

На правах рукописи

Деева Евгения Борисовна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ПРОТЯЖЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории направленного неорганического синтеза химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель: **Морозов Игорь Викторович**
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Пушкин Денис Валериевич**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Эллерт Ольга Георгиевна,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)**

Защита состоится 17 марта 2017 года в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук

Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Нитратные комплексы переходных элементов вплоть до настоящего времени остаются относительно малоизученными, что во многом связано с их сильной гигроскопичностью и высокой реакционной способностью. Между тем, благодаря уникальным кристаллохимическим особенностям NO_3 -группы, представляющей собой лиганд слабого поля треугольной формы, проявляющей переменную дентатность и гибкое кристаллохимическое поведение, нитратные комплексы демонстрируют большое разнообразие кристаллического строения, во многом отличаясь от других классов неорганических веществ.

Нитратные комплексы (НК), в которых атомы металла за счет мостиковых нитратных групп образуют протяженные структуры различной размерности (цепи, ленты, слои и трехмерные каркасы) представляют особый интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии. Кроме того, НК с протяженной структурой предоставляют новую платформу для изучения низкоразмерного магнетизма. Действительно, при наличии у ионов-комплексобразователей неспаренных электронов становится возможным магнитное обменное взаимодействие, которое передается через мостиковую нитратную группу и может приводить к реализации необычных основных состояний, включая состояния спинового стекла и спиновой жидкости, которые можно наблюдать в низкоразмерных фрустрированных магнитных системах. Изучение таких систем весьма актуально, так как дает возможность проверить разнообразные теоретические модели и представляет несомненный фундаментальный интерес.

В качестве примеров следует упомянуть тригидрат нитрата меди, изучение которого сыграло ведущую роль в становлении низкоразмерного магнетизма, а также моногидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ со слоистым строением, демонстрирующий нетривиальную топологию магнитной подсистемы. Новыми интересными объектами исследования магнитных свойств являются протяженные НК $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)]$, $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с цепочечным, ленточным и каркасным строением. Предварительные исследования показали, что эти соединения проявляют нетривиальные магнитные свойства, два первых являются низкоразмерными магнетиками, а $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ проявляет ферримагнетизм. Однако для проведения дальнейших исследований необходимо разработать новые синтетические подходы, позволяющие получать указанные соединения в виде однофазных поликристаллических образцов или монокристаллов.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения, магнитных и некоторых других физических свойств НК ряда 3d- и 4f-элементов с протяженной структурой. Главное внимание в работе уделено НК двухвалентных катионов меди ($S=1/2$) и никеля ($S=1$), как наиболее привлекательным с точки зрения магнетохимии, поскольку в системах с небольшим значением спина наиболее отчетливо проявляются квантовые эффекты. Особый интерес представляет выявление взаимосвязи между кристаллическим строением этих соединений и проявляемыми магнитными свойствами.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в синтезе нитратных комплексов с протяженной структурой и выявлении взаимосвязи между их составом, кристаллическим строением и магнитными свойствами.

Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новых синтетических подходов, позволяющих получать нитратные комплексы с протяженным строением;
- синтез ряда нитратных комплексов переходных элементов с протяженным строением в виде поликристаллических образцов и монокристаллов;
- определение кристаллического строения новых соединений;
- установление топологии магнитной подсистемы нитратных комплексов с протяженным строением путем изучения их магнитных и других физических свойств;
- выявление взаимосвязи между составом, строением и магнитными свойствами полученных соединений.

Научная новизна работы

Разработан ампульный метод синтеза нитратных комплексов, основанный на кристаллизации из азотнокислого раствора в присутствии оксидов азота (IV) и (V) и отличающийся от ранее известных методов возможностью управлять направлением процесса, варьируя состав реакционной смеси в широких пределах. Данным методом были получены и структурно охарактеризованы ранее неизвестные моноклинная (α -) и триклинная (β -) модификации тринитратоникелата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, а также триклинная модификация $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, изоструктурная производному никеля. С использованием нового метода синтеза впервые получены монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с размерами до 1 см и массой до 0.5 г. Разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с последующей возгонкой при атмосферном давлении получена новая полиморфная модификация нитрата меди γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, близкая по строению β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Изучено взаимодействие меди с жидким оксидом азота(IV) N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) – солей бутилметилимидазолия (*BMI*). Показано, что в зависимости от природы ИЖ из полученных растворов могут быть выделены не только нитратные комплексы (например, $(NO)[Cu(NO_3)_3]$), но и производные, в состав которых входят катионы и анионы ИЖ. Кристаллическое строение полученных в ходе этого исследования $NOBF_4$ и ранее неизвестного $(BMI)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$ установлено впервые..

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитной структуры для цепочечного $NO[Cu(NO_3)_3]$, лестничного $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ и каркасного $Ni(NO_3)_2$.

На основании полученных результатов, а также данных литературы, выявлена корреляция между строением нитратных цепей, присутствующих в протяженных нитратных комплексах Cu(II) и Ni(II), и характером обменного взаимодействия в таких цепях.

Практическая значимость работы

Предложенный в настоящей работе синтетический подход может быть использован в качестве препаративной методики для получения нитратных комплексов. Практический интерес представляет также метод приготовления безводных растворов нитратов в ионных жидкостях с последующей кристаллизацией нитратных комплексов и других производных d-элементов. Впервые полученные рентгеноструктурные данные о кристаллическом строении шести соединений внесены в структурные банки данных ICSD и CSD и могут быть использованы как справочный материал и при обучении студентов.

Личный вклад автора

состоит в анализе литературы, планировании и проведении экспериментов по синтезу НК, подготовке неустойчивых на воздухе образцов для проведения измерений физических свойств, интерпретации и обобщении полученных результатов, представлении полученных результатов на конференциях и подготовке материалов к публикации. В ходе работы автором получено девять НК с протяженной структурой в виде однофазных образцов, что позволило провести их характеризацию, включая определение кристаллической структуры и изучение магнитных свойств. Следует отдельно подчеркнуть трудность экспериментальной работы с такими соединениями: в силу их высокой гигроскопичности необходимо было создавать условия, исключаящие контакт с влагой воздуха, как в процессе синтеза, так и в ходе изучения их свойств.

