

УДК 541.49+547.796.1+541.139

А. Н. БОГАТИКОВ, П. Н. ГАПОНИК,
Л. Г. ЛАВРЕНОВА

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II), Ni(II), Co(II) С 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛАМИ

Одной из интенсивно развивающихся в последние два десятилетия областей химии является дизайн молекулярных ферромагнетиков из чисто органических соединений, а также имеющих наряду с органическими фрагментами и атомы металлов [1—4]. Наибольшее внимание исследователей в последнее время привлекают ферромагнетики на основе металлоорганических молекул и полимеров, а также разнообразных координационных соединений (КС) переходных металлов [4]. Бурным толчком к развитию этих исследований явился синтез в 1991 г. [2] металлсодержащего органического материала с температурой Кюри выше комнатной (350 К) — комплекса ванадия и тетрацианоэтилена эмпирической формулы $[V(TCNE)_x] \cdot yCH_2Cl_2$, оказавшегося, однако, весьма чувствительным к влаге и воздуху, что не позволило получить данные о его структуре.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, создание теоретических основ молекулярного магнетизма, поиск путей получения ферромагнетиков и новых магнитоупорядоченных соединений происходит, как правило, эмпирическим путем. Задача установления адекватных корреляций между структурой и магнитными свойствами является трудоемкой в связи с тем, что характер обменных взаимодействий, определяющих магнитные свойства вещества, зависит от геометрического и электронного строения молекул [5].

По разным причинам, к которым можно отнести трудности определения молекулярной и кристаллической структуры, к настоящему времени имеется ограниченное количество данных об эволюции магнитных свойств в рядах однотипных соединений. Такие исследования необходимы не только для установления закономерностей «структура — свойство», но и для обоснования подходов к целенаправленному синтезу ферромагнитных соединений.

Ранее нами были получены комплексные соединения (КС) хлорида меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами состава $Cu(1-R\text{-тетразол})_2Cl_2$ (R — этил, винил, аллил), и показано, что они ферромагнитно упорядочиваются при $T < 10$ К [6—8]. Эти комплексные соединения явились первыми представителями низкотемпературных ферромагнетиков на основе галогенидов меди (II).

Цель данной работы — выявление общих закономерностей изменения магнитных свойств в ряду комплексных соединений хлоридов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с 1-монозамещенными тетразолами. Для достижения этой цели возникла необходимость синтезировать в одинаковых условиях серию комплексных соединений с галогенидами Cu(II) и изоструктурных комплексов хлоридов Co(II) и Ni(II).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез проводили взаимодействием галогенидов металлов с 1-замещенными тетразолами при комнатной температуре (мольное соотношение исходных компонентов 1 : 2) в этиловом спирте. Идентификацию выделенных КС осуществляли как описано ранее [9, 10]. Состав исследованных комплексов приведен в табл. 1. Магнитные измерения поликристаллических образцов КС проведены в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск) на магнетометре MPMS-5S Quantum Design SQUID при температуре 2—300 К в магнитных полях до 40 кЭ.

Таблица 1

Состав комплексных соединений галогенидов меди(II), никеля(II)
и кобальта(II) с 1-замещенными тетразолами

1-замещенный тетразол (аббревиатура)	Состав комплексов
1-этилтетразол (ЭТ)	$\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Br}_2$
1-пропилтетразол (ПТ)	$\text{Cu}(\text{ПТ})_2\text{Cl}_2$
1-гексилтетразол (ГТ)	$\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Br}_2$
1-аллилтетразол (АлТ)	$\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Br}_2$; $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$; $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$
1-винилтетразол (ВТ)	$\text{Cu}(\text{ВТ})_2\text{Cl}_2$
1-(2-азидоэтил)тетразол (АЭТ)	$\text{Cu}(\text{АЭТ})_2\text{Cl}_2$
1-бензилтетразол (БнТ)	$\text{Cu}(\text{БнТ})_2\text{Cl}_2$

