



**ПАВЛІЩУК**  
**Віталій Валентинович** — академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, заступник директора Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

## СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИЗМУ

**За матеріалами наукової доповіді на засіданні  
Президії НАН України 12 вересня 2018 року**

*У доповіді розглянуто результати досліджень, що проводяться в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, з вивчення молекулярного магнетизму поліядерних комплексів. Наведено оригінальні підходи до спрямованого синтезу поліядерних комплексів, із застосуванням яких створено кілька сотень нових мультиспінових систем. Особливу увагу приділено впровадженню отриманих результатів. Зокрема, розроблено високочутливі матеріали для неруйнівного контролю елементів конструкцій енергоблоків та літальних апаратів; нанокмполіти для магнітної експрес-сепарації біологічно активних речовин та діагностики онкологічних захворювань.*

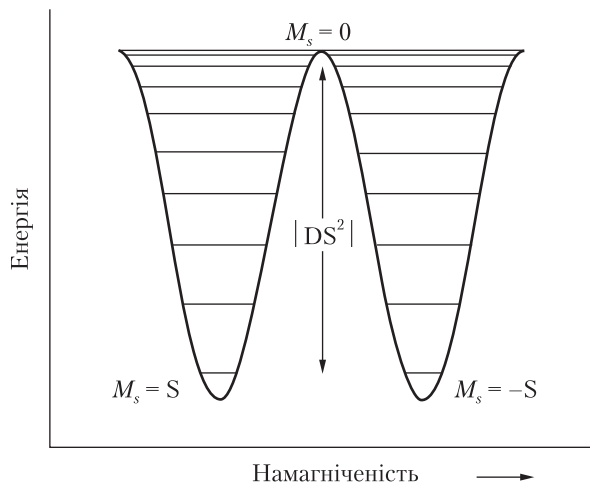
**Ключові слова:** молекулярний магнетизм, поліядерні комплекси, мультиспінові системи.

Встановлення впливу хімічної будови органічних і неорганічних речовин на їх фізико-хімічні властивості є важливим завданням хімічної науки. Вирішенню цієї проблеми багато уваги приділяли засновники Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України — академіки Лев Володимирович Писаржевський і Олександр Ілліч Бродський, піонерські праці яких присвячені введенню електронних уявлень у хімічну науку, всебічному вивченню фундаментальних і прикладних аспектів теорії хімічної будови і реакційної здатності. Ці підходи становлять основу сучасних досліджень, які проводяться в Інституті за такими напрямками, як фізична нанохімія, каталіз і нанофотокаталіз, молекулярне матеріалознавство, розроблення новітніх фізико-хімічних принципів створення нових функціональних речовин і матеріалів. Одним із напрямів, що активно розвивається в нашому Інституті, є дослідження явища молекулярного магнетизму, яке може виникати в складних багатоатомних молекулах. Різноманітними проблемами магнетизму успішно займаються в ряді установ НАН України фізичного профілю, однак у нашому Інституті, з огляду на його

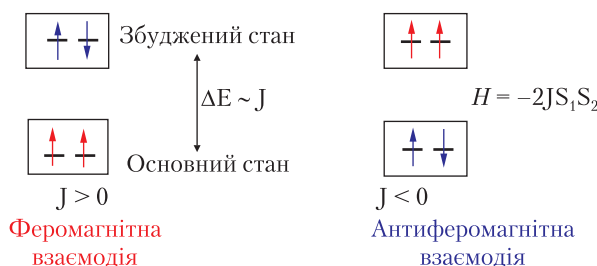
фізико-хімічну спрямованість, проводяться комплексні роботи в галузі саме *молекулярного магнетизму*.

Явище молекулярного магнетизму вперше було виявлено в 1995 р. групою науковців з Університету Флоренції, які довели, що одна-єдина ізольована молекула сполуки певної будови, до складу якої входить 12 іонів марганцю і яка була намагнічена в зовнішньому магнітному полі, здатна зберігати намагніченість навіть після вимкнення цього поля, демонструючи її повільну релаксацію та петлю магнітного гістерезису [1]. Природа такого явища має винятково молекулярне походження і для його виникнення не потрібна взаємодія між молекулами, тому складні молекули, що мають такі властивості, називають молекулами-магнітами або *молекулярними магнетиками*. Завдяки цим властивостям одна молекула може зберігати один біт інформації, що відкриває можливості для створення на основі молекулярних магнетиків матеріалів з безпрецедентною щільністю запису інформації [2].

