三联吡啶衍生物稀土(镝和铽)配合物的结构和磁性研究

谢玉玉, 杜睿智, 魏晨燕, 刘天府*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: liutf@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-14; 接受日期: 2020-07-07; 网络版发表日期: 2020-08-13

国家自然科学基金(编号: 21571018)资助项目

摘要 以三联吡啶衍生物L1/L2和 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}$, Yb)为原料, 通过溶剂挥发法得到3个新的配合物 $[\text{LnL1}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}$, 配合物1; $\text{Ln}=\text{Dy}$, 配合物2)和 $[\text{DyL2}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3). 通过单晶X射线衍射、红外光谱和粉末X射线衍射对配合物进行了表征. 结果表明, 配合物1、2和3属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $Z=2$. 配合物1和2稀土离子为9配位, 每个配离子包含一个L1分子、两个硝酸根、一个配位水和一个配位甲醇, 相邻的单元、结晶甲醇分子和硝酸根通过氢键和 π - π 堆积作用形成三维超分子结构; 配合物3中稀土离子Dy为10配位, 每个配合物分子包含一个L2分子、三个硝酸根和一个配位水分子, 相邻单元结晶甲醇分子通过氢键和 π - π 堆积作用形成二维超分子结构. 磁性研究表明, 三个配合物具有场诱导的慢磁弛豫性质.

关键词 单离子磁体, 晶体结构, 三联吡啶, 慢磁弛豫, 稀土配合物

1 引言

2003年, Ishikawa等^[1]报道了单核镧系化合物具有慢磁弛豫现象, 引发了对镧系化合物单离子磁体(single ion magnet, SIM)性质的广泛关注^[2-5], 因为它们在高密度存储设备、自旋电子学和量子计算中具有重要的意义. 相比于过渡金属簇合物构筑的单分子磁体, 大部分镧系稀土离子因具有较大的未淬灭的轨道角动量而表现出较强的自旋轨道耦合, 因而具有更大的旋轨耦合能和大的晶体场分裂能. 镧系SIM磁弛豫主要来自于镧系离子的各向异性, 这种各向异性对于结构非常敏感. 因此通常可以通过调控配合物中配体的结构,

包括改变衍生物的官能团修饰、掺杂非磁性离子、甚至改变溶剂分子来调控镧系配合物的磁结构^[6]. 通过对配体的调控或抗衡离子的运用, 成功实现了对配合物中稀土离子周围配位环境的调节, 其配位数可以为7~10, 配位构型可以为五角双锥、四方反棱柱或“呼啦圈”. 磁构关系研究发现这些配位构型可以影响配合物的慢磁弛豫过程以及热磁弛豫的能垒^[7]. 目前已报道了许多的镧系SIMs, 由于Dy(III)离子具有Kramer双稳态、大的未淬灭的轨道角动量和Ising型轴各向异性的特性, 大多数的镧系SIMs是镝配合物, 包括镧酞菁配合物^[8]、多金属氧酸盐^[9,10]或大环席夫碱配合物^[11,12]、 β -二酮衍生物配合物^[13-15]或有机金属配合

引用格式: Xie YY, Du RZ, Wei CY, Liu TF. Mononuclear Yb and Dy single molecule magnets based on the terpyridine derivatives. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1151–1158, doi: 10.1360/SSC-2020-0077

物^[16-18]、硝基氧自由基^[19-21]和氮杂大环多酸DOTA配合物^[22]。相对镱配合物, 镱配合物SIMs的报道比较少^[23]。

三联吡啶具有3个邻位的配位氮原子, 可以形成两个稳定的MN₂C₂五元螯合配位环, 是一种理想的镧系金属离子的螯合 π 配体。我们试图改变三联吡啶衍生物的官能团, 改变配位环境, 调整镧系配合物的磁性质。本文中, 我们报道了镧系金属离子Yb和Dy与不同取代基的三联吡啶配体((4'-(3-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶(L1)和6'-(2-吡啶基)-2,2':4',2''-三联吡啶(L2))(图1)形成的配合物: 镱配合物[YbL1(CH₃OH)(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH (1), 镱配合物 [DyL1(CH₃OH)(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH (2)和[DyL2(NO₃)₃(H₂O)]·2CH₃OH (3)。磁性研究表明配合物1~3都具有场诱导的慢磁弛豫性质。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验中所用的试剂均为分析纯试剂, 实验中未经进一步纯化而直接使用。所有实验过程在自然条件下进行。稀土硝酸盐Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln=Dy, Yb)和三联吡啶配体4'-(3-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶(L1)和6'-(2-吡啶基)-2,2':4',2''-三联吡啶(L2))均购自恒化科技有限公司。