На защиту выносятся:

- «ампульный» метод синтеза НК с протяженной структурой,

- способ синтеза НК взаимодействием металла с оксидом азота(IV) в присутствии ионной жидкости
- кристаллическое строение НК с протяженной структурой, а также ряда других соединений, строение которых было впервые определено в данной работе
- выявленные магнитные свойства ряда НК
- установленные корреляции между кристаллическим строением НК и проявляемыми магнитными свойствами

Апробация работы

По результатам настоящей работы представлены доклады на Международной конференции «Modern Development of Magnetic Resonance 2016», (Казань, 2016), третьем Международном симпозиуме «Наноматериалы и окружающая среда», (Москва, 2016 г), VII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" (Москва, 2016 г.), MISM – 2014 (Moscow International Symposium on Magnetism), (Москва, 2014 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, "Ломоносов-2013" и "Ломоносов-2014" (Москва, 2013 и 2014 гг.), VI, VII и VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011, 2013 и 2016 гг.), Международной молодежной научной школе «Современная нейтронография». (Дубна, 2013 г.), Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. наноматериалы и материалы для энергетики» (Звенигород, 2012 г.).

Выполнение данной работы было поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-33-01131-а).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано три научных статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах, а также тезисы 10 докладов Российских и международных конференций. Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 187 страницах, содержит 98 рисунков, 25 таблиц и 131 ссылку на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, обозначены основные подходы и методы исследования, показана научная новизна и значимость работы.

В **обзоре литературы** дана классификация нитратных комплексов (НК), приведены сведения об известных методах их синтеза. Рассматриваются способы координации нитратной группы и взаимосвязь степени ее искажения с прочностью образуемой координационной связи. Обсуждается строение известных неорганических НК двухвалентных меди, никеля и кобальта с протяженной структурой, среди которых встречаются структуры различной размерности (цепи, ленты, слоистые соединения, комплексы с каркасным строением).

Существенное внимание уделено описанию явления низкоразмерного магнетизма. Рассмотрены теоретические модели низкоразмерных магнитных систем, а также явление фрустрации. Показаны основные экспериментальные достижения в данной области, собран исчерпывающий обзор неорганических НК двухвалентных меди и никеля с протяженной структурой магнитные свойства которых уже были изучены..

Наиболее перспективными НК с точки зрения изучения магнитных свойств являются безводные нитраты и тринитратометаллаты нитрозония. Однако, известные методы синтеза не всегда позволяют получить однофазные поликристаллические и монокристалльные образцы, что ставит задачу разработки новых синтетических подходов.

В **экспериментальной части** указаны исходные реагенты, перечислены физико-химические и физические методы, применявшиеся для изучения полученных образцов, а также подробно описан синтез НК с протяженным строением. В виду высокой гигроскопичности НК переходных металлов отдельное внимание уделено подготовке полученных образцов для проведения различных измерений.

Для идентификации полученных соединений и определения наличия примесей применялся метод рентгенофазового анализа (**РФА**). Кристаллическое строение полученных соединений определяли методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (**РСА**). В некоторых случаях использовали и другие методы, в частности, в ходе оптимизации метода синтеза $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ для идентификации индивидуальных фаз в кристаллических смесях применяли твердотельную спектроскопию комбинационного рассеяния (**КР**).

Для изучения физических свойств полученных образцов проводилось измерение температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости (χ), а также теплоемкости (c) (использовались СКВИД - магнитометры фирмы

“Quantum Design”). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на приборе X-band фирмы “Адани” CMS 8400 ($f = 9.5 \text{ GHz}$, $B \leq 0.7 \text{ T}$), оборудованном низкотемпературной приставкой. Монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ были изучены методами спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов (INS), а также мюонной спектроскопии ($\mu\text{-SR}$).

В разделе «Обсуждение результатов» приводится сравнительная характеристика используемых в работе методов синтеза, представлены результаты исследования кристаллического строения и магнитных свойств полученных соединений. Полученные результаты позволяют выявить определенную взаимосвязь между кристаллическим строением НК с протяженной структурой и проявляемыми магнитными свойствами. Сделанные выводы подтверждаются примерами из литературы о строении и магнитных свойствах нитратов, а также карбонатов и боратов, содержащих изоэлектронные нитрат-иону анионы CO_3^{2-} и BO_3^{3-} .

Синтез нитратных комплексов с протяженным строением

Так как нитратная группа не склонна проявлять мостиковую функцию, то протяженные структуры реализуются в тех нитратах, в которых на один атом металла приходится относительно небольшое количество нитратных групп. В этом случае для насыщения координационной сферы атома-комплексообразователя NO_3 -группа должна проявлять повышенную суммарную дентатность, что и приводит к образованию протяженных структур. Кроме того, необходимо устранить конкуренцию со стороны лигандов более сильного поля, например, молекул воды, которые могут вытеснить NO_3 -группу из внутренней сферы атома-комплексообразователя.

В табл. 1 представлены все соединения, полученные в данной работе. Можно видеть, что большинство НК $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с протяженным строением относится к безводным несольватированным нитратам $M(\text{NO}_3)_2$ и тринитратометаллатам нитрозония $\text{NO}[M(\text{NO}_3)_3]$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) в которых на один атом металла приходится соответственно две или три NO_3 -группы. Для получения данных соединений было применено несколько синтетических подходов.

Таблица 1. Нитратные комплексы, синтезированные и изученные в работе.