Молярную магнитную восприимчивость χ_M и намагниченность σ рассчитывали с использованием вкладов атомного диамагнетизма и температурно независимого парамагнетизма иона $\text{Cu}(\text{II})$ [5]; значения эффективных магнитных моментов — по формуле $\mu_{\text{эф}} = (8\chi_M T)^{1/2}$ [2, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что значения магнитных моментов ряда КС $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с производными тетразола, полученные ранее [6, 7, 10], обычны для высокоспиновых состояний конфигураций d^7 , d^8 и конфигурации d^9 соответственно в октаэдрическом поле лигандов [11] и могут быть использованы для подтверждения строения этих соединений. В настоящей работе установлено, что значения магнитных моментов синтезированных нами КС хлоридов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с 1-аллилтетразолом уже при комнатной температуре ниже обычных, что связано с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ионами комплексообразователя, наличие которых подтверждается значительным понижением $\mu_{\text{эф}}$ в интервале температур 300—78 К. Так, значения $\mu_{\text{эф}}$ КС $\text{Co}(\text{1-аллилтетразол})_2\text{Cl}_2$ при 300 К и 78 К равны соответственно 4,24 и 4,00 магнетонов Бора (μ_B). В то же время у всех синтезированных КС галогенидов меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами при понижении температуры до 78 К $\mu_{\text{эф}}$ заметно увеличивается. Этот факт является необычным, потому что, согласно литературным данным [11], значения $\mu_{\text{эф}}$ октаэдрических КС меди(II), находя-

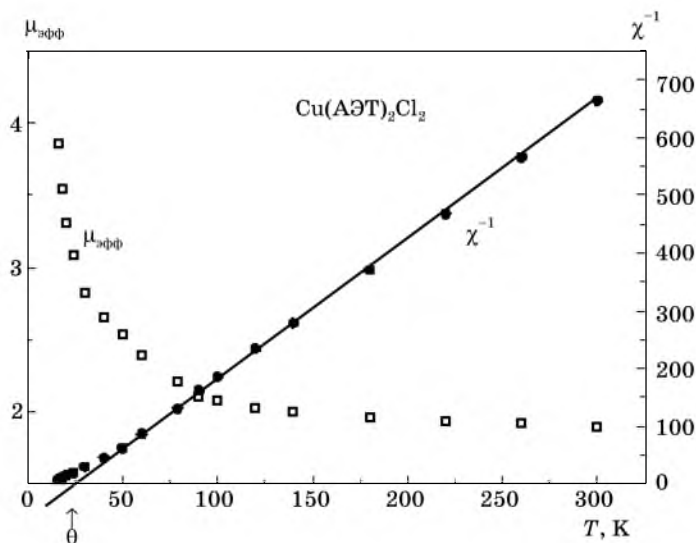


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры для комплекса $\text{Cu}(\text{АЭТ})_2\text{Cl}_2$

щиеся в интервале $1,9 - 2,0 \mu_B$, не зависят от температуры. Это и побудило нас к изучению зависимости магнитной восприимчивости (соответственно $\mu_{\text{эф}}$) всех полученных КС в широком интервале температур (2—300 К).

Зависимости обратной восприимчивости и эффективного магнитного момента от температуры для хлорида меди с 1-(2-азидоэтил)тетразолом приведены на рис. 1.

Отметим, что эти зависимости характерны для всей серии комплексов галогенидов меди(II). Для всех комплексов в области температур 300—50 К имеется прямолинейный участок кривой χ^{-1} , что позволяет легко (по положению точки пересечения с осью температур) определить асимптотическую температуру Кюри.

Магнитная восприимчивость всех КС типа CuL_2Cl_2 при $T > 15-20$ К подчиняется закону Кюри-Вейса с параметрами, представленными в табл. 2,

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} + N\alpha,$$

где $N\alpha$ — температурно независимый парамагнетизм иона Cu(II), равный $60,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Значения C находятся в пределах $0,401 - 0,419 \text{ см}^3 \cdot \text{град}/\text{моль}$.

