работы. В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использован метод магнитной восприимчивости. В качестве вспомогательных методов использованы методы РФЭС и РАС с привлечением данных РСА и квантово-химических расчетов. Метод магнитной восприимчивости является неразрушающим высокочувствительным методом, позволяющим определить характер обменного взаимодействия. Спектроскопические методы (РФЭС и РАС) обладают атомной характеристичностью и в совокупности с методом магнитной восприимчивости и с привлечением данных РСА позволяют изучать механизмы обменных взаимодействий в многоядерных комплексах.

На защиту выносятся:

- результаты измерений магнитной восприимчивости биядерных комплексов лантаноидов в температурном интервале 80-300K и значения констант обменных взаимодействий в $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) и четырех-, пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O}-\text{btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O}-\text{btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$);
- параметры моделирования магнитной восприимчивости биядерных комплексов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$,

Tb, Ho, Er) с помощью модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (**ГДВФ**) и ее применимость;

- результаты моделирования спектров поглощения L_3 -краев лантаноидов и анализ расчетов парциальной плотности состояний в четырехъядерных комплексах $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ ($Ln = Dy, Yb$);
- подход для понимания обменных взаимодействий в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов, основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, РФЭС и РСА;
- механизмы обменных взаимодействий в исследованных комплексах лантаноидов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обусловлена применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов исследования: статической магнитной восприимчивости, РФЭС; РАС при сопоставлении с данными РСА и квантово-химическими расчетами, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Значимость основных полученных результатов работы была показана в публикациях в рецензируемых международных журналах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных и российских научных конференциях: 15-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2014), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная чл.-корр. АН, профессору Г.Б. Бокию (Новосибирск, 2015), Всероссийская конференция с международным участием: «Рентгеновские и эмиссионные спектры, химическая связь» XIV (Владивосток, 2016), Всероссийская конференция: «III день редких земель» (Новосибирск, 2017), Международная конференция Спектроскопия Координационных Соединений (Туапсе, 2017), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), III Международная конференция «Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология» (Новосибирск, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора В.М. Шульмана (Новосибирск, 2018).

Публикации. По материалам исследований было опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях (все публикации относятся к журналам, входящим в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science) и 8 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор принимала активное участие в разработке плана и организации диссертационного исследования.

Анализ литературных данных и измерения магнитной восприимчивости в температурном интервале 80-300К исследуемых образцов по теме диссертации выполнены автором в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН. Автором проведен анализ результатов, полученных методами магнитной восприимчивости и РФЭС, совместно с соавторами обсуждались полученные результаты и произведена их подготовка для публикаций. Экспериментальное и теоретическое исследование ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения комплексов лантаноидов автор провела совместно с сотрудником Южного Федерального университета И.А. Панкиным в международной исследовательской лаборатории нанодиагностики в городе Ростов-на-Дону.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия в следующих пунктах:

п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п.3. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п.5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях».

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения, благодарности и списка цитируемой литературы, содержащего 134 наименований. Работа изложена на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* содержится актуальность темы, степень ее разработанности. Поставлены цели работы, определены задачи, научная новизна, и практическая значимость проведенных исследований, перечислены положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* рассматриваются основные виды магнетизма и обменных взаимодействий. Проведен анализ литературных данных и выявлены параметры, влияющие на величину и вид обменных взаимодействий в комплексах лантаноидов. Одними из параметров, которые связаны с величиной, видом обменного взаимодействия являются геометрические параметры комплекса (расстояния лантаноид – мостиковый атом, углы Ln-O-Ln, диэдральные углы Ln-O-O-Ln, O-Ln-Ln-O). Это подтверждается исследованием оксидов лантаноидов и биядерных комплексов. В оксидах лантаноидов большим длинам связей Ln-O в Sm₂O₃, Eu₂O₃ и Yb₂O₃ соответствуют ферромагнитные взаимодействия так же, как и в биядерных комплексах гадолиния большим расстояниям

Gd-Gd соответствует ферромагнитное взаимодействие [1]. Для многоядерных комплексов такая информация отсутствует, поэтому актуальным является исследование и поиск корреляций между расстоянием Ln – мостиковый атом и видом обменного взаимодействия

Механизмы обменного взаимодействия также связаны с характером и особенностями межатомного химического связывания в соединениях лантаноидов. В оксидах возможно образование молекулярных орбиталей, которые в большей степени состоят из Ln $5p$ - и O $2s$ – атомных орбиталей. В многоядерных комплексах лантаноидов связь между атомами редкоземельных элементов и лигандами преимущественно ионная, но можно ожидать помимо ионной связи лантаноид – лиганд присутствие слабой ковалентной составляющей, которая связана с образованием молекулярной орбитали. Чтобы оценить характер химического связывания необходимо знать зарядовое состояние, которое, в свою очередь, может быть определено из экспериментальных данных. Анализ литературы показал, что метод РФЭС успешно применяется для определения зарядов на атомах и уточнения химического связывания, в то время как XANES-спектроскопия позволяет уточнить локальное окружение атомов лантаноидов в исследуемых комплексах.

Во *второй главе* приведены методики описания проведения экспериментов: по измерению магнитной восприимчивости методом Фарадея, регистрации спектров РФЭС, XANES, а также синтез и структура исследуемых образцов. Измерение магнитной восприимчивости проводилось на установке «Весы Фарадея» в температурном диапазоне 80-300К в ИНХ СО РАН. РФЭС-спектры регистрировались сотрудником С.В. Кошечевым ИК СО РАН из группы исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов. Калибровка полученных РФЭС-спектров при наличии поверхностной подзарядки проводилась по внутреннему стандарту, роль которого выполняла линия спектра $C1s$, относящаяся к бензолному кольцу. Для определения его энергии связи было проведено разложение спектров на отдельные компоненты с помощью программы XPSpeak. Регистрация XANES-спектров проводилась с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS совместно с И.А. Панкиным – сотрудником Международной исследовательской лаборатории нанодиагностики Южного Федерального университета (г. Ростов-на-Дону).