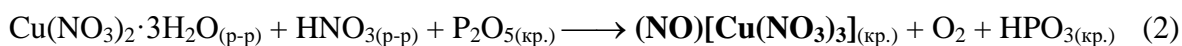
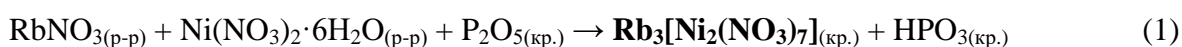
Соединение ^(а)	Метод ^(б) синтеза	Пр.грп	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$ $\beta, ^\circ$ $\gamma, ^\circ$	R_1 wR_2	Размер- ность
Нитратометаллаты $A[M(\text{NO}_3)_{2+n}]$, $A=\text{NO}$, Rb						
$\alpha\text{-(NO)[Ni(NO}_3)_3]$	амп.	$P2_1/c$	7.4035(3) 10.1944(5) 9.0757(4)	92.605(3)	0.0969 0.0387	3D
$\beta\text{-(NO)[Ni(NO}_3)_3]$	амп	$P\bar{1}$	6.8622(4) 7.1243(4) 8.4433(4)	114.715(4) 94.889(4) 109.114(5)	0.0593 0.0566	3D
$(\text{NO})[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$	амп	$P\bar{1}$	6.8429(6) 7.1243(4) 8.4100(8)	113.510(7) 94.909(7) 109.772(7)	0.0580 0.0242	3D
$\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (КР)	амп., ИЖ					1D/2D
$(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (КР)	амп.					1D (лест)
$\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$	P_2O_5					1D (лест)
Несольватированные нитраты						
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	t					3D
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	t					3D
$\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$	возг.	$P2_1/c$	13.3720(10) 7.4268(8) 13.6860(10)	91.280(10)	0.3665 0.1647	3D
Смешаннолигандные НК						
$\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{P}_2\text{O}_5/H_2\text{SO}_4$					0D/1D
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P_2O_5	$R\bar{3}$	11.9390(10) 11.9390(10) 11.1180(10)		0.0450 0.0230	0D
PrONO_3	t					2D
Кристаллизация из смеси $\text{Cu}+\text{N}_2\text{O}_4+ \text{BMImX}$, $\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}, \text{BF}_4$						
$\text{BMIm}[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	ИЖ	$P2_1/n$	16.466(3) 15.871(3) 17.043(3)	117.32(3)	0.0743 0.0755	0D
$\text{NO}[\text{BF}_4]$.	ИЖ	$Pnma$	8.856(2) 5.6314(14) 6.8410(16)		0.0529 0.0240	0D

(а) - Серым цветом выделены вещества, полученные впервые. Полужирным шрифтом выделены вещества, кристаллическое строение которых установлено впервые. Подчеркиванием выделены соединения, для которых были изучены магнитные свойства. КР – получены монокристаллы с размерами до 1 см

(б) - Метод синтеза: **амп** – «ампульный» синтез; **t** – термическое разложение нитратометаллатов нитрозония и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **P_2O_5** – кристаллизация из азотнокислого раствора в реакторе над фосфорным ангидридом; **H_2SO_4** - кристаллизация из азотнокислого раствора в реакторе над серной кислотой. **ИЖ** – синтез в присутствии ИЖ, **возг** – разложение $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с последующей возгонкой.

Кристаллизация из азотнокислого раствора в эксикаторе над P₂O₅

Кристаллизацией из азотнокислых растворов в условиях вакуумированного реактора-эксикатора в присутствии фосфорного ангидрида были получены Rb₃[Ni₂(NO₃)₇], K[Cu(NO₃)₃(H₂O)], а также ранее неизвестный гидрат нитрата гадолиния островного строения Gd(NO₃)₃·3H₂O. Данный метод уже был известен ранее, кристаллизация НК происходит за счет постепенного взаимодействия паров HNO₃ с осушителем - фосфорным ангидридом, пространственно отделенным от азотнокислого раствора, в результате чего пары азотной кислоты дегидратируются, а образующиеся при этом оксиды азота N₂O₄ и N₂O₅ накапливаются в исходном растворе, в котором они выполняют дегидратирующую функцию, а также за счет диссоциации могут служить источником катионов нитрония и нитрозония. Обычно синтез длится 2-4 недели до полного удаления жидкой фазы:

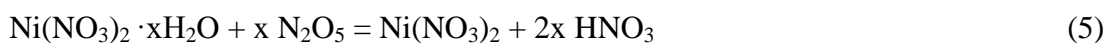


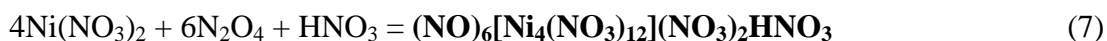
«Ампульный» метод синтеза нитратометаллатов нитрозония

Синтез в запаянной ампуле заключается в растворении металла, оксида, или гидрата нитрата металла в растворе безводной HNO₃ с добавлением необходимого количества оксидов азота N₂O₄ и N₂O₅ с последующей кристаллизацией. К свежеполученному азотному ангидриду в охлаждаемом реакторе добавляли рассчитанные количества оксидов азота N₂O₄ остальные компоненты и перемешивали реакционную смесь с помощью магнитной мешалки до завершения реакции, после чего запаивали в стеклянную ампулу. Кристаллизацию вели за счет медленного охлаждения горячего раствора от 60-70 °С до 0-20 °С, кристаллический продукт отделяли от маточного раствора и высушивали в вакуумированном эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Этот синтетический подход развивает метод синтеза НК в эксикаторе над P₂O₅. В отличие от синтеза в реакторе-эксикаторе при ампульном подходе оксиды азота сразу вносятся в азотнокислый раствор в необходимых количествах, причем имеется возможность изменять реакционные условия, варьируя соотношение реагентов.

Процессы, протекающие в реакционной смеси, можно описать следующими уравнениями:





Оксид азота (V) необходим на первой стадии синтеза для образования безводного нитрата металла (уравнения 3, 5) и для химического связывания воды, которая может присутствовать в азотнокислом растворе. Однако, избыток N_2O_5 быстро разлагается с образованием N_2O_4 и выделением кислорода, что приводит к росту давления внутри ампулы. Поэтому избыток азотного ангидрида не должен превышать 10-20% над стехиометрическим количеством.