Положительные значения постоянной Вейса (θ) указывают на ферромагнитное упорядочение в КС [2, 5]. В рамках приближения молекулярного поля [12] можно оценить величины обменной энергии J между парамагнитными центрами. Из соотношения:

Таблица 2

Магнитные параметры комплексов $\text{Cu(1-R-тетразол)}_2\text{Cl}_2$

R	C , $\text{см}^3 \cdot \text{град}/\text{моль}$	θ , К	T_C , К	$\sigma \pm 10$, $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$
Этил	0,401	16,8	5,7	5615
Пропил	0,401	11,7	3,8	5754
Гексил	0,403	16,5	5,5	5877
Винил	0,419	18,4	6,3	5327
Аллил	0,415	17,2	5,9	5589
Азидоэтил	0,410	18,2	6,2	5529
Бензил	0,417	17,5	5,9	5612

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3K},$$

где J — обменный интеграл, z — число ближайших соседей парамагнитных центров.

При температурах ниже 10—15 К наблюдается зависимость магнитной восприимчивости этих соединений от напряженности магнитного поля H , характерная для ферромагнитного упорядочения. Для ферромагнетиков зависимость $\sigma(H)$ сильно отклоняется от прямой пропорциональности, характерной для парамагнетиков, а насыщение намагниченности наступает в относительно слабых магнитных полях $H_s = 5—10$ кЭ [5]. На рис. 2 представлены изотермы намагниченности σ_M как функции магнитного поля H для

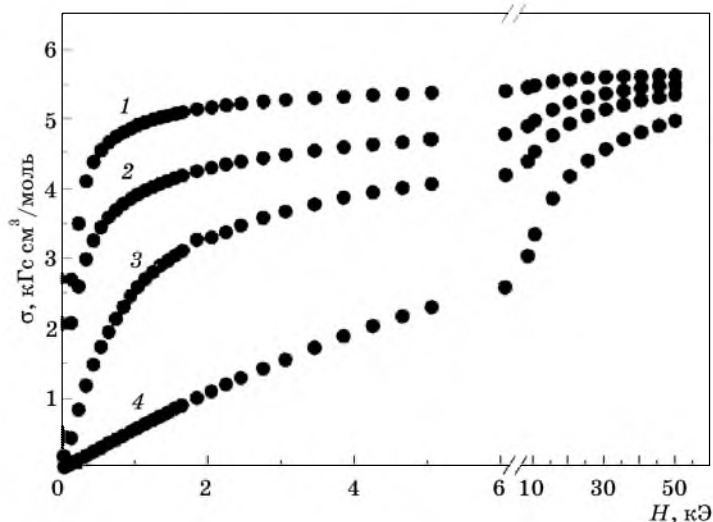


Рис. 2. Изотермы намагниченности σ_M для $\text{Cu(ЭТ)}_2\text{Cl}_2$
при температурах:
1 — 2 К; 2 — 5 К; 3 — 7 К; 4 — 10 К

КС $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$. Максимальное значение намагниченности при 5,7 К для $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Cl}_2$ составляет $5615 \text{ Гс} \cdot \text{см}^{-1}/\text{моль}$, что близко к значению намагниченности насыщения $\sigma_0 = N_A g S \mu_B = 5585 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, рассчитанному для ферромагнитной системы, состоящей из молекул со спином $S = 1/2$ и $g = 2,0$. Данные намагниченности для других комплексов приведены в табл. 2.

В случае $\text{Cu}(\text{ВТ})_2\text{Cl}_2$ в интервале магнитных полей вплоть до 8,5 кЭ не наблюдается насыщение намагниченности. Поэтому для определения спонтанной намагниченности использовано приближенное выражение [13]:

$$\sigma_M = \sigma_S \left(1 - \frac{A}{H} \right),$$

где σ_S — спонтанная намагниченность, A — константа. Намагниченность насыщения оценена из экстраполяции σ_S для $T = 0 \text{ К}$ по закону Блоха [13]. Полученное значение составляет $5327 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что несколько ниже теоретического значения и полученного для других КС. Из зависимости $\sigma(T)$ в области низких полей оценены также температуры Кюри, которые находятся для измеренных соединений в интервале 3,8—6,3 К (табл. 2).