Відкриття явища молекулярного магнетизму зумовило неабиякий інтерес до досліджень у цій галузі. Було показано, що основна причина виникнення молекулярного магнетизму пов'язана з тим, що в молекулах, до складу яких входить багато атомів металу з некомпенсованими спіновими моментами і від'ємним значенням параметра магнітної анізотропії, існують два основні енергетичні стани зі значенням загального спінового квантового числа  $+M_s$  і  $-M_s$  [1–3]. Температуру, нижче від якої система блокується в одному з цих станів при накладанні зовнішнього магнітного поля, називають температурою блокування. Для переходу між цими двома станами потрібно подолати енергетичний активаційний бар'єр, висота якого залежить від величини загального спіну молекули в основному стані і параметра магнітної анізотропії іонів, так званого розщеплення в нульовому полі, що виникає внаслідок спін-орбітальної взаємодії (рис. 1). Саме існування двох таких станів і енергії активації для переходу між ними спричинює появу петлі магнітного гістерезису і релаксації намагні-



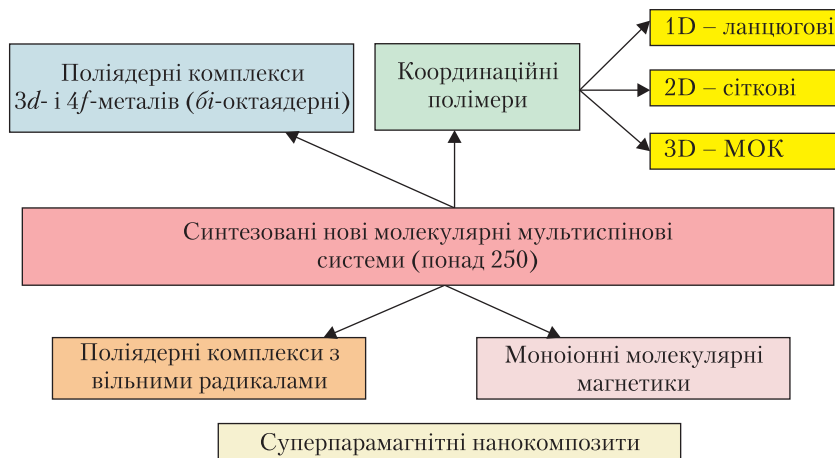
**Рис. 1.** Енергетична діаграма спінових рівнів у молекулярних магнетиках



**Рис. 2.** Типи обмінних магнітних взаємодій у мульти-спінових системах (наведено найпростіший випадок для молекули, що містить два іони металу, кожен з яких має по одному неспареному електрону)

ченості. Чим вищий такий бар'єр, тим більш високою є температура блокування і тим більшим буде час релаксації намагніченості, а отже, молекулярні елементи пам'яті зможуть довше зберігати інформацію.

На перший погляд здавалося, що для побудови молекулярного магніту достатньо ввести до складу молекули якомога більше іонів металу з неспареними електронами, тобто створити мультиспінові системи. На жаль, при введенні до однієї молекули іонів металів з неспареними електронами (на рис. 2 для спрощення наведено найпростіший випадок для



**Рис. 3.** Типи мультиспінових систем, синтезованих і досліджених в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

двох іонів металу, кожен з яких має по одному неспареному електрону) їх спінові моменти починають взаємодіяти один з одним, причому здебільшого така взаємодія призводить до їх антипаралельної орієнтації, тобто зменшення потрібного нам значення загального спіну молекули в основному стані. Таку взаємодію називають *антиферомагнітною*, вона характеризується від'ємним значенням параметра обмінної взаємодії  $J$ . Набагато рідше в результаті обмінних взаємодій реалізується паралельне розташування спінових моментів в основному стані — так звана *феромагнітна взаємодія*, яка характеризується позитивними значеннями  $J$ .

Отже, для одержання молекулярного магніту потрібно сконструювати такі молекули, в яких існували б переважно феромагнітні обмінні взаємодії, що є досить нетривіальним завданням. Відповідно, ми мали вивчити вплив хімічної будови і кристалічної структури мультиспінових систем на параметри обмінних взаємодій і встановити чинники, які можуть сприяти виникненню феромагнітного обміну всередині молекули. З цією метою ми синтезували понад 250 мультиспінових систем різних класів і наночастинок на їх основі (рис. 3).

З огляду на обмеженість обсягу цієї публікації зупинимося лише на деяких, на нашу думку, найцікавіших результатах.

Так, дослідження триядерних комплексів нікелю показало, що домінуючі антиферомагніт-

ні взаємодії існують уздовж коротких сторін рівнобедреного трикутника (рис. 4), у вершинах якого знаходяться іони нікелю. Ці взаємодії примушують спінові моменти іонів нікелю, що знаходяться на коротких сторонах трикутника, розташуватися антипаралельно [4, 5]. Це приводить до того, що спіни двох іонів нікелю на довшій стороні трикутника (Ni(1) і Ni(3)) вимушено розташовуються паралельно, і виникнення феромагнітного обміну підтверджується як позитивними значеннями обмінних параметрів  $J$ , так і ненульовим значенням спіну основного стану молекули. При цьому введення до молекули ліганду електроноакцепторних замісників зменшує антиферомагнітні взаємодії.

Подібна картина спостерігалася і в магнетохімічному дослідженні гетероядерних комплексів, до складу яких входили два іони заліза і один іон іншого перехідного металу (рис. 5). Заміна ацетату на більш електроноакцепторний трифтороацетат спричинює зменшення антиферомагнітного обміну в мультиспіновій молекулі, в якій спостерігається цікаве явище спінової фрустрації на молекулярному рівні — спін гетероатома не може одночасно бути антипаралельним спінам двох іонів заліза, тобто перебувати в стані невизначеності [6]. Дослідження спінової фрустрації в молекулярних системах дало змогу сформулювати критерії виникнення цього явища [7].