Очевидное преимущество нового синтетического подхода по сравнению с синтезом в эксикаторе состоит в возможности целенаправленно изменять концентрацию оксидов азота в азотнокислом растворе в широких пределах, что позволяет воспроизводимо получать тот или иной НК. Кроме того, значительно сокращается длительность синтеза. Так, при мольном соотношении $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{N}_2\text{O}_4:\text{HNO}_3 = 1 : 3.9 : 11$ из реакционной смеси кристаллизуется $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, тогда как при увеличении относительного содержания N_2O_4 (соотношение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{N}_2\text{O}_4:\text{HNO}_3 = 1 : 7.3 : 11$) продуктом реакции является соединение $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$, впервые полученное в работе [1] взаимодействием металла с N_2O_5 в запаянной стеклянной ампуле. В отличие от примененного нами метода, авторы [1] не добавляли HNO_3 и N_2O_4 и не контролировали соотношение реагентов. Так как для получения $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$ наряду с N_2O_5 в реакционной смеси необходимо присутствие значительного количества N_2O_4 и HNO_3 (уравнения 5,7), то получение этого вещества в работе [1] можно рассматривать как в определенной степени случайный результат. Примененный нами метод позволяет получать нитратоникелаты нитрозония разного состава целенаправленно в виде однофазных образцов.

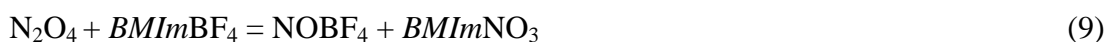
Кристаллизация в запаянной ампуле оказалась весьма удобным методом синтеза нитратометаллатных комплексов нитрозония, который позволяет получать не только поликристаллические образцы, но и относительно крупные монокристаллы. Так, в ходе работы были впервые получены крупные монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ массой до 0.5 г и линейными размерами до 1 см, необходимые для проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и $\mu\text{-SR}$ -спектроскопии. В виде крупных игольчатых кристаллов длиной до 1 см был также получен нитратоникелат нитрозония $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\cdot\text{HNO}_3$. Кроме того, были синтезированы две ранее неизвестные полиморфные модификации нитратоникелата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$: моноклинная (α -) и триклинная (β -), а также триклинная модификация нитратокобальтата нитрозония $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, изоструктурная $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (табл. 1).

Синтез из ионных жидкостей

Еще один метод синтеза, примененный в нашей работе, состоял во взаимодействии металла с жидким тетраоксидом диазота в присутствии ионной жидкости (ИЖ). Этот метод развивает классический подход, основанный на растворении металлов или хлоридов металлов в N_2O_4 в присутствии полярного органического растворителя (например, этилацетата), который необходим для увеличения степени гетеролитической диссоциации N_2O_4 :



Замена такого растворителя на ИЖ расширяет возможности метода, так как катион и анион ИЖ могут принимать участие в формировании продуктов реакции. В качестве ИЖ использовались устойчивые к нитрованию и окислению соли бутилметилимидазолия $BMImA$ ($A = BF_4, CF_3COO, (CF_3SO_3)_2N$). На примере взаимодействия $BMImBF_4$ с N_2O_4 было показано, что ИЖ способствуют диссоциации N_2O_4 , доказательством чего служит образование кристаллического осадка тетрафторбората нитрозония $NO[BF_4]$:



Методом РСА показано, что $NO[BF_4]$ состоит из катионов нитрозония и тетрафторборат анионов. Окружение атома бора представляет собой слабо искаженный тетраэдр из четырех атомов фтора (рис. 1). Островная структура $(NO)[BF_4]$ изотипна сульфату бария, такое же строение имеют тетрафторбораты щелочных металлов $K[BF_4]$, $Rb[BF_4]$. Таким образом, можно видеть, что эффективный размер катиона NO^+ близок к размерам катионов K^+ и Rb^+ .

Проведение реакции металлической меди с жидким N_2O_4 в присутствии ИЖ показало, что состав образующихся продуктов зависит от природы ИЖ. Так, в случае использования $BMImBF_4$ наблюдалось образование $NO[BF_4]$, тогда как в среде $BMIm(CF_3SO_2)_2N$ произошла кристаллизация нитратокупрата нитрозония $NO[Cu(NO_3)_3]$.

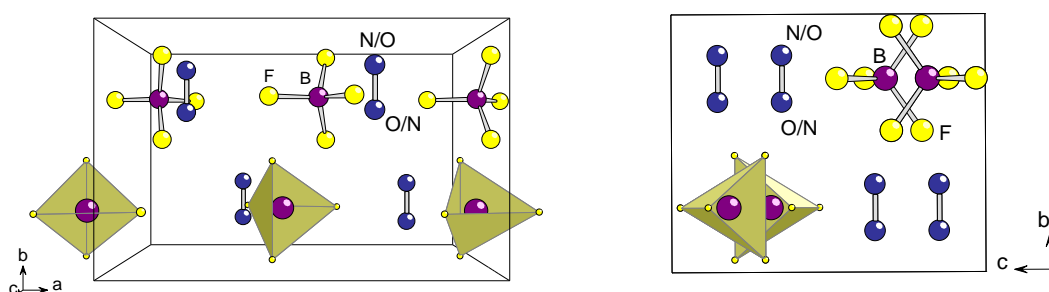


Рис. 1. Кристаллическая структура $(NO)[BF_4]$: проекция вдоль оси c (слева) и проекция структуры $NO[BF_4]$ вдоль оси a (справа).

В случае использования ИЖ, содержащей анион CF_3COO^- , лиганд более сильного поля по сравнению с нитрат-анионом, произошло вытеснение нитратных анионов из координационного окружения меди, что привело к образованию нового трифторацетатного комплекса состава $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$.