实验中所用仪器: 配合物中C、H、N元素的百分含量利用Perkin-Elmer 240c元素分析仪器测定(美国); 配合物中Yb和Dy离子的含量由络合滴定法测得; 红外光谱在4000~400 cm⁻¹范围, 通过Nicolet 170SFT/IR型傅里叶变换红外光谱仪测得(KBr压片)(美国); X射

图1 取代三联吡啶配体(4'-(3-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶(L1)和6'-(2-吡啶基)-2,2':4',2''-三联吡啶(L2))

Figure 1 Terpyridine ligands 4'-(pyridin-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine (L1) and 6'-(pyridin-2-yl)-2,2':4',2''-terpyridine (L2).

线粉末衍射使用Bruker D8 Advance型X射线粉末衍射仪(德国), 以Cu-K α 为辐射源测得; 单晶结构利用Bruker Apex SMART CCD型单晶衍射仪, 在298(2) K的温度下经石墨单色化的Mo-K α 射线采集数据得到^[24,25]; 磁性在MPMS-XL7 SQUID磁性测量仪获得, 磁化率使用Pascal常数进行了抗磁校正。

2.2 实验方法

2.2.1 [YbL1(CH₃OH)(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH (1)的合成

Yb(NO₃)₃·6H₂O (0.25 mmol, 0.112 g) 溶于5 mL甲醇中, 缓慢滴加到配体L1 (0.25 mmol, 0.077 g)的CH₂Cl₂ (5 mL)溶液中。混合液在室温下搅拌0.5 h后过滤, 滤液置于25 mL烧杯中静置。三天后得到适合晶体测试的块状无色晶体。产率为31%。IR (KBr, cm⁻¹): 3082.85 (w), 1619.94 (w), 1601.84 (w), 1551.48 (w), 1518.79 (m), 1479.88 (s), 1434.12 (m), 1406.50 (s), 1384.21 (s), 1289.20 (vs), 1031.78 (w), 1015.50 (w), 799.71 (m), 747.22 (w), 709.96 (w)。

2.2.2 [DyL1(CH₃OH)(H₂O)(NO₃)₂]NO₃·2CH₃OH (2)的合成

配合物2的合成方法与1相同, 仅把Yb(NO₃)₃·6H₂O换成Dy(NO₃)₃·6H₂O。一周后得到亮黄色的配合物2晶体。产率为42%。IR (KBr, cm⁻¹): 3387.19 (m, br), 1618.63 (m), 1600.74 (w), 1517.39 (m), 1479.86 (s), 1466.53 (s), 1433.70 (m), 1405.83 (m), 1384.19 (vs), 1309.67 (m), 1284.60 (s), 1029.69 (w), 799.46 (m)。

2.2.3 [DyL2(NO₃)₃(H₂O)]·2CH₃OH (3)的合成

配合物3的合成方法与2相同, 仅把配体L1换成配体L2。三天后得到亮黄色晶体, 产率为28%。IR (KBr, cm⁻¹): 3404.87 (m, br), 1614.93 (w), 1602.49 (w), 1574.05 (w), 1487.85 (m), 1471.31 (m), 1437.05 (w), 1409.26 (m), 1384.09 (vs), 1278.62 (m), 1015.62 (m), 1781.68 (m), 731.87 (w), 653.34 (w)。

3 结果与讨论

3.1 配合物的晶体结构

配体L1与镧系离子Yb(III)和Dy(III)得到配位数是

9的配合物**1**和**2**, 而使用L2作配体, 得到的配位数是10的镧配合物**3**. 配合物**1**、**2**和**3**的晶体参数列于表1.

配合物**1**和**2**同构, 属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$. 我们以配合物**1**为例详细描述结构. 配合物**1**的结构单元由一个配位阳离子 $[\text{YbL1}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]^+$ 和一个硝酸根离子和两个结晶甲醇分子组成. 配离子中心Yb(III)处于 N_3O_6 九配位模式, 配位原子N来自配体L1的三个邻位氮原子, O原子来自两个螯合硝酸根, 1个配位水和1个配位甲醇(图2). 配体邻位的三个氮原子