Показано, що зі збільшенням у поліядерному остові кількості іонів нікелю до чотирьох [8–10] встановлені для триядерних комплексів тенденції зберігаються незалежно від топології тетраядерного каркаса, а саме:

- виникнення феромагнітних взаємодій між іонами нікелю (II) може бути зумовлено примусовим утриманням паралельної орієнтації спінів цих іонів унаслідок домінуючих антиферомагнітних взаємодій;
- збільшення кількості ароматичних замісників у лігандах сприяє ослабленню антиферомагнітних взаємодій і в деяких випадках приводить до виникнення феромагнітних взаємодій між іонами металу.

Зважаючи на ці встановлені факти, подальші дослідження було сконцентровано на розробленні підходів до одержання комплексів перехідних металів з найпростішим ароматичним лігандом — аніоном бензойної кислоти та іонами перехідних металів, яким властиве високе значення магнітної анізотропії, насамперед іонами кобальту.

При цьому було розроблено оригінальний метод синтезу широкого кола поліядерних мультиспінових систем, який дозволяє, м'яко змінюючи умови проведення реакції, спрямовано одержувати гомо- і гетероядерні комплекси перехідних металів та координаційні полімери з потрібною кількістю іонів металів у каркасі [11].

Найцікавіші магнітні властивості проявили одноланцюгові координаційні полімери, на прикладі яких найбільш виразно спостерігається тонкий вплив хімічної будови і просторової організації комплексів металів у кристалічній ґратці на магнітну поведінку [12, 13].

Нам вдалося синтезувати 1D-координаційний полімер кобальту з бензоатом у двох кристалічних модифікаціях — моноклінній та орторомбічній. В обох модифікаціях молекулярна будова індивідуальних полімерних ланцюгів майже ідентична. Проте, якщо в орторомбічній модифікації ці окремі ланцюги розташовані на близькій відстані внаслідок  $\pi$ - $\pi$ -стекінгу взаємодій між ароматичними фенільними фрагментами різних ланцюгів, то відсутність таких

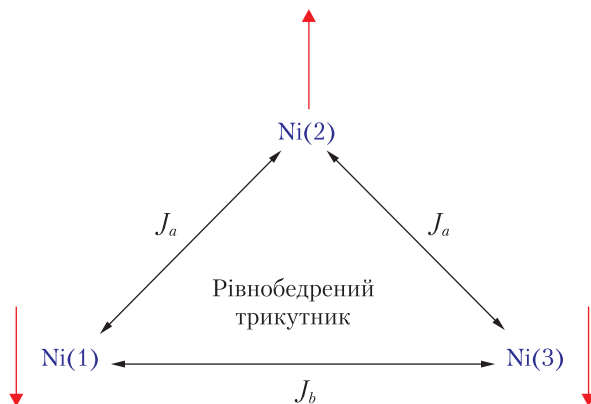


Рис. 4. Схема обмінних взаємодій у триядерних комплексах нікелю

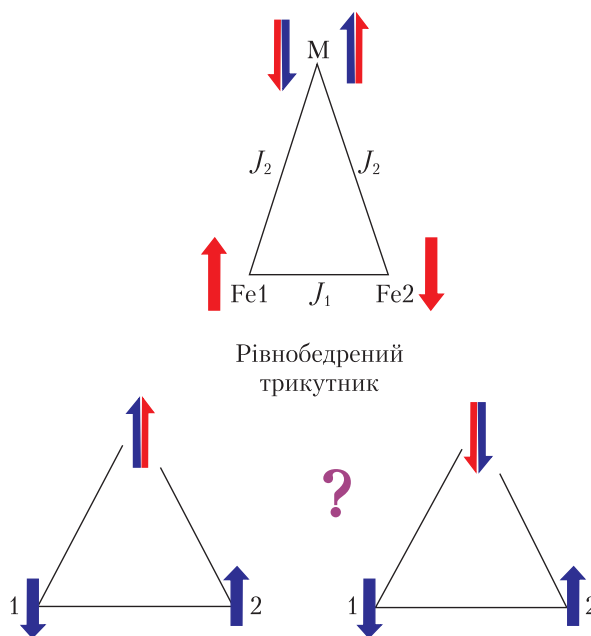


Рис. 5. Схема обмінних взаємодій у гетерометалічних триядерних комплексах  $Fe_2M$  і виникнення спінової фрустрації

взаємодій між окремими полімерними ланцюгами в моноклінній модифікації відокремлює їх один від одного.

Така незначна відмінність спричинює величезну різницю в магнітних властивостях цих модифікацій. Якщо для орторомбічної моди-

фікації властиве тривимірне феромагнітне впорядкування, то для моноклінної модифікації — феромагнітний обмін між іонами нікелю, який разом з анізотропією Ізинга зумовлює поведінку, характерну для одноланцюгових молекулярних магнетиків. Цей координаційний полімер демонструє, як засвідчують вимірювання у змінному магнітному полі, повільну релаксацію намагніченості за низьких температур.