Кристаллы $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ представляют собой новый биядерный комплекс меди (II) – трифторацетатокупрат бутилметилимидазолия. Он состоит из катионов 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия (BMIm^+) и димерных анионов $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$, в состав которых входят два кристаллографически независимых атома меди(II), координирующих четыре мостиковые трифторацетатные группы, связывающие их в димер, и по одной концевой CF_3COO^- группе. Координационный полиэдр атомов меди – искаженная тригональная бипирамида (рис. 2), образованная пятью атомами O пяти трифторацетатных групп. За счет мостиковых CF_3COO^- -групп атомы меди объединяются в характерные димеры типа «китайский фонарик» (рис. 4). Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ аномально велико (3.15 Å), что, по-видимому связано с электроноакцепторным действием трифторацетатного заместителя в аксиальной позиции.

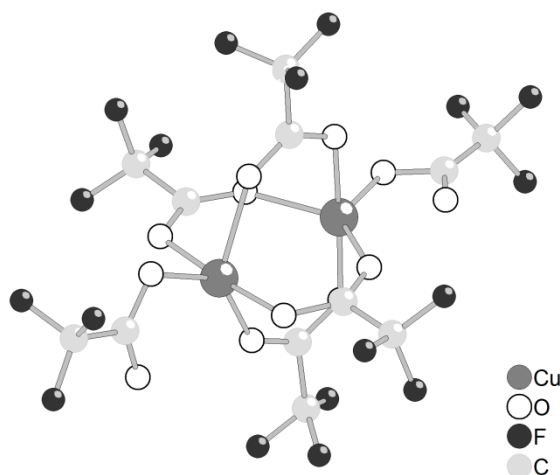


Рис. 2. Строение биядерного аниона $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$ в кристаллической структуре $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$.

Кристаллическое строение новых нитратных комплексов

В ходе выполнения данной работы было впервые установлено кристаллическое строение пяти НК. Рентгеноструктурный анализ показал, что α - и β -модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ имеют сходное строение. Они состоят из анионного трехмерного каркаса $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]^-$, имеющего строение искаженной кубической сетки, в полостях которой размещаются катионы нитрозония (рис. 3). В узлах сетки находятся атомы никеля, соединенные между собой мостиковыми нитратными группами. Таким образом, каждый атом никеля монодентатно координирует 6 нитратных групп с образованием октаэдрического полиэдра.

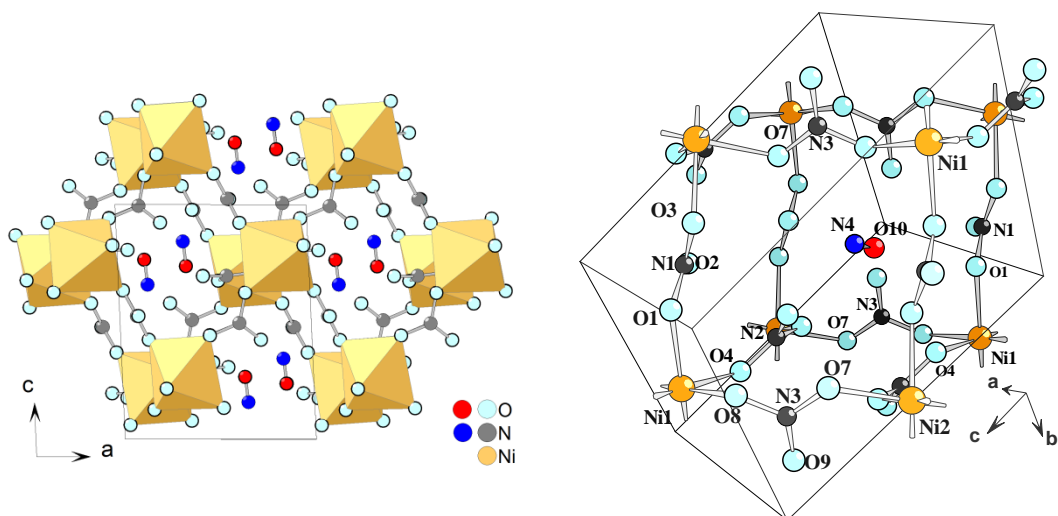


Рис 3. Кристаллическое строение $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$: моноклинная (α -) модификация (для Ni показаны полиэдры $[\text{NiO}_6]$) (слева); триклинная (β -) модификация (справа).

В обеих модификациях можно выделить бесконечные цепи, в которых атомы никеля связаны мостиковыми нитратными группами, занимающими транс-вершины октаэдрического полиэдра $[\text{NiO}_6]$. Через каждый атом металла проходит три таких цепи (рис. 4). Их рассмотрение позволяет выявить различия в кристаллическом строении двух полиморфных модификаций $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. Так, цепи с наибольшим расстоянием $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ (5.987 и 6.059 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно) имеют сходное строение (рис. 4 а), в них мостиковые нитратные группы связывают атомы Ni по анти-анти-типу.

Цепи с более коротким расстоянием $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ (5.727 и 5.661 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно), также как и вышеописанные цепи похожи между собой и содержат мостиковые нитратные группы, проявляющие анти-анти-тип связывания (рис. 4. b).

Наибольшие различия наблюдаются в строении цепей с минимальным расстоянием $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ (5.247 и 5.207 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно), в которых мостиковая NO_3 -группа связывает атомы никеля по син-анти-типу. Так, в структуре α - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ в окружении каждого атома Ni одна NO_3 -группа координируется по син-, а вторая по анти-типу, в то время, как в триклинной модификации по отношению к атому Ni1 обе мостиковые нитратные группы координируются по анти-, а по отношению к атому Ni2 – по син-типу (рис. 4 с,d). Еще одно отличие состоит в том, что в триклинной модификации атомы Ni, связанные в эту цепь, лежат на одной прямой, в то время как в моноклинной модификации атомы Ni, связанные в одну цепь, образуют зигзаг.