与Yb形成了两个五元螯合环Yb1-N1-C5-C6-N2和Yb1-N2-C10-C11-N3, 相应的键角N2-Dy1-N1为65.6(8)°, N2-Dy1-N3为65.1(7)°, Yb-N键长2.469(2)~2.483(2) Å. Yb-O键长在2.271(2)~2.501(2) Å范围. 这一数值与以往报道的基于吡啶和硝酸根为配体的Yb(III)配合物一致. 来自两个硝酸根四个氧原子(O1、O2、O4、O5)形成了一个扭曲的四面体, 与N1、N2、N3和水中的O7、甲醇分子中的O8形成的扭曲五边形相互贯穿(图2(b)). 最近的Yb...Yb距离为7.635 Å, 包括配体

表 1 三个配合物的晶体学数据和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of three complexes

参数	配合物		
	1	2	3
实验式	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{Yb}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{DyN}_7\text{O}_{13}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{DyN}_7\text{O}_{12}$
相对分子质量	783.56	773.02	740.98
温度 (K)	293(2)	293(2)	293(2)
波长 (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
晶系	三斜	三斜	三斜
空间群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	8.7484(17)	8.7663(2)	10.015(2)
b (Å)	12.557(3)	12.5603(3)	10.704(2)
c (Å)	14.353(3)	14.3946(4)	14.149(3)
α (°)	102.50(3)	102.271(2)	72.66(3)
β (°)	101.94(3)	102.221(2)	86.91(3)
γ (°)	101.69(3)	101.576(2)	70.93(3)
晶胞体积 (Å ³)	1454.6(5)	1462.72(7)	1366.8(5)
晶胞中分子数量Z	2	2	2
晶胞密度 (mg/m ³)	1.789	1.755	1.8
吸收校正系数 (mm ⁻¹)	3.292	2.631	2.809
参数晶胞中电子数 $F(000)$	778	770	734
数据收集 θ 范围 (°)	3.35~25.00	3.67~26.34	3.47~25.00
限制指数	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$	$-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-16 \leq l \leq 16$
衍射总点数/独立点数	21824/5101	17894/5953	20519/4795
R_{int}	0.031	0.025	0.0232
最大和最小透过率	0.5735和0.4815	0.6488和0.5829	0.6621和0.4485
数据/限制/参数	5101/0/420	5953/2/410	4795/0/393
基于 F^2 的Goof值	1.06	1.069	1.066
可观测的 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0200$, $wR_2=0.0457$	$R_1=0.0186$, $wR_2=0.0442$	$R_1=0.0196$, $wR_2=0.0515$
对全部衍射点的 R 值	$R_1=0.0228$, $wR_2=0.0466$	$R_1=0.0207$, $wR_2=0.0453$	$R_1=0.0214$, $wR_2=0.0523$
电子密度峰值和最大洞值 (e $\times$ Å ⁻³)	0.463和-0.431	0.462和-0.522	0.616和-0.619

水的氧原子、硝酸根的三个氧原子、甲醇分子的氧原子、L1配体取代基上的氮原子形成的氢键, 形成了一个广泛的三维网络, 它们为晶体结构提供了额外的稳定性. 相邻L1配体中也存在 π - π 堆积作用, 环各中心之间的分子间最短堆积距离为3.749 Å (表S2, 图S1, 网络版补充材料)^[24].

配合物2的阳离子 $[\text{DyL1}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]^+$ 的结构如图3所示, 分子间的作用力列于表S3.

不同于配合物1和2, 配合物3由中性配体分子 $[\text{DyL2}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ 和结晶甲醇分子组成. 中心离子Dy(III)为 N_3O_7 的十配位模式, 配位氮原子来自配体L2邻位氮原子, 7个氧原子来自3个螯合硝酸根离子和一个配位水分子(图4). 与配合物2类似, 配体邻位的3个氮原子与Dy形成了两个五元螯合环Dy1-N1-C5-C6-N2和

Dy1-N2-C10-C11-N3, 相应的键角N2-Dy1-N1为64.6(8)°, N2-Dy1-N3为64.4(8)°, Dy-N键长2.496(2)~2.544(3) Å. Dy-O键长在2.398(2)~2.647(2) Å的范围. 十配位的Dy(III)多面体为十字方锥(enneagonal pyramid, EPY-10, 图4(b))^[26]. 最近的Dy...Dy距离是8.125 Å. 配体水的氧原子、硝酸根的三个氧原子、甲醇分子的氧原子、配体L2取代基上的氮原子间存在着氢键, 形成了一个广泛的二维网络, 它们进一步稳定了晶体结构. 同样在相邻的配体L2存在着 π - π 堆积作用, 环各中心之间的分子间最短堆积距离为3.796 Å (表S4, 图S2).