Синтез биядерных комплексов общей формулы $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2$ (Ln= Gd(I), Tb(II), Dy(III), Ho(IV) и Er(V)) был проведен в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН к.х.н. Ю.М. Литвиновой.

Синтез четырех и пятиядерных комплексов лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Dy** для Ln = Dy, **1Er** для Ln = Er и **1Yb** для Ln = Yb), $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Dy** для Ln = Dy, **2Er** для Ln = Er и **2Yb** для Ln = Yb) и $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (**3Dy** для Ln = Dy, **3Er** для Ln = Er и **3Yb** для Ln = Yb) был выполнен в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИХХ СО РАН н.с., к.х.н. Т. С. Сухих. Рентгеноструктурные данные для соединений **1Ln** и **2Ln** были получены для кристаллов, содержащих сольватированные молекулы толуола (**1Ln**) или THF (**2Ln**), тогда как исследования магнитных свойств, получение экспериментальных РФЭС- и XANES-спектров проводилось для десольватированных порошкообразных образцов. С целью проверки, что локальная геометрия окружения лантаноидов в сольватированных соединениях не сильно изменяется при десольватации, была изучена их атомная и электронная структура с помощью XANES-спектроскопии с последующим DFT-моделированием XANES-спектров. Для моделирования XANES-спектров данных комплексов использовалась структура, полученная методом PCA для сольватированных образцов, но без молекул сольватов, и далее полученные модельные спектры сравнивались с экспериментальными XANES-спектрами десольватированных порошкообразных комплексов. Для моделирования XANES Ln L_3 -края был выбран метод конечных разностей в приближении полного потенциала программы FDMNES. С целью проверки адекватности выбранного теоретического подхода были промоделированы спектры соединений Dy_2O_3 и Yb_2O_3 . Применяемый теоретический подход хотя и позволяет хорошо воспроизвести все особенности, наблюдаемые в экспериментальных спектрах, тем не менее, обнаруживается недооценка энергетической щели между особенностью А и спектральными особенностями с более высокой энергией (В, С и D, рис.1). Несоответствие энергетического положения означает, что при сравнении моделируемых спектров с экспериментальными L_3 -XANES-спектрами, полученными для комплексов лантаноидов, энергетическое положение вторых максимумов поглощения (особенность С) должно подбираться так, чтобы соответствовать экспериментальному пику, так как можно ожидать недооценку межатомных расстояний вблизи ионов Ln. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров L_3 -краев XANES (рис. 2) для четырехядерных комплексов диспрозия и иттербия показало, что разности теоретических спектров **1Ln-2Ln** демонстрируют различия как для Dy, так и для Yb комплексов, наблюдаемые не только в изменении интенсивности второго пика поглощения (особенность С), но и в сдвиге энергии в сторону более низкого энергетического диапазона для комплексов, имеющих шесть (dbm)⁻ лигандов.

Причинами наблюдаемой более высокой интенсивности пика WL (белой линии) (особенность A) для соединений **1Dy** и **1Yb** по сравнению **2Dy** и **2Yb**, а также интенсивности второго основного максимума поглощения (особенность C) и его небольшой энергетический сдвиг (более четко отраженный в теоретических спектрах XANES) являются структурные различия четырехъядерных комплексов: первая координационная сфера комплексов **1Dy** и **1Yb** отличается одним атомом O по сравнению с **2Dy** и **2Yb**, имеющими координированный атом N. Усредненные длины связей Ln-N (Ln = Dy, Yb), составляющие 2,55 и 2,53Å соответственно, что длиннее, чем усредненные длины связей Ln-O равные 2,34 и 2,31Å в комплексах Dy и Yb, соответственно. Присутствие атома N вместо атома O в первой координационной сфере Ln приводит к более сильному локальному искажению в комплексах **2Dy**, **2Yb** (6 лигандов O-btd⁻), тогда как один из двух неэквивалентных ионов Ln в комплексах **1Dy**, **1Yb** (4 лиганда O-btd⁻) координируется исключительно донорными атомами O лигандов (рис. 3). Изменения в экспериментальных XANES-спектрах, полученных для Ln-комплексов с различным соотношением лигандов (dbm)⁻:(O-btd)⁻ объясняются разным содержанием удлинённых Ln-N связей и Ln-O, приводящим к делокализации незанятых *d*-состояний и отраженным в моделируемых спектрах. Все спектральные особенности спектров L₃-краев XANES, экспериментально наблюдаемые для четырехъядерных и пятиядерных комплексов и форма спектров L₃-края XANES и др. были успешно воспроизведены DFT-моделированием в программе FDMNES, подтверждая, тем самым, исходное предположение о близких структурных параметрах сольватированных и десольватированных образцов. Таким образом, локальное сходство атомной структуры между сольватированными и десольватированными синтезированными образцами Ln-комплексов в рамках данного исследования было доказано спектроскопией L₃-краев.

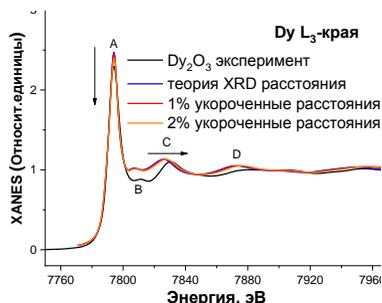


Рис. 1. XANES-спектры Dy L₃-краев, смоделированные для структурной модели Dy₂O₃ из базы данных и с дальнейшим сжатием элементарной ячейки на 1% и 2% по сравнению с экспериментальными спектрами Dy₂O₃ (чёрная кривая).