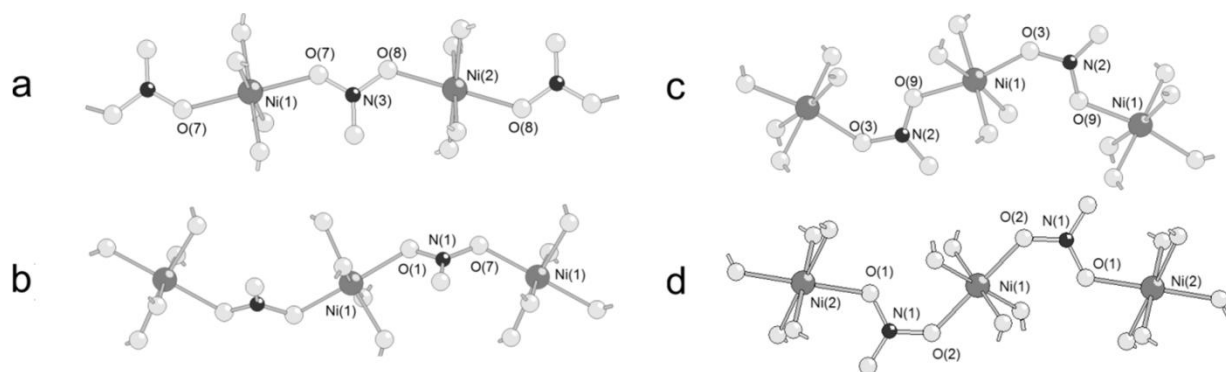


Рис. 4. Строение цепей в $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. Цепи с анти-анти NO_3^- группами (“AA”, табл. 2): (a) цепи первого типа для моноклинной модификации и (b) – цепи второго типа для триклинной модификации. Цепи с син-анти NO_3^- группами – цепи третьего типа (c) для моноклинной модификации (“SA-1”, табл. 2) и (d) – для триклинной (“SA-3”, табл. 2)

Сопоставление объема, приходящегося на одну формульную единицу в моноклинной (171.1 \AA^3) и триклинной (171.0 \AA^3) модификациях не позволяет выявить низкотемпературную фазу. В случае тринитратокобальтата нитрозония была синтезирована только триклинная модификация, которая по своему строению очень похожа на $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. Следует отметить, что нитратометаллаты $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ уже были известны ранее, однако, кристаллическое строение этих соединений и наличие полиморфных модификаций оставалось неизвестным. Это объясняется тем, что крайне гигроскопичные и высокореакционноспособные комплексы нитрозония трудно получить в виде однофазных хорошо закристаллизованных образцов, используя известные синтетические приемы.

Термолизом полученных нитратометаллатов нитрозония был синтезирован ряд безводных нитратов $M(\text{NO}_3)_2$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), среди которых новая модификация безводного нитрата меди $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Получение кристаллического возгона $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ проводилось при атмосферном давлении в течение месяца.

При проведении рентгеноструктурного эксперимента возникли серьезные трудности, связанные с так называемым, полисинтетическим двойникованием, когда ориентация растущего кристалла изменяется послойно. Однако, практически идентичные параметры элементарной ячейки были установлены независимо в трех рентгеноструктурных экспериментах, кроме того, линии, отвечающие этой модификации, присутствуют на дифрактограмме возогнанного образца. В результате проведенного PCA была предложена модель решения структуры для $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Ранее неизвестная модификация напоминает уже известную β -модификацию, структура представляет собой трехмерный каркас (рис. 5).

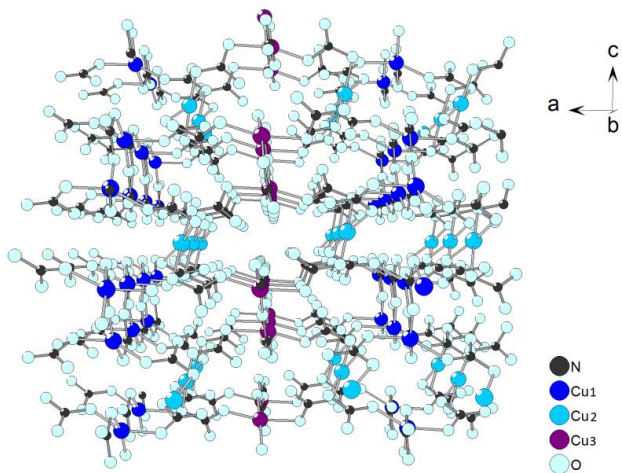


Рис. 5. Кристаллическое строение γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

В состав γ - модификации входят три кристаллографически независимых атома меди, каждый из которых координирует четыре нитратные группы, с образованием искаженного квадратного полиэдра $[\text{CuO}_4]$.

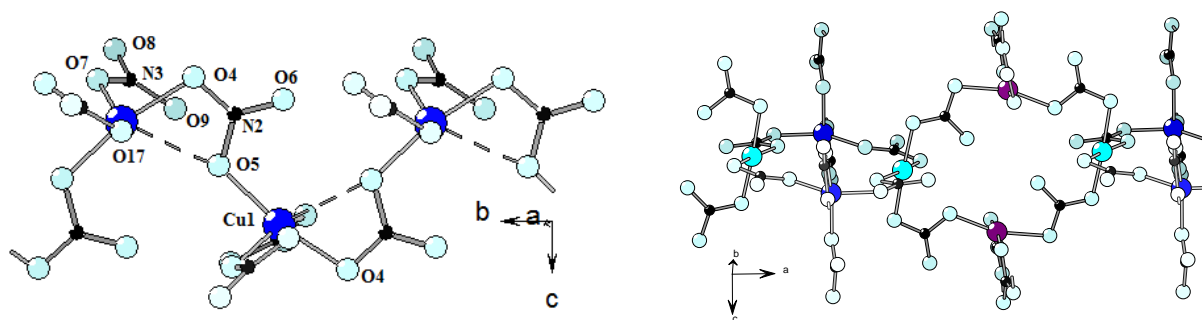


Рис 6. Строение γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Бесконечная цепь на основе атомов Cu1 в структуре γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (слева) (такое же строение имеет цепь на основе атомов Cu3). Кольца в структуре γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (справа).