3.2 配合物的磁性质

在1 kOe的外加直流场下测定了晶态配合物1~3在

图 4 (a) 配合物3结构, 为了清晰, 删除了氢原子; (b) 镝离子的配位环境(网络版彩图)

Figure 4 (a) The molecular structure of complex 3 with thermal ellipsoids at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Symmetry polyhedron of the dysprosium atom (color online).

300~1.8 K范围内的变温磁化率. 300 K时配合物1的 $\chi_M T$ 值为 $2.43 \text{ emu K mol}^{-1}$, 略低于单个Yb(III)离子的预期值 $2.57 \text{ emu K mol}^{-1}$ ($g=8/7$, $J=7/2$)(图S4). 随着温度的降低, 在1.8 K时 $\chi_M T$ 降到 $1.53 \text{ emu K mol}^{-1}$, 这种下降可以用基态斯塔克能级的减少来解释: 在室温下, 离子的激发态热布居, 但随着温度的降低, 激发的Kramers双峰态逐渐减少, 在低温时, 只有基态的Kramers双峰态热布居. 在低磁场下的磁化强度测量表明, 磁化强度呈线性增加, 而在高磁场下, 曲线略有增加, 没有完全饱和. 此外, 观察到等温线紧密相连, 没有完全重叠(图5). 这表明系统中存在弱的磁各向异性. 为了研

图 5 在2~10 K范围配合物1的变温磁化强度曲线 M ($N\beta$) vs. H/T (kOe/K) (网络版彩图)

Figure 5 Plot of reduced magnetization M ($N\beta$) vs. H/T (kOe/K) for 1 in the noted field ranges and the 2–10 K temperature range (color online).

究配合物的磁动力学行为, 对配合物1进行了低温区的交流磁化率测试. 交流磁测量结果表明, 配合物1显示出典型的场诱导的慢磁弛豫特征(图6). 在零场条件下没有观测到交流磁化率虚部 χ_m'' 的信号. 当外加直流场为2 kOe时, 可以观测到交流磁化率实部和虚部的信号, 并且虚部交流磁化率具有明显的频率依赖性. 在温度为8.0~2.0 K, 频率为1~1000 Hz的范围, χ_m'' 呈现出峰值的位置为3.4 K (52 Hz)~5.2 K (1000 Hz). 用洛伦兹峰函数拟合来确定 χ_m'' 峰值, 用Arrhenius定律($\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta_{\text{eff}}/k_B T)$)估计磁化弛豫参数. 最佳拟合参数 ($R=0.990$)磁矩翻转的有效能垒 U_{eff}/k_B 为30.82 K, 指前因子 $\tau_0=4.9 \times 10^{-7} \text{ s}$ (图S5). 在Cole-Cole图中, 磁性质的动态研究也证实了慢弛豫在配合物1中的存在. 在2 kOe直流电场中, 在2 K的固定温度下, 观察到1~1000 Hz的半圆 χ_m' 与 χ_m'' (图S6). 在固定温度下同时拟合 χ_m' 和 χ_m'' 的频率依赖性, 可确定分布系数 α 和弛豫时间 τ_c . 在2 k和 $\alpha=0.34$ 时缺乏明确定义的最大值, 这与弛豫速率中的一些分布一致, 这是由于稍有不同的各向异性中心的分布, 正如其他镧系SMMs所报告的一致^[27]. 两个Dy配合物2和3呈现出不同的磁性质. 300 K时配合物2的 $\chi_M T$ 值为 $14.82 \text{ emu K mol}^{-1}$, 略高于单个Dy(III)离子的预期值 $14.17 \text{ emu K mol}^{-1}$ ($g=4/3$, $J=15/2$), 随着温度的降低缓慢升高, 80 K时达到 $15.52 \text{ emu K mol}^{-1}$, 然后下降到 $13.11 \text{ emu K mol}^{-1}$ (1.8 K) (图S7). 我们推测配合物2的 $\chi_M T$ 上升是由顺磁不纯物造成的