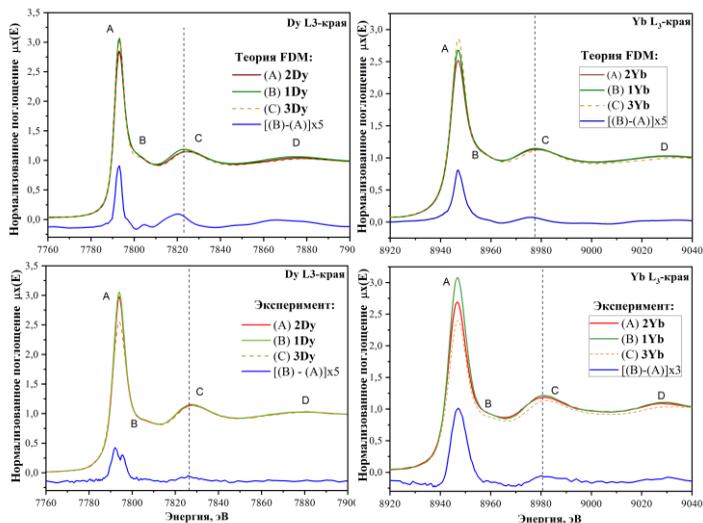


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры L_3 –краев XANES, увеличенные разности спектров ($1Ln-2Ln$) XANES для четырехъядерных и пятиядерных комплексов и усредненная энергия положений вторых максимумов C (вертикальные пунктирные линии).

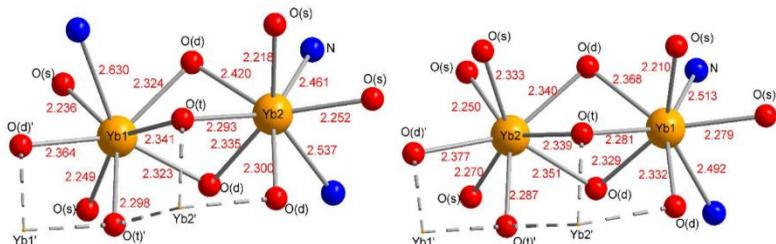


Рис. 3. Первая координационная сфера двух кристаллографически неэквивалентных атомов Yb комплексов $2Yb$ (слева) и $1Yb$ (справа).

Третья глава содержит экспериментальные данные и их обсуждение для биядерных комплексов $(bi\mu H_2O)[Ln(H_2O)_6]\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}_2$ ($Ln = Gd(I), Tb(II), Dy(III), Ho(IV)$ и $Er(V)$). Биядерные комплексы **I-V** характеризуются триклинной сингонией (пространственная группа $P\bar{1}$) и наличием в них димерного фрагмента $\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}_2^{2-}$, в котором два кластерных аниона $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$ связаны между собой цианомостиковыми лигандами через катионные комплексы лантаноида $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$. Координационное число катионов Ln^{3+} равно 8: координационный полиэдр, представленный квадратной антипризмой, образован 2 атомами азота CN-групп кластерного аниона и шестью атомами кислорода молекул воды (рис.4).

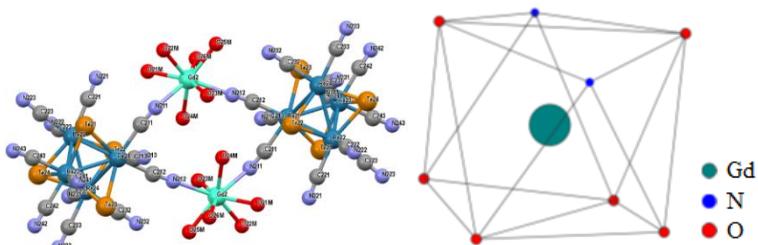


Рис 4. Строение анионного димерного фрагмента $[\{Gd(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2^{2-}$ (слева), координационный полиэдр катиона Gd^{3+} в комплексе **I** (справа). Молекулы воды не представлены.

Линейная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры для комплексов **I-V** позволила аппроксимировать полученные данные с помощью закона Кюри-Вейсса [2]:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

где C – постоянная Кюри, θ – постоянная Вейсса. Из величин $\chi(T)$ были рассчитаны эффективные значения магнитного момента ($\mu_{эфф} = \sqrt{8 \cdot \chi \cdot T}$) и, учитывая, что в молекуле исследуемых комплексов присутствуют 2 атома лантаноидов, были получены значения магнитного момента, приходящиеся на 1 атом лантаноида, используя соотношение:

$$\mu_{эфф}^{Ln} = \frac{\mu_{эфф}}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

Полученные значения констант Кюри и Вейсса, и значения эффективных магнитных моментов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса
температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости
биядерных комплексов лантаноидов

Комплекс	C , см ³ ×К/моль	$\theta^{эксп}$, К	$\mu_{эфф}^{теор}$, μ_B	$\mu_{эфф}^{эксп}$, μ_B	$\mu_{эфф}^{Ln}$, μ_B
I (Ln=Gd)	10,9±0,2	21±4	7,94	9,34±0,09	6,60±0,06
II (Ln=Dy)	12,69±0,06	5±1	10,65	10,08±0,03	7,13±0,02
III (Ln=Tb)	19,1±0,2	31±2	9,72	12,4±0,2	8,8±0,1
IV (Ln=Ho)	26,9±0,1	-0,7±0,5	10,61	14,67±0,03	10,37±0,02
V (Ln=Er)	18,2±0,2	14±3	9,58	12,06±0,07	8,53±0,05

Примечание. C – константа Кюри; $\theta^{эксп}$ – константа Вейсса; $\mu_{эфф}^{теор}$ – значение эффективного магнитного момента, рассчитанное теоретически; $\mu_{эфф}^{эксп}$ – значение эффективного магнитного момента, приходящееся на два иона лантаноида при 300К из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $\mu_{эфф}^{Ln}$ – значение эффективного магнитного момента при 300К, рассчитанное на один ион лантаноида из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса.

Во всех биядерных комплексах обнаружены ферромагнитные обменные взаимодействия, за исключением комплекса с Ho, в котором обнаружено антиферромагнитное обменное взаимодействие (рис. 5).