Подобное поведение характерно и для комплексов бромида меди(II): $\text{Cu}(\text{ЭТ})_2\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{АлТ})_2\text{Br}_2$ и $\text{Cu}(\text{ГТ})_2\text{Br}_2$, значения T_C для которых находятся в интервале 8,5 — 8,9 К. Эти значения несколько выше, чем для хлоридных комплексов, и хорошо соответствуют полученным недавно T_C для КС $\text{Cu}[1-(2\text{-хлорэтил})\text{тетразол}]_2\text{Hal}_2$: для хлоридного комплекса $T_C = 4,75 \text{ К}$, а для бромидного $T_C = 8,01 \text{ К}$ [14]. Более высокие значения констант Кюри для бромидных комплексов подтверждены позже этими же авторами на примере $\text{Cu}[1-(2\text{-метоксиэтил})\text{тетразол}]_2\text{Br}_2$, для которого T_C равна 8,5 К [15].

Напротив, исследование магнитных свойств соединений $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ показало, что они имеют достаточно высокие температуры магнитного упорядочения по сравнению с комплексами меди и упорядочиваются антиферромагнитно при температурах 139 К и 102 К (табл. 3).

Таблица 3

Магнитные параметры комплексов $\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$

КС	$C, \text{см}^3 \cdot \text{г}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	$T_N, \text{К}$	$\sigma_S (80 \text{ К})$
$\text{Ni}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$	1,46	—210	139	235
$\text{Co}(\text{АлТ})_2\text{Cl}_2$	4,36	—254	102,0	665

Структуры всех комплексов CuL_2Hal_2 , проявляющих ферромагнитное упорядочение, по данным рентгеноструктурного анализа, подобны между собой [14—18]. Они имеют полимерное слоистое строение, полиэдр меди(II) — квадратная бипирамида (узел CuN_2Hal_4), в которой экваториальные положения занимают два атома галогена и два атома азота двух молекул L, а аксиальные положения — два атома хлора соседних молекул КС; эти атомы Hal выступают в роли несимметричных мостиков, связывающих молекулы в слои, расположенные в плоскости YZ (рис. 3).

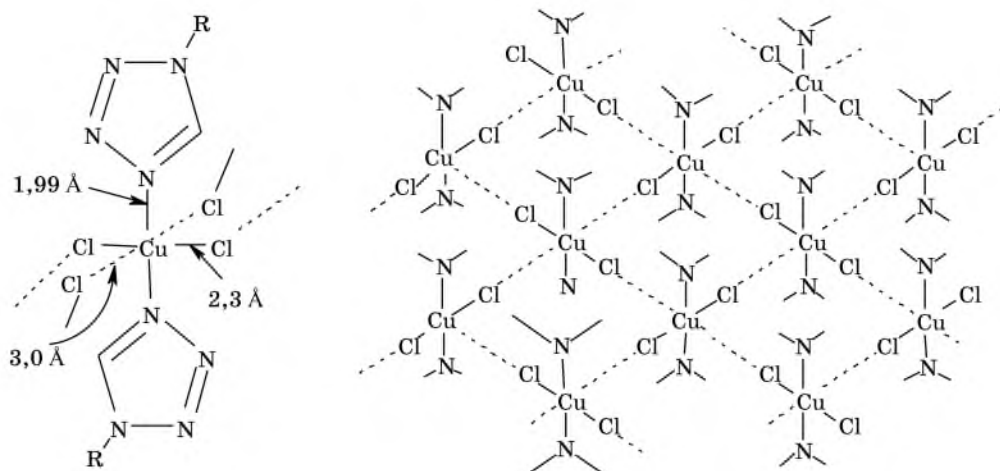


Рис. 3. Схема строения слоисто-полимерных комплексов на примере $\text{Cu}(\text{AlT})_2\text{Cl}_2$