(图S3). 配合物**3**的磁性质与报道的大多数Dy配合物类似, 室温时 $\chi_M T$ 值为 $14.86 \text{ emu K mol}^{-1}$, 随着温度降低下降到 $11.39 \text{ emu K mol}^{-1}$ (1.8 K). 单一主曲线上的 M vs. H/T 数据缺乏叠加, 在70 kOe时配合物**2**的磁化强度为 $6.02 \text{ N}\beta$, 配合物**3**为 $6.72 \text{ N}\beta$; 低磁化强度表明存在显著的磁各向异性和低能级激发态布居(图7). 配合物**2**的动态磁化率 χ_M' 和 χ_M'' 信号在零场时不随频率变化而改变. 施加1 kOe直流电场, **2**显示了与频率相关的 χ_M' 和 χ_M'' 信号(图8). 最佳拟合参数($R=0.990$)磁矩翻转的有效能垒 U_{eff}/k_B 为43.11 K, 指前因子 $\tau_0=9.0\times 10^{-9} \text{ s}$ (图S8). 这些值在文献报道的Dy配合物的SMMs范围内. 在Cole-Cole图中, 磁性质的动态研究也证实了慢弛豫在配合物**2**中的存在. 在1 kOe直流电场中, 在2 K的固定温度下, 观察到1~1000 Hz的半圆 χ_M' 和 χ_M'' (图S9). 在

固定温度下同时拟合 χ_M' 和 χ_M'' 的频率依赖性, 得不到分布系数 α 和弛豫时间 τ_c 显示出磁作用的复杂性. 交流磁化率数据表明, 配合物**3**也可能显示单离子磁体的行为, 峰值低于检测的温度范围(图S10). 在高于1.8 K的温度, 没有观察到 χ_M'' 信号的峰值最大值, 因此不能通过Arrhenium定律确定指前因子 τ_0 和有效能垒 U_{eff}/k_B . 即使使用方程^[28]:

$$\ln(\chi''/\chi') = \ln(\omega\tau_0) + U_{\text{eff}}/k_B$$

也不能得到令人满意的结果, 显示出磁性的复杂性.

配合物**2**和**3**的不同磁性表明镱系离子的配位环境(**2**为9配位, 而**3**为10配位)在磁性行为中可能起着重要作用. Dy(III)离子不同的局域配位场对称性导致了不同的各向异性和不同的磁动力学行为.

图6 在2 kOe直流场下频率1~1000 Hz范围, 配合物**1**的交流磁化率实部 χ_M' (a)和虚部 χ_M'' (b)随温度的变化曲线(网络版彩图)
Figure 6 Ac in-phase χ_M' vs. T (a) and out-of-phase χ_M'' vs. T (b) plots obtained for complex **1** in 2 kOe field and frequencies of 1–1000 Hz (color online).

图7 在2~10 K范围变温磁化强度曲线 M ($\text{N}\beta$) vs. H/T (kOe/K). (a) 配合物**2**; (b) 配合物**3** (网络版彩图)

Figure 7 Plot of reduced magnetization M ($\text{N}\beta$) vs. H/T (kOe/K) for **2** (a) and **3** (b) in the noted field ranges and the 2–10 K temperature range (color online).

图 8 在 1 KOe 直流场下频率 1~1000 Hz 范围, 配合物 2 的交流磁化率实部 χ_M' (a) 和虚部 χ_M'' (b) 随温度变化曲线(网络版彩图)

Figure 8 Ac in-phase χ_M' vs. T (top) and out-of-phase χ_M'' vs. T (bottom) plots obtained for complex 2 in 1 KOe field and frequencies of 1–1000 Hz (color online).

4 结论

综上所述, 我们制备了三种稀土三联吡啶基配合物(Yb和Dy), 它们表现出磁场诱导的慢磁弛豫性质。由于Dy(III)离子所处的局域环境不同, 这两种配合物

表现出截然不同的慢磁动力学行为。这种差异可能是由于不同对称性的晶体场效应和组态相互作用的不同造成的。通过调节三联吡啶衍生官能团可以改变稀土配合物的配位环境, 影响稀土配合物的磁性性质。