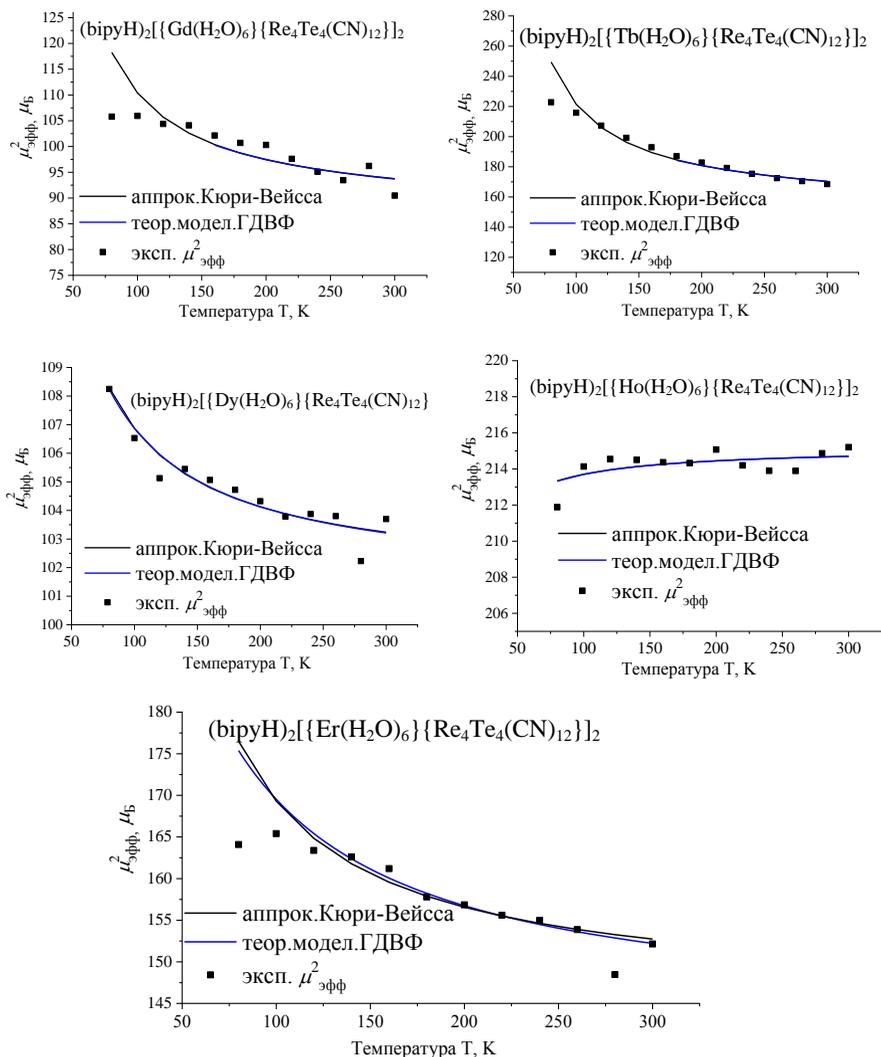


Рис. 5. Графики зависимостей квадрата ($\mu_{эфф}^2, \mu_B^2$) эффективного магнитного момента от температуры для комплексов I, II, III, IV, V

Для определения механизма обменного взаимодействия были проанализированы структурные данные. Минимальные расстояния между

ионами лантаноидов ($\sim 6,2\text{\AA}$) больше суммы двух ионных радиусов $4f$ -оболочки ($2,4\text{\AA}$), соответственно в этих системах должно реализоваться косвенное обменное взаимодействие. В данных комплексах возможен единственный путь реализации косвенного обмена: обменный канал через мостиковые лиганды CN (рис. 6). Анализ углов и расстояний обменного канала показал, что при увеличении межзатомных расстояний цианомостикового лиганда увеличиваются значения констант обменного взаимодействия в ряду комплексов $\text{Dy} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb}$, однако с углами $\angle \text{X-Ln-X}$ и $\angle \text{C-Re-C}$ такой корреляции не обнаружено. То есть, чем больше расстояния, ответственные за косвенный обменный механизм, тем больше вероятность ферромагнитного обменного взаимодействия.

Для моделирования поведения эффективного магнитного момента от температуры для биядерного комплекса было использовано выражение [2]:

$$\frac{\chi \cdot 3kT}{\mu_B} = \mu_{\text{эфф}}^2 = g^2 \frac{\sum_{S_1+S_2} S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)}{\sum_{S=|S_1-S_2|}^{S_1+S_2} (2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)} \quad (4)$$

и используя формулу:

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_{m=1}^k Z_m J_m \quad (5)$$

были получены значения $\theta^{\text{мод}}$ константы Вейсса (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости и результаты моделирования согласно модели ГДВФ для соединений I-V

Комплекс	C , $\text{см}^3 \times \text{К} / \text{моль}$	$\theta^{\text{эксп}}$, К	$J^{\text{мод}}$, К	$\theta^{\text{мод}}$, К	g
I (Ln=Gd)	10,9±0,2	21±4	3,46±0,05	36±4	1,89±0,01
II (Ln=Dy)	12,69±0,06	5±1	0,94±0,01	5,5±0,3	2,40 ±0,02
III (Ln=Tb)	19,1±0,2	31±2	6,1±0,2	48±1	2,48±0,05
IV Ln=Ho)	26,9±0,1	-0,7±0,5	-0,17±0,01	-0,7±0,5	4,23±0,06
V (Ln=Er)	18,2±0,2	14±3	8,0±0,2	19,9±0,6	4,36 ±0,07

Примечание. C – константа Кюри; $\theta^{\text{эксп}}$ – константа Вейсса, полученная из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $J^{\text{мод}}$, $g^{\text{мод}}$ – обменная константа и g -фактор, полученные в результате моделирования.

Для всех комплексов получено удовлетворительное согласие между значением $\theta^{\text{мод}}$ и $\theta^{\text{эксп}}$. Значения g -фактора возрастают с ростом порядко-

вого номера, что говорит об увеличении спин-орбитального взаимодействия в ряду $Gd \rightarrow Dy \rightarrow Tb \rightarrow Ho \rightarrow Er$ и согласуется с теоретическими представлениями.