Также как и в структуре β - модификации, в каркасной структуре γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ можно выделить бесконечные цепи из одинаковых атомов меди (Cu(1) и Cu (3)), сочлененные мостиковыми нитратными группами по син-анти- типу и направленные вдоль оси b . Строение этих цепей в обеих структурах очень похоже, что отражается в близости параметров b . Атомы меди Cu2 связывают сразу четыре такие цепи с образованием ажурного каркаса (рис. 6), в квадратную координацию атома Cu2 входят NO_3 -группы четырех цепей на основе атомов Cu1 и Cu3.

В ходе выполнения работы определенное внимание было уделено синтезу НК редкоземельных элементов (РЗЭ). Методом кристаллизации из азотнокислых растворов в условиях эксикатора нами был получен и изучен структурно новый тригидрат нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соединение имеет молекулярное строение, атом гадолиния проявляет координационное число 9: он окружен девятью атомами кислорода трех бидентатных концевых нитратных групп и трех молекул воды. Координационный полиэдр $[\text{GdO}_9]$ – трехшапочная тригональная призма (рис. 7): три атома кислорода, которые находятся над центрами трех

боковых граней (т.е. шапочные вершины) удалены от центрального атома на большее расстояние по сравнению с атомами О, которые находятся в призме (рис. 7). Между собой молекулы $Gd(NO_3)_3(H_2O)_3$ взаимодействуют с помощью системы водородных связей.

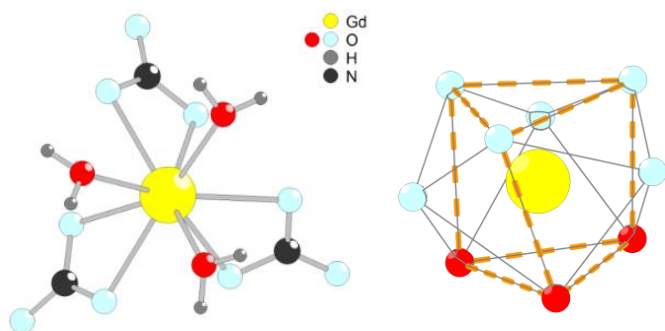


Рис. 7. Строение молекулы $Gd(NO_3)_3(H_2O)_3$, строение полиэдра $[GdO_9]$ (трехшапочная тригональная призма), для наглядности грани призмы указаны дополнительными пунктирными линиями.

Термическим разложением гидратов нитратов РЗЭ можно получить слоистые оксонитраты, а также безводные нитраты с протяженным строением. В работе был получен слоистый оксонитрат празеодима состава $PrONO_3$.

Магнитные свойства

Для ряда полученных НК различной размерности было проведено исследование магнитного поведения (см. табл. 2).

Таблица 2. Магнитные свойства нитратных комплексов меди и никеля, (f – фактор фрустрации, θ - температура Вейса, $T_{уп}$ – температура упорядочения).

Соединение	$T_{уп}$, К	θ , К	$f = \theta/T_{уп}$	Проведенные исследования	Магнитное поведение
$NO[Cu(NO_3)_3]$ Цепи	0.58	-3.59	6.2	$\chi(T)$, C(T), μSR , INS	АФМ – 2D, модель гейзенберговской цепи
$Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ Ленты	4.1	-10.9	2.7	$\chi(T)$, C(T)	АФМ – спиновая лестница
$PrONO_3$ Слои				$\chi(T)$	парамагнетик
$Ni(NO_3)_2$ Каркас	5.5	0	0	$\chi(T)$, C(T), XAS	3D ферромагнетик (подавление обмена в слое типа кагоме)
$Co(NO_3)_2$ изоструктурен $Ni(NO_3)_2$		-22		$\chi(T)$, ЭПР	
β - $NO[Ni(NO_3)_3]$ Каркас	24.5	3.7	0.15	$\chi(T)$	АФМ поведение с ФМ корреляциями
α - $NO[Ni(NO_3)_3]$ Каркас	23.5			$\chi(T)$	АФМ поведение с ФМ корреляциями
γ - $Cu(NO_3)_2$ Каркас				$\chi(T)$	Структурный фазовый переход при 230К

Одномерная система $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ как возможный пример реализации модели Нерсисяна-Цвелика.

В структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ присутствуют бесконечные цепи, направленные вдоль оси b , которые состоят из квадратов $[\text{CuO}_4]$, связанных мостиковыми NO_3 -группами анти-анти- типа (тип цепей «АА», табл. 3). За счет удлинненных связей $\text{Cu}\cdots\text{O}$ цепи объединяются в слои, между слоями располагаются катионы нитрозония NO^+ . На $\chi(T)$ -зависимости при 100 К наблюдается пологий максимум, однако трехмерное упорядочение не наблюдается во всем диапазоне температур (до 1.8 К). Оказалось, что топология магнитного взаимодействия в $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с большой вероятностью является первым примером реализации теоретической модели Нерсисяна-Цвелика (НЦ) [2], согласно которой вдоль цепей по направлению оси b устанавливается АФМ взаимодействие (J), а цепи из соседних слоев слабо взаимодействуют между собой по двум конкурирующим путям: по рангу J' и диагонали J_2 , причем $J' \approx 2J_2$ (с учетом имеющихся в структуре элементов симметрии). Согласно данной модели при выполнении условия $J' = 2J_2$, система остается фрустрированной вплоть до 0К, что отвечает условию НЦ.