Отже, синтезована нами моноклінна модифікація бензоату кобальту є одним із перших відомих одноланцюгових молекулярних магнетиків. Показано, що хімічна будова таких полімерів значною мірою впливає на їх магнітну поведінку. Введення до бензолного кільця метильного замісника руйнує стекінг-взаємодії, і для такого полімеру не спостерігається магнітне впорядкування за температур, вищих ніж 1,6 К. У разі часткового заміщення іонів кобальту в бензоатних полімерах іншими металами було отримано структури з ізольованими ланцюгами. Для кобальт-марганцевого полімеру виявлено феримагнітний обмін у ланцюзі поряд з магнітною анізотропією Ізинга, зумовлений іонами кобальту в тетраедричному координаційному оточенні.

Часткове заміщення іонів кобальту на іони цинку і кадмію, які не мають неспарених електронів, руйнує обмінні взаємодії між іонами кобальту, між якими вбудовуються згадані іони.

Наведені приклади переконливо свідчать, що спрямовано змінюючи хімічну будову складових координаційного мультиспінового каркаса і кристалічну будову молекулярних магнетиків, ми можемо цілеспрямовано впливати на обмінні взаємодії всередині таких молекул.

Іншим цікавим, розробленим нами, методом зміни параметрів обмінної взаємодії в координаційних полімерах виявилася адсорбція діамагнітних молекул порожнинами пористих координаційних полімерів, або їх входження в міжплощинний простір шаруватих координаційних полімерів [14].

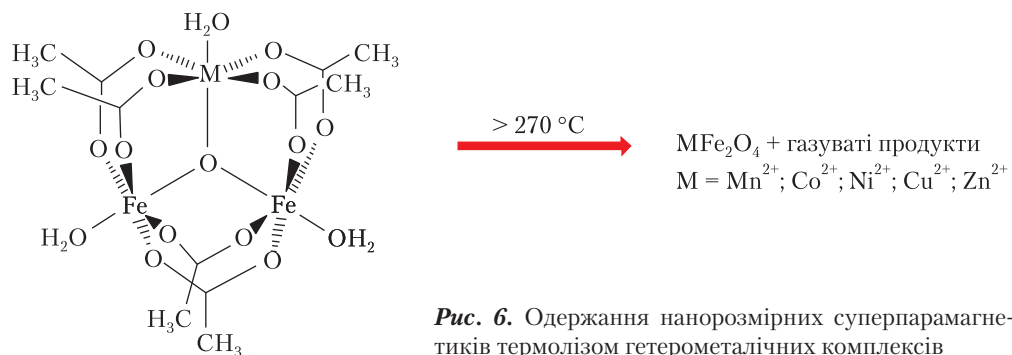
Встановлено, що входження діамагнітних молекул між шарами сіток зменшує обмінні взаємодії між ними. Крім того, для кобальто-

вмісних 3D-координаційних полімерів, так званих металоорганічних каркасів, було показано, що при хемосорбції діамагнітних субстратів спостерігається значне зміння магнітної сприйнятливості, що пояснюється зменшенням координаційного числа іона  $\text{Co}^{2+}$  і призводить до «заморожування» орбітального моменту та різкого зниження  $g$ -фактора [15].