В *четвертой главе* приведены результаты исследований четырех- и пятиядерных комплексов $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln = Er, Dy, Yb$).

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов [3,4] комплексы $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (**3Ln**) образованы пятью катионами Ln, расположенными в вершинах квадратной пирамиды. Четыре иона Ln, лежащих в плоскости, формируют квадрат, состоящий из двух неэквивалентных пар ионов, т.е. ионы лантаноидов, расположенные по диагонали квадрата, принадлежат к одному типу. Каждый атом лантаноида находится в квадратно-антипризматическом окружении восьми атомов кислорода (рис. 7).

В комплексе есть четыре типа кислорода: q-O, t-O, d-O и s-O в соотношении 1:4:4:16. q-O связан с четырьмя атомами лантаноидов; t-O связан с тремя атомами лантаноида; d-O - с двумя атомами лантаноида, s-O - с одним атомом лантаноида. Соединения $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (**1Ln**) и $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (**2Ln**) являются центросимметричными и содержат фрагмент $\{Ln_4(OH)_2\}$, в котором ионы Ln, лежащие в вершинах искаженного ромба, связаны μ_3 -OH лигандами (рис. 8). Лантаноиды дополнительно координируют 10 органических лигандов, которые дополняют координационный узел центральных атомов до искаженной квадратной антипризмы. Каждый центральный атом окружен одним хелатным (dbm)⁻ и тремя хелатными мостиковыми лигандами (dbm)⁻ и / или (O-btd). В комплексах **1Ln** и **1Ln** есть три типа кислорода: t-O, d-O и s-O, связанные с 3-мя, 2-мя и одним ионами лантаноидов. Для **1Ln** их соотношение составляет 2: 6: 10, а для **2Ln** их соотношение составляет 2: 6: 8.

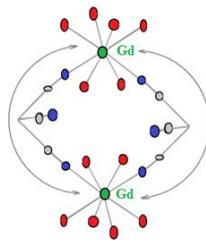


Рис. 6. Обменный канал между ионами лантаноидов на примере комплекса **1** с Gd

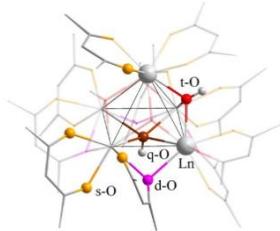


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов **3Dy**, **3Er**, **3Yb**. Эквивалентные фрагменты молекулы показаны прозрачным цветом. Разными цветами обозначены различные типы атомов O: s-O (оранжевый), d-O (пурпурный), t-O (красный) и q-O (коричневый).

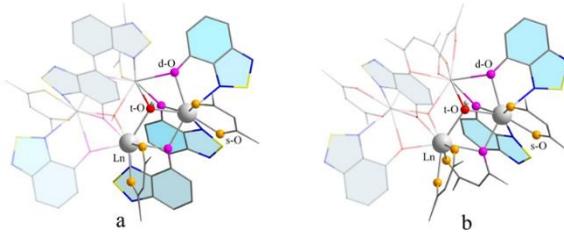


Рис. 8. Схематическое изображение комплексов (2Dy, 2Er, 2Yb) бТНФ (слева) и комплексов (1Dy, 1Er, 1Yb) 7C7·H8 (справа).

Из величин $\chi(T)$ были рассчитаны эффективные значения магнитного момента ($\mu_{эфф} = \sqrt{8 \cdot \chi \cdot T}$) (табл. 3). Графики зависимостей обратной магнитной восприимчивости от температуры представлены на рис. 9.

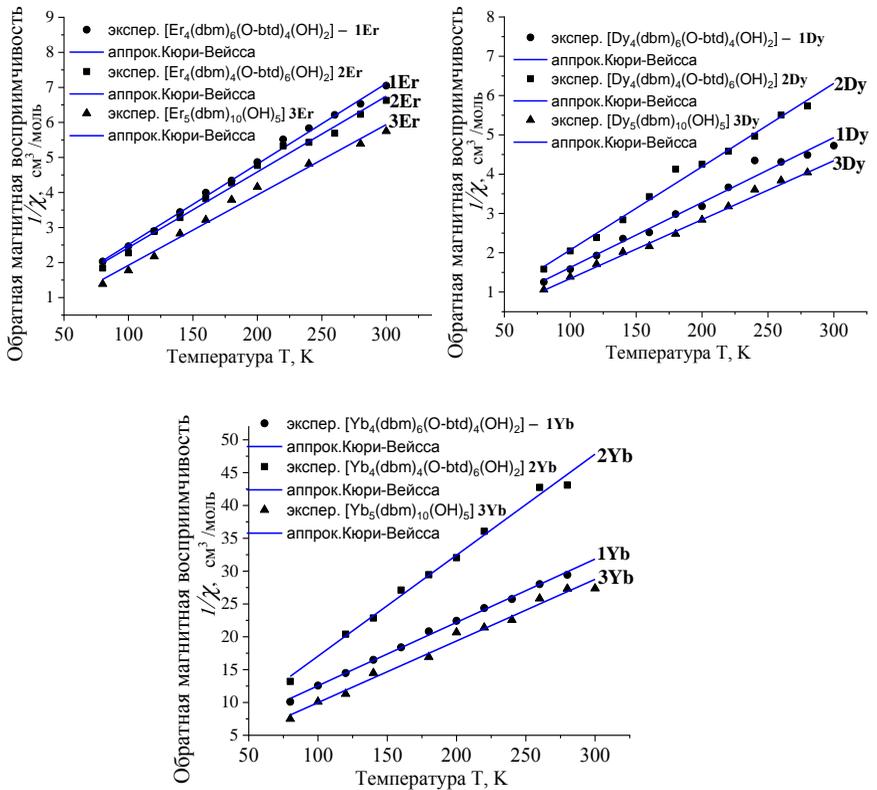


Рис. 9. Графики температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости четырех- и пятиядерных комплексов (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

Для четырехъядерных комплексов эрбия и иттербия $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Er**, **1Yb**) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Er**, **2Yb**) постоянные Вейсса отрицательны, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между атомами-носителями магнитного момента. В четырехъядерных диспрозиевых комплексах $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Dy**) и $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Dy**) $\theta^{\text{вкп}}$ – положительная, что свидетельствует о ферромагнитном взаимодействии. В пятиядерных (**3Ln**) комплексах Er и Dy наблюдается ферромагнитное поведение при понижении температуры, в то время как в комплексе Yb – антиферромагнитное.