С учетом рентгеноструктурных данных и ЭПР-спектроскопии (неспаренный электрон расположен на d_z^2 орбитали) [19], можно сделать заключение, что ферромагнетик этого типа представляет собой двухмерную слоистую структуру, косвенные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами в которой приводят к параллельной ориентации спинов за счет ортогональности взаимодействующих магнитных орбиталей ($d_z^2 \perp P_x \perp d_z^2$). Такой вывод хорошо согласуется с механизмами обмена в теории Андерсена и полуэмпирическими правилами Гудинафа-Канамори [5]. Для лучшего понимания механизма обменных взаимодействий важны данные намагниченности не только вещества в целом, а каждой подрешетки, которые нельзя измерить макроскопическими методами, например магнетометрами, поэтому необходимо проведение исследований с использованием методов рассеяния нейтронов. Аналогичное (ферромагнитное) упорядочение описано в литературе для ионных комплексов $(\text{RNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [20], имеющих слоистую структуру, подобную структуре $\text{KCuL}_2\text{Hal}_2$, изученных в данной работе. Этот тип соединений в настоящее время также широко изучается.

Таким образом, в одинаковых условиях синтезирована и исследована большая группа комплексных соединений 1-монозамещенных тетразолов с галогенидами меди (II), а также хлоридами никеля (II) и кобальта (II). Найдено, что соединения состава CuL_2Hal_2 , имеющие слоисто-полимерную структуру, являются низкотемпературными ферромагнетиками. Подобные КС хлоридов никеля (II) и кобальта (II) упорядочиваются антиферромагнитно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59, № 4. С. 529—550.
2. Miller J., Epstein A. // Angew. Chem. 1994. Bd. 106. P. 399—432.
3. Epstein A., Miller J. // Synthetic Metals. 1996. Vol. 80. P. 231—237.
4. Овчаренко В. Н., Сагдеев Р. З. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 5. С. 381—400.
5. Ракитин Ю. В., Калинин В. Е. Современная магнетохимия. СПб. : Наука, 1994. 276 с.

6. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатииков А. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 4, С. 587—592.
7. Лавренова Л. Г., Богатииков А. Н., Шелудякова Л. А. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 5. С. 1220—1225.
8. Лавренова Л. Г., Икорский В. Н., Ларионов С. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38, № 9. С. 1517—1518.
9. Дегтярик М. М., Богатииков А. Н., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск : БГУ, 2006. Вып. 3. С. 147—153.
10. Лавренова Л. Г., Богатииков А. Н., Икорский В. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 3. С. 423—426.
11. Нейдинг А. Б. // Итоги науки: Физическая химия. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов. М., 1970. 270 с.
12. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М. : Мир, 1968. 305 с.
13. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
14. Stassen A. F., Kooijman H., Spek A. L. et al. // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 6468—6473.
15. Stassen A. F., Grunert M., Mills A. M. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 3628—3633.
16. Гапоник П. Н. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / Под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185—214.
17. Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск : БГУ, 2005. Вып. 2. С. 9—15.
18. Богатииков А. Н., Дегтярик М. М., Ляхов А. С. и др. // Тез. докл. Чугаевского совещания. Кишинев, 2005. С. 298—299.
19. Глушонко Г. К., Богатииков А. Н., Дегтярик М. М. и др. // Тез. докл. Чугаевского совещания. Кишинев, 2005. С. 325.
20. Карлин Р. Магнетохимия. М. : Мир, 1989. 400 с.

УДК 546.736

Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ,
М. М. ДЕГТЯРИК, В. В. ЕФИМОВ

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА МЕДИ(II) С 1-ЭТИЛТЕТРАЗОЛОМ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Комплексы хлорида меди(II) с 1-замещенными тетразолами CuCl_2L_2 со слоистым характером кристаллической структуры при низких температурах проявляют ферромагнитное упорядочение, механизм которого до сих пор не изучен.

Для исследования магнитного упорядочения весьма привлекательным является использование дифракции нейтронов, что позволяет определить величину и ориентацию магнитного момента атомов с неспаренными электронами. Такие исследования требуют знания кристаллической структуры вещества. Настоящая работа является частью исследований ферромагнитного упорядочения в вышеуказанных комплексах и посвящена изучению методом нейтронной дифракции структуры комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом, $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$.