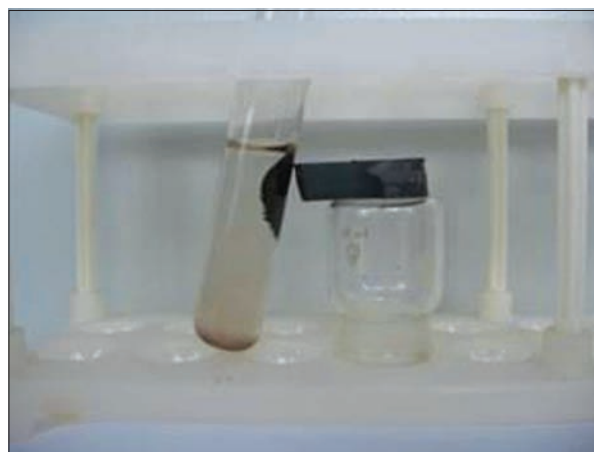
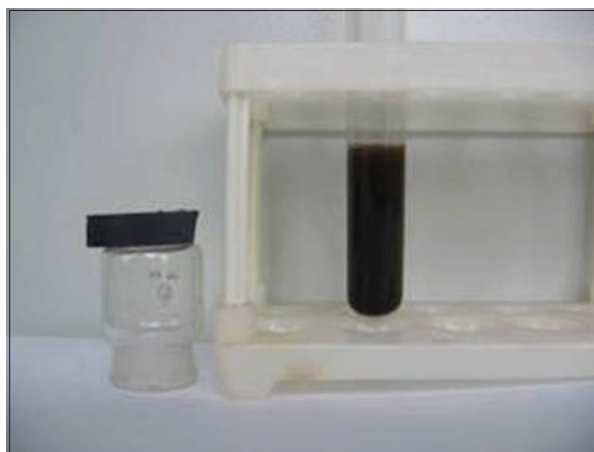
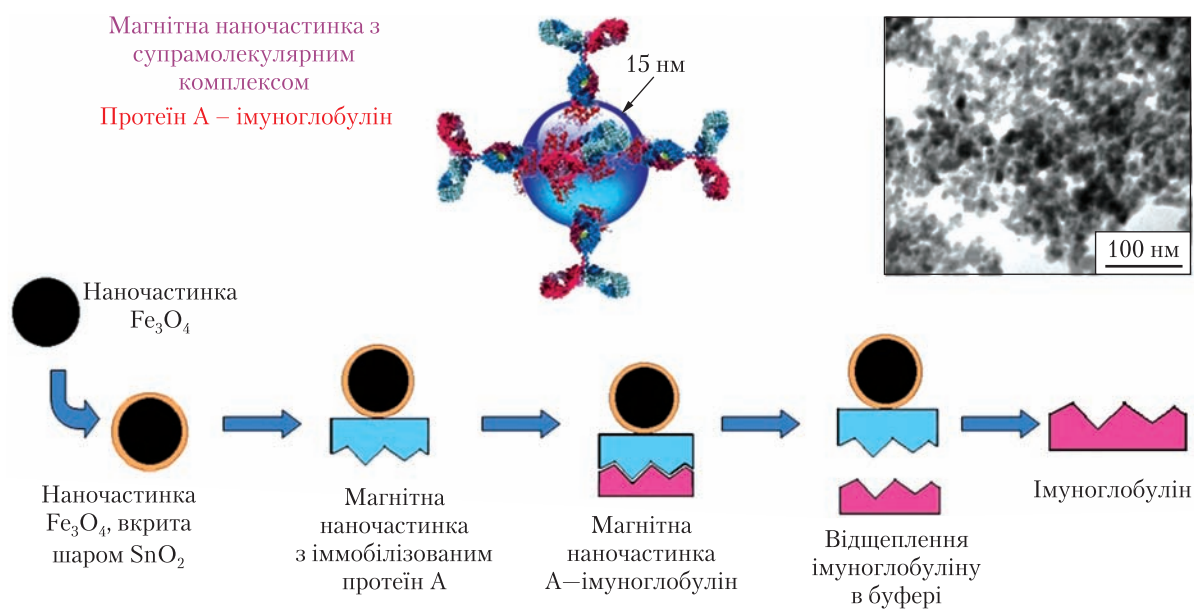
Аналіз даних, отриманих як у нашому Інституті, так і в інших наукових центрах, показав, що більш перспективним шляхом є створення молекулярних магнетиків на основі комплексів, у яких в ролі центрального атома виступають іони лантаноїдів, оскільки вони містять велику кількість неспарених електронів та вирізняються суттєвою взаємодією спінового і магнітного орбітальних моментів і внаслідок цього — значною магнітною анізотропією [16–18]. Оскільки неспарені електрони в таких іонах знаходяться на глибинних  $f$ -орбіталах, обмінні взаємодії між цими електронами практично відсутні. Проте завдяки значній магнітній анізотропії-прояв молекулярного магнетизму можна спостерігати навіть у моноядерних комплексах, тому такі молекули здобули назву *моноіонних магнітів* [17]. Результати аналізу свідчать, що найбільший бар'єр анізотропії мають проявляти іони тербію, диспрозію, гольмію та ербію.

У цьому контексті привертає увагу можливість створення функціональних молекулярних магнітів на основі так званих металоокраунів [19–21]. Якщо всередину металоокраунного каркаса вмістити іони диспрозію або іншого лантаноїду, для яких поряд з ненульовим значенням квантового числа  $J$  властива висока спін-орбітальна взаємодія і магнітна анізотропія, що виникає внаслідок цього, то для таких систем за низьких температур може спостерігатися петля магнітного гістерезису та повільна релаксація намагніченості.

Полядерні мультиспінові координаційні системи можна розглядати як проміжну ланку між суто молекулярними і магнітними нанооб'єктами [22]. Вивчаючи ряд гетеротриядерних комплексів [6], ми помітили, що в їх остові співвідношення атомів заліза та іншого



**Рис. 6.** Одержання нанорозмірних суперпарамагнетиків термолізом гетерометалічних комплексів



**Рис. 7.** Нанорозмірний магнітний сорбент для вилучення імуноглобулінів з сироватки крові

елемента відповідає такому співвідношенню для шпінелей (рис. 6), наночастинки яких завдяки їх суперпарамагнітним властивостям широко використовують у сучасній техніці. Одержання наночастинок шпінелей традиційними методами не дає змоги отримувати високочисті продукти, що сильно впливає на магнітні властивості. Проте у триядерному комплексі атоми заліза і гетероелемента вже апріорі зв'язані між собою атомом кисню в необхідному стехіометричному співвідношенні, і він є готовим фрагментом зародку кристалічної ґратки шпінелі. Нагріванням такого одномолекулярного прекурсора за різних температур можна синтезувати чисті наночастинки суперпарамагнітних шпінелей бажаного розміру [22, 23]. Нами було одержано ряд таких шпінелей, доведено їх фазову і хімічну чистоту, досліджено їх магнітні характеристики.