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S, Kaizu Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8694–8695
- Zhang P, Zhang L, Tang J. *Dalton Trans*, 2015, 44: 3923–3929
- Zhu Z, Guo M, Li XL, Tang J. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 350–364
- Zhu Z, Guo M, Li XL, Tang J. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 790–803
- Li XL, Tang J. *Dalton Trans*, 2019, 48: 15358–15370
- Pedersen KS, Ungur L, Sigrist M, Sundt A, Schau-Magnussen M, Vieru V, Mutka H, Rols S, Weihe H, Waldmann O, Chibotaru LF, Bendix J, Dreiser J. *Chem Sci*, 2014, 5: 1650–1660
- Wan R, Wu S, Liu J, Jia J, Huang G, Li Q, Tong M. *Acta Chim Sin*, 2020, 78: 412–418 (in Chinese) [万瑞辰, 伍思国, 刘俊良, 贾建华, 黄国璋, 李泉文, 童明良. 化学学报, 2020, 78: 412–418]
- Ishikawa N, Mizuno Y, Takamatsu S, Ishikawa T, Koshihara S. *Inorg Chem*, 2008, 47: 10217–10219
- Cardona-Serra S, Clemente-Juan JM, Coronado E, Gaita-Ariño A, Camón A, Evangelisti M, Luis F, Martínez-Pérez MJ, Sesé J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14982–14990
- AlDamen MA, Cardona-Serra S, Clemente-Juan JM, Coronado E, Gaita-Arino A, Marti-Gastaldo C, Luis F, Montero O. *Inorg Chem*, 2009, 48: 3467–3479
- Yamashita A, Watanabe A, Akine S, Nabeshima T, Nakano M, Yamamura T, Kajiura T. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4016–4019
- Feltham HLC, Clérac R, Ungur L, Vieru V, Chibotaru LF, Powell AK, Brooker S. *Inorg Chem*, 2012, 51: 10603–10612
- Benelli C, Gatteschi D. *Chem Rev*, 2002, 102: 2369–2388
- Casanova D, Llunell M, Alemany P, Alvarez S. *Chem Eur J*, 2005, 11: 1479–1494
- Bi Y, Guo YN, Zhao L, Guo Y, Lin SY, Jiang SD, Tang J, Wang BW, Gao S. *Chem Eur J*, 2011, 17: 12476–12481

- 16 Ishikawa N. *Polyhedron*, 2007, 26: 2147–2153
- 17 Feltham HLC, Lan Y, Klöwer F, Ungur L, Chibotaru LF, Powell AK, Brooker S. *Chem Eur J*, 2011, 17: 4660
- 18 Guo YN, Xu GF, Guo Y, Tang J. *Dalton Trans*, 2011, 40: 9953–9963
- 19 Li LL, Liu S, Zhang Y, Shi W, Cheng P. *Dalton Trans*, 2015, 44: 6118–6125
- 20 Mei XL, Ma Y, Li LC, Liao DZ. *Dalton Trans*, 2012, 41: 505–511
- 21 Bernot K, Luzon J, Bogani L, Etienne M, Sangregorio C, Shanmugam M, Caneschi A, Sessoli R, Gatteschi D. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5573–5579
- 22 Cucinotta G, Perfetti M, Luzon J, Etienne M, Car PE, Caneschi A, Calvez G, Bernot K, Sessoli R. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1606–1610
- 23 Shestakov BG, Mahrova TV, Larionova J, Long J, Cherkasov AV, Fukin GK, Lyssenko KA, Scherer W, Hauf C, Magdesieva TV, Levitskiy OA, Trifonov AA. *Organometallics*, 2015, 34: 1177–1185
- 24 Sheldrick GM. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 2007, 64: 112–122
- 25 Spek AL. *J Appl Crystlogr*, 2003, 36: 7–13
- 26 Pinsky M, Avnir D. *Inorg Chem*, 1998, 37: 5575–5582
- 27 Shan P-Y, Li H-F, Chen P, Tian Y-M, Sun W-B, Yan P-F. *Zeitschrift Anorganische Allgemeine Chem*, 2015, 641: 1119–1124
- 28 Bartolomé J, Filoti G, Kuncser V, Schintea G, Mereacre V, Anson CE, Powell AK, Prodius D, Turta C. *Phys Rev B*, 2009, 80: 014430

Mononuclear Yb and Dy single molecule magnets based on the terpyridine derivatives

Yu-Yu Xie, Rui-Zhi Du, Chen-Yan Wei, Tian-Fu Liu*

School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

*Corresponding author (email: liutf@bit.edu.cn)

Abstract: The reaction of terpyridine derivatives L1/L2 with $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ led to the formation of three new mononuclear complexes with formulae $[\text{LnL1}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}$, **1**; $\text{Ln}=\text{Dy}$, **2**) and $[\text{DyL2}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**). Complexes **1**, **2** and **3** were characterized by crystal structure determination, magnetic properties study. Ac magnetic susceptibility measurements reveal that all complexes exhibited field-induced single-ion magnet (SIM) behavior.

Keywords: single ion magnet, crystal structure, terpyridine, slow magnetic relaxation, lanthanide complexes

doi: [10.1360/SSC-2020-0077](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0077)