Обменное взаимодействие между магнитными моментами может реализоваться по двум механизмам, как говорилось выше. В данном случае перекрытия атомных волновых функций не ожидается, так как средние расстояния Ln-Ln $\sim 3,5\text{Å}$ больше чем суммы двух средних ионных радиусов ($2 \times 1,2\text{Å}$). Следовательно, в этих комплексах можно ожидать косвенный обмен, в частности через атомы кислорода. Наиболее вероятен обмен через позиции t-O в четырехъядерных комплексах и через позиции q-O, t-O в пятиядерных, так как это ближайшие атомы к парамагнитным центрам. Длины связи между атомами лантаноида и кислорода в исследуемых соединениях коррелируют с типом магнитных взаимодействий. Например, в четырехъядерных комплексах **1Dy** и **2Dy** с ферромагнитной природой обменных взаимодействий расстояния Dy-Dy больше на $\sim 0,04\text{Å}$, чем соответствующие межатомные расстояния Er-Er в **1Er** и **2Er**, Yb-Yb в **1Yb** и **2Yb**, для которых наблюдаются антиферромагнитные взаимодействия. Определение углов лантаноид - мостиковый атом - лантаноид показало отсутствие корреляции с величинами константы обменного взаимодействия. Аналогичная тенденция наблюдается для пятиядерных соединений **3Ln**. Расстояния Yb-Yb для **3Yb** короче на $\sim 0,04\text{Å}$, чем аналогичные расстояния Ln-Ln в комплексах **3Er** и **3Dy** с ферромагнитным характером взаимодействия.

Изменение характера Ln-O взаимодействия должен приводить к сдвигам энергетических положений (энергий связи) линий в РФЭС-спектрах атомов кислорода и лантаноида. На рис. 10 представлены РФЭС *O1s* спектры четырехъядерных комплексов Dy (спектры для четырехъядерных комплексов Er и Yb выглядят и разложены подобным образом). РФЭС *O1s* спектры **1Ln** и **2Ln** характеризуются тонкой структурой, которая связана с неэквивалентными типами атомов кислорода. Основываясь на структурных данных, полученные спектры были промоделированы тремя пиками различной интенсивности, соответствующей концентрации данного типа кислорода в комплексе.

Т а б л и ц а 3

**Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости
обратной магнитной восприимчивости комплексов 1Lн-3Lн**

Комплексы	1Er	2Er	3Er	1Dy	2Dy	3Dy	1Yb	2Yb	3Yb
$\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. T=300К	18,5	19,0	20,4	22,5	-	-	8,9	-	9,4
$\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. T=300К	18,4	18,9	20,1	22,1	19,5	23,5	8,7	7,1	9,1
$\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. T=80К	17,8	18,6	21,5	22,6	20,1	24,6	8,0	7,0	9,2
$\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. T=80К	17,7	17,9	20,5	22,2	19,7	24,8	7,8	6,8	8,9
$C \text{ см}^3 \times \text{К} / \text{моль}$	44±1	46±1	50±2	60±2	47±2	66±2	10,4±0,3	6,5±0,2	10,6±0,4
$\theta^{эксп}, \text{К}$	-9±3	-12±6	4±8	2±8	2±6	10±4	-30±3	-11±6	-6±8
R	0,998	0,995	0,984	0,992	0,989	0,998	0,992	0,992	0,986
$\mu_{теор}, \mu_B$ для 1 иона	9,6	9,6	9,6	10,7	10,7	10,7	4,5	4,5	4,5

Примечание: $\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. – экспериментальные значения эффективного магнитного момента; $\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. – значения эффективного магнитного момента из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $\mu_{теор}$ – теоретические значения эффективного магнитного момента, приведенное в расчете на один ион лантаноида; C – константа Кюри; $\theta^{эксп}$ – константа Вейсса; R -фактор.

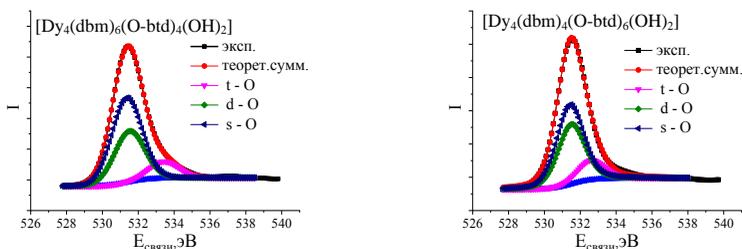


Рис. 10. РФЭС $O1s$ спектры четырехъядерных комплексов:

$[Dy_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2] - 1Dy$ (слева); $[Dy_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2] - 2Dy$ (справа).