У подальшому ми застосували синтезовані наношпінелі для створення ряду функціональних композитів [24–27]. Зокрема, було створено ефективний нанорозмірний магнітний сорбент для експрес-вилучення імуноглобулінів із сироватки крові (рис. 7), за допомогою якого можна істотно скоротити час цього процесу [27]. Крім того, здійснено дизайн і синтез низки магнітолюмінесцентних композитів, що можуть знайти застосування в тераностиці (методі одночасної діагностики і лікування пацієнтів) [25, 26], а також ряду магнітних і магнітолюмінесцентних композицій підвищеної контрастності для неруйнівної дефектоскопії мікродефектів у цистернах, конструкціях блоків атомних електростанцій, авіаційній техніці тощо. Ці дослідження було проведено за підтримки цільової комплексної програми НАН України «Ресурс-2». Зараз розробляється технічна документація для організації випуску таких композицій для дефектоскопії на Державному підприємстві Інституту «Колоран».

Головним питанням, що стоїть перед спеціалістами в галузі молекулярного магнетизму, зокрема хіміками, є розроблення підходів до конструювання молекул з підвищеною температурою блокування, що уможливило б створення елементів пам'яті, оснований на моле-

кулярних магнетиках. На нашу думку, цього можна досягти, поєднавши в одній молекулі як іони перехідних металів, що мають велику магнітну анізотропію (наприклад, кобальту), так і іони лантаноїдів, про які вже йшлося вище. Синтез таких супрамолекулярних координаційних структур — це неординарне, складне завдання, проте, на нашу думку, очікуваний результат вартий зусиль.

Особливу увагу в майбутньому необхідно приділити одержанню молекулярних мультиспінових систем з кількома важливими функціональними властивостями: магнетооптичними, магнетоелектрофізичними тощо. Подальшого розвитку потребують роботи з синтезу високочистих суперпарамагнітних наночастинок із застосуванням мономолекулярних прекурсорів і композитів на їх основі.

Окремо слід коротко зупинитися на перспективах можливого використання саме молекулярних магнетиків. Наразі може скластися думка, що дослідження з цього напрямку мають суто фундаментальний, академічний характер, оскільки явище молекулярного магнетизму спостерігається за низьких температур. Проте фахівці вважають, що підвищення температури блокування навіть до 20 К уможливить використання елементів пам'яті на основі молекулярних магнетиків на космічних апаратах і космічних станціях. Крім того, виявлене явище квантового тунелювання в молекулярних магнетиках сьогодні розглядають як перспективну основу для створення матеріалів для квантових комп'ютерів [28, 29]. Нещодавно було показано можливість використання молекулярних магнетиків для досягнення наднизьких температур унаслідок їх адіабатичного розмагнічення [30, 31].

Отже, молекулярні магнетики могли б замінити дуже високовартісний холодоагент — ізотоп гелію-3. Непрямим застосуванням таких систем може стати їх використання в медичній практиці, зокрема як ефективних контрастних агентів для МРТ. Усе це зумовлює підвищений інтерес дослідників до подальшого розвитку робіт у цьому сучасному напрямі хімічної науки.

Автор висловлює вдячність за багаторічне плідне співробітництво своїм численним колегам — співавторам спільних робіт, виконаних у

наукових центрах і університетах як України, так і зарубіжних країн. Результати зазначених досліджень було покладено в основу цієї доповіді.

## REFERENCES

## [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

- Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*. 1993. **365**: 141. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular Nanomagnets*. (New York: Oxford University Press, 2006). P. 47–159. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198567530.001.0001>
- Pavlishchuk V.V. Molecular magnetism of the polynuclear complexes of 3D transition metals. *Theor. Exp. Chem.* 1997. **33**(6): 303. <https://doi.org/10.1002/chin.199845295>  
[Павлищук В.В. Молекулярний магнетизм поліядерних комплексів 3d-переходних металів. *Теорет. і експерим. хімія*. 1997. Т. 33, № 6. С. 341–361.]
- Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W., Prushan M.J., Butcher R.J., Thompson L.K. Mono- and Trinuclear Nickel(II) Complexes with Sulfur-Containing Oxime Ligands: Uncommon Templated Coupling of Oxime with Nitrile. *Inorg. Chem.* 1999. **38**(8): 1759. <https://doi.org/10.1021/ic981277r>
- Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W., Prushan M.J., Butcher R.J., Thompson L.K. A new class of macrocyclic complexes formed *via* nickel-promoted macrocyclisation of dioxime with dinitrile. *Chem. Commun.* 2002. (5): 468. <https://doi.org/10.1039/B111191B>
- Gavrilenko K.S., Vértes A., Vanko G., Kiss L.F., Addison A.W., Weyhermüller T., Pavlishchuk V.V. Synthesis, magnetochemistry and spectroscopy of heterometallic trinuclear basic acetates  $[\text{Fe}_2\text{M}\mu_3\text{-O}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (M = Mn, Co, Ni). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. (12): 3356. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200212\)2002:12<3347::AID-EJIC3347>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200212)2002:12<3347::AID-EJIC3347>3.0.CO;2-R)
- Pavlishchuk V.V., Gavrilenko K.S., Kolotilov S.V. Spin frustration and competing magnetic exchange interactions in polynuclear complexes of 3d metals. *Theor. Exp. Chem.* 2002. **38**(1): 21. <https://doi.org/10.1023/A:1015307203122>  
[Павлищук В.В., Гавриленко К.С., Колотилов С.В. Спиновое замешательство и конкурирующие обменные магнитные взаимодействия в полиядерных комплексах 3d-металлов. *Теорет. и эксперим. химия*. 2002. Т. 38, № 1. С. 20–26.]
- Pavlishchuk V.V., Birkelbach F., Weyhermüller T., Wieghardt K., Chaudhuri P. Polynuclear Complexes of the Pendant-Arm Ligand 1,4,7-Tris(acetophenoneoxime)-1,4,7-triazacyclononane. *Inorg. Chem.* 2002. **41**(17): 4405. <https://doi.org/10.1021/ic011322m>
- Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W., Prushan M.J., Schollmeyer D., Thompson L.K., Weyhermüller T., Goreshnik E.A. Structural, magnetic and related attributes of some oximate-bridged tetranuclear nickel (II) rhombs and a dinuclear congener. *Dalton Trans.* 2003. **8**: 1588. <https://doi.org/10.1039/B300539A>
- Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W., Prushan M.J., Schollmeyer D., Thompson L.K., Goreshnik E.A. A Tetrameric nickel (II) "chair" with both antiferromagnetic internal coupling and ferromagnetic spin alignment. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. **40**(24): 4734. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011217\)40:24<4734::AID-ANIE4734>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011217)40:24<4734::AID-ANIE4734>3.0.CO;2-D)
- Gavrilenko K.S., Punin S.V., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Pavlishchuk V.V. Synthesis, structure, and magnetism of heterometallic carboxylate complexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{PhCOO})_{10}(\text{DMF})_4]$ , M =  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . *Inorg. Chem.* 2005. **44**(16): 5903. <https://doi.org/10.1021/ic0505448>
- Gavrilenko K.S., Punin S.V., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Pavlishchuk V.V. In situ generation of carboxylate: an efficient strategy for a one-pot synthesis of homo- and heterometallic polynuclear complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**(35): 12246. <https://doi.org/10.1021/ja050451p>
- Gavrilenko K.S., Cador O., Bernot K., Rosa P., Sessoli R., Golhen S., Pavlishchuk V.V., Ouahab L. Delicate crystal structure changes govern the magnetic properties of 1d coordination polymers based on 3d metal carboxylates. *Chem. Eur. J.* 2008. **14**(7): 2034. <https://doi.org/10.1002/chem.200701316>
- Lytvynenko A.S., Kolotilov S.V., Cador O., Gavrilenko K.S., Golhen S., Ouahab L., Pavlishchuk V.V. Porous 2D coordination polymeric formate built up by Mn(II) linking of  $\text{Fe}_3\text{O}$  units: influence of guest molecules on magnetic properties. *Dalton Trans.* 2009. **18**: 3503. <https://doi.org/10.1039/B900359B>



15. Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Cador O., Golhen S., Shvets O.V., Ouahab L., Dobrokhotova Z.V., Ovcharenko V.I., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Pavlishchuk V.V. Structural flexibility and sorption properties of 2D porous coordination polymers constructed from trinuclear heterometallic pivalates and 4,4'-bipyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. **32**: 4985. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100791>
16. Liu J.-L., Chen Y.-C., Tong M.-L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* 2018. **47**(7): 2431. <https://doi.org/10.1039/C7CS00266A>
17. Benelli C., Gatteschi D. *Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides.* (Wiley-VCH, 2015).
18. Pavlishchuk V.V. Influence of structure on magnetic and photoluminescent properties of coordination compounds of 3d and 4f metals and nanocomposites based on them. *Theor. Exp. Chem.* 2017. **53**(5): 296. <https://doi.org/10.1007/s11237-017-9529-3>  
[Павлищук В.В. Влияние строения на магнитные и фотолюминесцентные свойства координационных соединений 3d- и 4f-металлов и нанокompозитов на их основе. *Теорет. и эксперим. химия.* 2017. Т. 53, № 5. С. 279–286.]
19. Ostrowska M., Fritsky I.O., Gumienna-Kontecka E., Pavlishchuk A.V. Metallocrown-based compounds: applications in catalysis, luminescence, molecular magnetism and adsorption. *Coord. Chem. Rev.* 2016. **327–328**: 304. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.04.017>
20. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M., Lofland S.E., Thompson L.K., Addison A.W., Hunter A.D. High Nuclearity Assemblies and One-Dimensional (1D) Coordination Polymers Based on Lanthanide–Copper 15-Metallacrown-5 Complexes (Ln<sup>III</sup> = Pr, Nd, Sm, Eu). *Inorg. Chem.* 2017. **56**(21): 13152. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01944>
21. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M., Thompson L.K., Addison A.W. Formation of coordination polymers or discrete adducts via reactions of gadolinium(III)-copper(II) 15-metallacrown-5 complexes with polycarboxylates: synthesis, structures and magnetic properties. *Inorg. Chem.* 2014. **53**(3): 1320. <https://doi.org/10.1021/i401928m>
22. Vasylenko I.V., Gavrylenko K.S., Il'yin V.G., Golub V., Goloverda G., Kolesnichenko V., Addison A.W., Pavlishchuk V.V. The metamorphosis of heterometallic trinuclear antiferromagnetic complexes into nano-sized superparamagnetic spinels. *Mater. Chem. Phys.* 2010. **121**(1-2): 47. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.040>
23. Vasylenko I.V., Gavrylenko K.S., Kotenko I.E., Cador O., Ouahab L., Pavlishchuk V.V. Solvothermal preparation and magnetic properties of monodisperse superparamagnetic nanosized ferrites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Ni). *Theor. Exp. Chem.* 2014. **50**(4): 226. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9370-x>  
[Василенко І.В., Гавриленко К.С., Котенко І.Е., Cador O., Ouahab L., Павлищук В.В. Сольвотермическое получение и магнитные характеристики монодисперсных суперпарамагнитных наноразмерных ферритов MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co и Ni). *Теорет. и эксперим. химия.* 2014. Т. 50, № 4. С. 227–231.]
24. Dolgykh L.Y., Stolyarchuk, I.L., Staraya L.A., Vasylenko I.V., Pyatnitsky Y.I. Catalytic properties of MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the steam reforming of ethanol. *Theor. Exp. Chem.* 2014. **50**(4): 245. <https://doi.org/10.1007/s11237-014-9366-6>  
[Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И. Каталитические свойства CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в паровом риформинге этанола. *Теорет. и эксперим. химия.* 2014. Т. 50, № 4. С. 227–231.]
25. Yefremenko D.S., Telegeeva P.G., Yakovenko A.V., Vasilenko I.V., Telegeev G.D., Maluta S.S. Using CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for targeted delivery of methotrexate in osteosarcoma cells. *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2013. (6): 157.  
[Єфременко Д.С., Телегеева П.Г., Яковенко А.В., Василенко І.В., Телегеев Г.Д., Малюта С.С. Використання наночастинок CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для цільової доставки метотрексату в клітини остеосаркоми. *Доп. НАН України.* 2013. № 6. С. 157–161.]
26. Vasylenko I.V., Yakovenko A.V., Yefremenko D.S., Telegeeva P.G., Dybkov M.V., Telegeev G.D. Magnetic-luminescent nanocomposite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : synthesis, characterization, and engulfment by macrophages. *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2016. (10): 88. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.088>  
[Василенко І.В., Яковенко А.В., Єфременко Д.С., Телегеева П.Г., Дибков М.В., Телегеев Г.Д. Магнітолюмінесцентна нанокompозитна система CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : синтез, характеристика, поглинання макрофагами. *Доп. НАН України.* 2016. № 10. С. 88–93.]
27. Kolotilov S.V., Boltovets P.N., Snopok B.A., Pavlishchuk V.V. Nanosized magnetic composite for extraction of  $\gamma$ -immunoglobulins from biological media. *Theor. Exp. Chem.* 2006. **42**(4): 211. <https://doi.org/10.1007/s11237-006-0041-4>

- [Колотилов С.В., Болтовец П.Н., Снопко Б.А., Павлищук В.В. Наноразмерный магнитный композит для извлечения  $\gamma$ -иммуноглобулинов из биологических сред. *Теорет. и эксперим. химия*. 2006. Т. 42, № 4. С. 204–209.]
28. Lehmann J., Gaita-Ariño A., Coronado E., Loss D. Quantum computing with molecular spin systems. *J. Mater. Chem.* 2009. **19**: 1672. <https://doi.org/10.1039/B810634G>
29. Sessoli R. Toward the quantum computer: magnetic molecules back in the race. *ACS Cent. Sci.* 2015. **1**(9): 473. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00384>
30. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Tuna F., Winpenny R.E.P. Co-Ln mixed metal phosphonate grids and cages as molecular magnetic refrigerants. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. **134**(2): 1057. <https://doi.org/10.1021/ja208367k>
31. Sharples J.W., Collison D., McInnes E., Schnack J., Palacios E., Evangelisti M. Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements. *Nat. Commun.* 2014. **5**: 5321. <https://doi.org/10.1038/ncomms6321>

V.V. Pavlishchuk

Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry  
of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

#### ADVANCED PROBLEMS OF MOLECULAR MAGNETISM

According to the materials of scientific report at the meeting  
of the Presidium of NAS of Ukraine, September 12, 2018

The results of studies on polynuclear complexes molecular magnetism in Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine were elucidated. Some original routes for synthesis of polynuclear complexes were elaborated which resulted in isolation of several hundred new multispin systems. The particular attention was paid to the practical implementation of results. In particular, highly sensitive materials for non-destructive control of nuclear power station units and aircrafts, nanocomposites for magnetic expressive separation of biologically active substances and cancer diagnostics were developed.

**Keywords:** molecular magnetism, polynuclear complexes, multispin systems.