Для комплексов $2Ln$ $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ соотношение площадей этих пиков разложения (2:6:8) согласуется с соотношением типов кислорода (t-O:d-O:s-O), которое также согласуется со структурными данными. В комплексах $1Ln$ $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ эти соотношения равны 2:6:10 (t-O:d-O:s-O), которые также согласуются со структурными данными. Следует отметить, что d-O и s-O атомы четырехъядерных комплексов характеризуются близкими значениями энергий связи (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Энергетические позиции РФЭС $O1s$ линий ($E_{связи}$, эВ) комплексов $1Ln$, $2Ln$ и $3Ln$

Комплексы	q-O	t-O	d-O	s-O
$[Er_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (1Er)	–	533,3±0,3	531,1±0,3	531,7±0,3
$[Er_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (2Er)	–	533,7±0,3	531,5±0,3	531,4±0,3
$[Dy_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (1Dy)	–	533,5±0,3	531,2±0,3	531,6±0,3
$[Dy_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (2Dy)	–	532,6±0,3	531,5±0,3	531,4±0,3
$[Yb_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (1Yb)	–	533,4±0,3	531,5±0,3	531,5±0,3
$[Yb_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (2Yb)	–	533,3±0,3	531,5±0,3	531,5±0,3
$[Er_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (3Er)	533,5±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3
$[Yb_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (3Yb)	533,8±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3
$[Dy_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (3Dy)	533,5±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3

Спектры РФЭС $3Ln$ характеризуются тонкой структурой, которая может быть вызвана присутствием различных типов атомов кислорода. Согласно структурным данным, в исследуемых комплексах наблюдаются четыре типа кислорода - q-O, t-O, d-O и s-O. Исходя из этого, полученные спектры были смоделированы четырьмя пиками различной интенсивности

с соотношением 1:4:16 (на рис. 11 показан спектр РФЭС $O1s$ комплекса $3Yb$, спектры для комплексов $3Er$ и Dy выглядят и разложены подобным образом).

На рис. 12 представлены зависимости между энергиями связи $t-O$ и обменными константами четырехядерных комплексов $1Ln$ и $2Ln$, а также $q-O$ и $t-O$ и обменными константами пятиядерных комплексов $3Ln$. Происходит слабое изменение в обменном взаимодействии с уменьшением энергии связи $O1s$ электронов для $t-O$. Известно, что величина энергии связи обусловлена электронной плотностью на атомах, чем больше электронная плотность, тем меньше энергия связи.

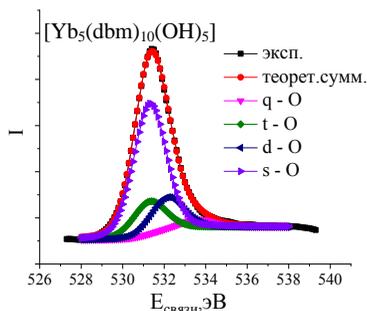


Рис. 11. РФЭС $O1s$ спектр комплекса $[Yb_5(dbm)_{10}(OH)_5] - 3Yb$.

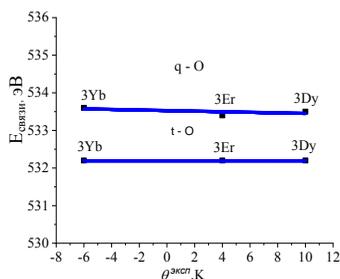
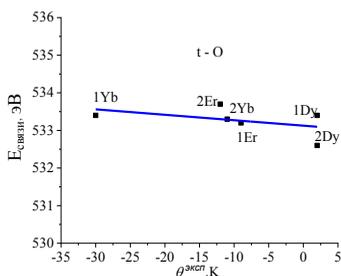


Рис. 12. Зависимость энергии связи $O1s$ от константы обменного взаимодействия: $t-O$ для комплекса $1Ln$ и $2Ln$ (слева); $q-O$ и $t-O$ для $3Ln$ (справа).

Следовательно, уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия (антиферромагнитное взаимодействие превращается в ферромагнитное) в комплексах $1Ln$ и $2Ln$ связано с увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей $Ln-O$ в серии $Yb \rightarrow Er \rightarrow Dy$. Другими словами, чем больше ионность связи $Ln-O$, тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия. Для комплексов $3Ln$ характер магнетизма изменяется, но энергия связи для $q-O$, $t-O$ не меняется. Нечувствительность значений энергии связи к характеру обменных взаимодействий может быть вызвана увеличением количества лантаноидов, окруженных атомами O .

На рис. 13 показаны вклады расчетной парциальной плотности d -, f -, s -состояний для кристаллографически неэквивалентной позиции Yb_1

в теоретические спектры Yb L₃-края XANES, без учета размытия, рассчитанные для модели **2Yb** и смоделированная усредненная плотность электронных *p*-состояний атомов первой координационной сферы. Последняя представлена одним атомом N и семью атомами O, обозначенными как O_s, O_d и O_t, связанные с одним (s), двумя (d) и тремя (t) ионами Yb ядра {Yb₄(OH)₂} соответственно.

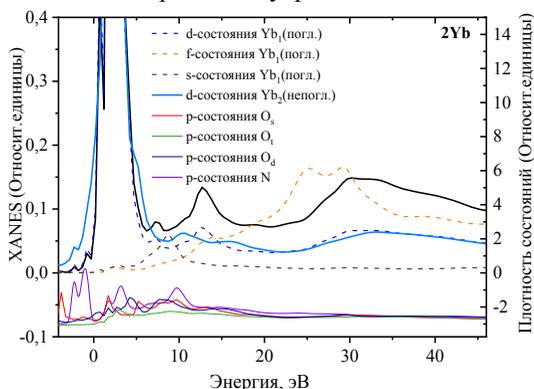


Рис. 13. Теоретические спектры XANES, без учета размазки, рассчитанные для кристаллографического положения Yb₁ в комплексе **2Yb** по сравнению с парциальными плотностями состояний (PDOS) для поглощающего иона Yb₁ и координированных атомов O и N (сдвинуты по вертикальной оси на -3 относительные единицы). *d*-DOS, рассчитанный для Yb₂, приведен для сравнения.

эксperimentalном спектре XANES, в основном связаны с плотностью *d*-нерезонантных состояний поглощающего иона Yb₁: они почти идеально воспроизводят форму, смоделированную для позиции Yb₁ XANES-спектров без учета «размазки». Общая плотность незанятых *s*-состояний Yb₁, достигающая максимума при энергии ~ 8,79 эВ (или при 12,92 эВ относительно рассчитанной энергии Ферми), не отражается в теоретических спектрах Yb₁ XANES. При этой энергии наблюдается локальный минимум (а также локальный минимум, представленный в *d*-DOS Yb₁). Таким образом, можно ожидать лишь незначительный эффект возможного дипольного ($\Delta l = \pm 1$) перехода из возбужденных *2p*-состояний в незанятые *6s*-состояния. Высокая плотность *f*-незанятых состояний Yb₁ имеет двойной пик при 25,0 эВ и 29,2 эВ, что, очевидно, также не проявляется в теоретическом спектре Yb₁ XANES. Это означает, что в спектре не наблюдаются возможные квадрупольные переходы ($\Delta l = \pm 2$) из занятых *2p*-состояний в частично незанятую *4f*-оболочку (для Yb⁺³). Можно сделать вывод о том, что нет сильного перемешивания между *p*-свободными орбиталями атомов лиганда (O, N) и *d*-пустыми орбиталями Yb₁ в комплексе **2Yb**. Максимальная интенсивность *p*-состояний атомов O_t составляет 1,8%, O_d составляет 3%, O_s составляет 8,64% от максимальной интенсивности *d*-состояний Yb₁. Это свидетельствует о том, что если и есть вклад ковалентной составляющей, то связь Ln-O преимущественно

ионная. Подобная картина наблюдается и для других четырехъядерных комплексов - **1Yb**, **1Dy**, **2Dy**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы магнитные свойства биядерных комплексов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$, ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) и многоядерных комплексов лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Во всех исследуемых комплексах обнаружены косвенные обменные взаимодействия.

2. Константы обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) имеют положительные значения (ферромагнитные взаимодействия) и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостиковые лиганды. Исключение представляет собой комплекс с $\text{Ln} = \text{Ho}$, где константа обменного взаимодействия отрицательная (антиферромагнитные взаимодействия).

3. Найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов. При увеличении длин межатомных связей, входящих в обменный мостик, увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия.

4. Многоядерные комплексы $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1), $\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$ (2), $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (3) ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$) характеризуются обменными взаимодействиями, которые, как правило, имеют антиферромагнитный характер. Исключения составляют четырехъядерные **1Dy**, **2Dy** и пятиядерные **3Er** и **3Dy** комплексы, в которых константы обменного взаимодействия соответствуют ферромагнитному взаимодействию.

5. Обнаружена корреляция между константами обменного взаимодействия и энергией связи $\text{O}1s$ кислорода в позиции t-O для четырехъядерных комплексов лантаноидов. Обнаруженная корреляция позволяет сделать вывод, что обменные взаимодействия происходят через атомы кислорода в позициях t-O.

6. Изменение характера обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов связано с изменением электронной плотности на атомах кислорода. С увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$ вероятность ферромагнитного взаимодействия увеличивается.

7. Обнаружена корреляция между длиной связи Ln-O и типом обменного взаимодействия во всех исследованных многоядерных комплексах лантаноидов. Показано, что длины связи Ln-O увеличиваются, и увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия.

8. Анализ PDOS для четырехъядерных комплексов (Yb, Dy) позволяет сделать вывод о том, что связь Ln-O преимущественно ионная.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M., Logvinenko V.A., Andreeva A.Yu., Korotaev E.V., Mironov Y.V. Compounds based on cluster anion $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^+$, Ln^{3+} cations ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure and properties. // *Polyhedron*. – 2015. – V. 102. – P. 27-31.
2. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kolybalov D.S., Andreeva A.Yu., Smolentsev A.I., Kuratieva N.V., Burilov V.A., Mustafina A.R., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Synthesis, luminescent and magnetic properties of new tetranuclear lanthanide complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands. // *Polyhedron*. – 2017. – V. 124. – P. 139-144.
3. Andreeva A.Yu., Pankin I.A., Sukhikh T.S., Kravtsova A.N., Konchenko S.N., Kozlova S.G., Soldatov A.V. Application of X-ray absorption spectroscopy for L3-edges of Dy and Yb in dibenzoylmethanide complexes: Experiment and theoretical interpretation. // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V. 1188. – P. 205-2013.
4. Andreeva A.Yu., Sukhikh T.S., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Exchange interactions and XPS O1s spectra in polynuclear lanthanide complexes with dibenzoylmethanide and 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazole. // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – V. 1166. – P. 190-194.

Список цитируемой литературы:

- [1]. Koroteev P.S., Efimov N.N., Dobrokhotova Z.V., Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Eremenko I.L., Novotortsev V. M. Magnetostructural correlation for the Gd complexes with bridging oxygen. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – V. 62. – N. 8. – P. 1768-1771.
- [2]. Келлерман Д.Г. Магнетохимия. // Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2008, 156 с.
- [3]. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Burilov V.A., Mustafina A.R., Zibarev A.V., Konchenko S.N. New NIR-emissive tetranuclear Er (III) complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands: synthesis and characterization. // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – N. 12. – P. 5727-5734.
- [4]. Andrews P.C., Gee W.J., Junk P.C., Massi M. Variation of structural motifs in lanthanoid hydroxo clusters by ligand modification. // *New Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 37. – N. 1. – P. 35-48.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н. С.Г. Козловой за помощь в диссертационной работе, к.х.н. Т.С. Сухих и к.х.н. Ю.М. Литвиновой в предоставлении образцов, к.ф.-м.н. Е.В. Коротаеву за помощь в проведении магнетохимических экспериментов, д.х.н. А.И. Боронину и С.В. Кошечеву в предоставлении РФЭС-спектров, д.ф.-м.н. А.В. Солдатову и И.А. Панкину за помощь в проведении XANES-эксперимента и предоставлении кластера для проведения расчетов спектров поглощения, И.А. Ткаченко в предоставлении магнитных данных, снятых на SQUID-магнитометре, к.ф.-м.н. И.В. Мирзаевой и к.ф.-м.н. А.Д. Федоренко за помощь в интерпретации результатов. Сердечно благодарю своих родителей, сестру и Галлямова М.Р.

АНДРЕЕВА Александра Юрьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОСВЕННЫХ ОБМЕННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ЛАНТАНОИДОВ
(Ln(III) = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.11.2019г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 237

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090