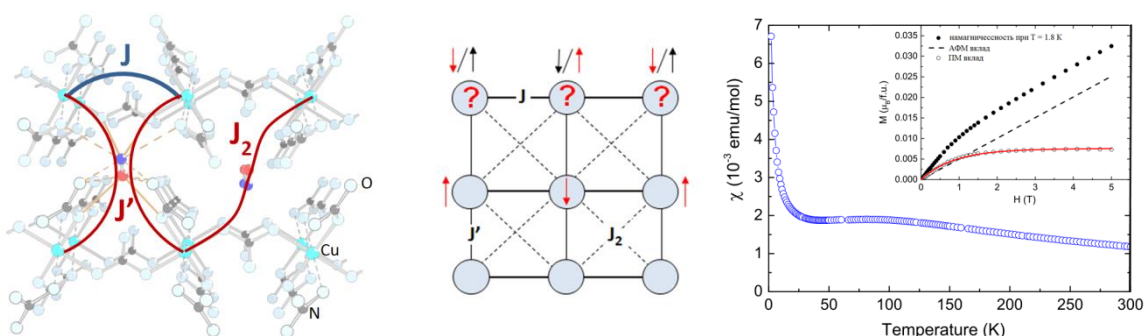


Рис. 8. Схематическое изображение модели Нерсисяна-Цвелика в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (слева). Температурная зависимость магнитной восприимчивости (справа).

В дальнейшем были проведены дополнительные теоретические расчеты, согласно которым, природа межцепочечного взаимодействия не фрустрирована и должна приводить к установлению дальнего АФМ порядка при $T < 2\text{K}$. Проведение низкотемпературного исследования теплоемкости подтвердило наличие упорядочения при $T_N = 0.58\text{K}$, однако, его природа оставалась невыясненной. Для выяснения природы трехмерного упорядочения были проведены дополнительные исследования методами неупругого рассеяния нейтронов (INS) и мюонной спектроскопии (μSR) на полученных в работе крупнокристаллических образцах.

Данные INS подтвердили наличие АФМ обменного взаимодействия атомов меди внутри цепей, однако, чувствительность метода не позволила определить наличие межцепочечного взаимодействия. Однако, согласно данным μSR -спектроскопии при 0.58 К наблюдается переход в состояние несоразмерных волн спиновой плотности, что является признаком конкурирующего межцепочечного обмена.

Таким образом, $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ проявляет свойства одномерного магнетика, содержащего цепи Гейзенберга, характеризующиеся АФМ связыванием спинов ионов меди $1/2$ с величиной обменного взаимодействия $J = -142(3)$ К в цепях. Температура установления трехмерного АФМ упорядочения сильно понижена, $T_N = (585(5))$ мК, большая величина отношения $|J/T_N| = 243$ демонстрирует сильное подавление магнитного порядка. Согласно данным μSR спектроскопии, наблюдается фрустрация межцепочечных взаимодействий, которая соответствует модели НЦ с конкурирующими значениями J' и J_2 . При этом величина отношения J'/J_2 и близость системы к критической точке НЦ остаются неизвестными.

Анионные ленты в структуре $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$: модель спиновой лестницы

Структура нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ состоит из бесконечных лент состава $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]^{3-}$, имеющих строение зигзагообразной лестницы (рис. 9), между которыми располагаются катионы Rb^+ .

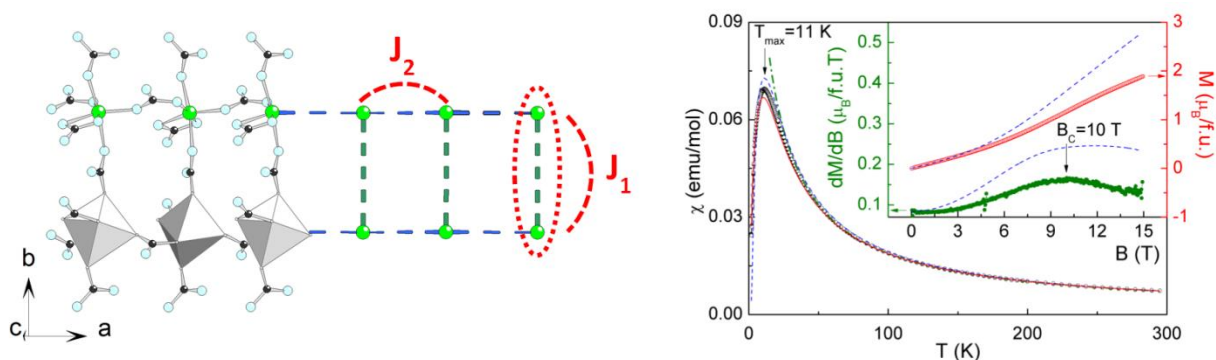


Рис. 9. Строение лент $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]^{3-}$, проекция на плоскость (110), часть нитратных групп не показана для демонстрации обменных взаимодействий. (слева). Температурная зависимость магнитной восприимчивости (справа).

На экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры имеется широкий максимум при температуре 11 К, что хорошо соответствует расчету. Ab-initio расчет для этого соединения показал, что обменным взаимодействием между лестницами можно пренебречь, а внутри лестницы устанавливается АФМ взаимодействие, наиболее сильным является обмен по перекладине ($J_1 = -11$ К, рис. 9), который примерно в 7 раз превосходит величину обменного интеграла вдоль цепей ($J_2 = -1.62$ К). Отрицательное значение температуры Вейса говорит о доминировании антиферромагнитных взаимодействий в системе. Таким образом, $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ классифицируется как лестница с двумя направляющими, соотношение $J_1/J_2 = 7$ указывает на доминирование обменного взаимодействия в перекладине - между парой атомов Ni, связанных анти-анти- нитратной группой.

Ферримагнетизм в трехмерной структуре $Ni(NO_3)_2$

Также в работе было подробно изучено магнитное поведение нитрата никеля – представителя НК с каркасным строением. Кристаллическая структура $Ni(NO_3)_2$ представляет собой трехмерный каркас, построенный за счет тридентатных мостиковых NO_3^- групп. В структуре присутствуют две кристаллографически независимых позиции атомов никеля. Можно выделить слои, представляющие собой треугольную сетку из атомов никеля, причем атомы Ni1 образуют идеальную решетку типа «кагоме» (рис. 10).

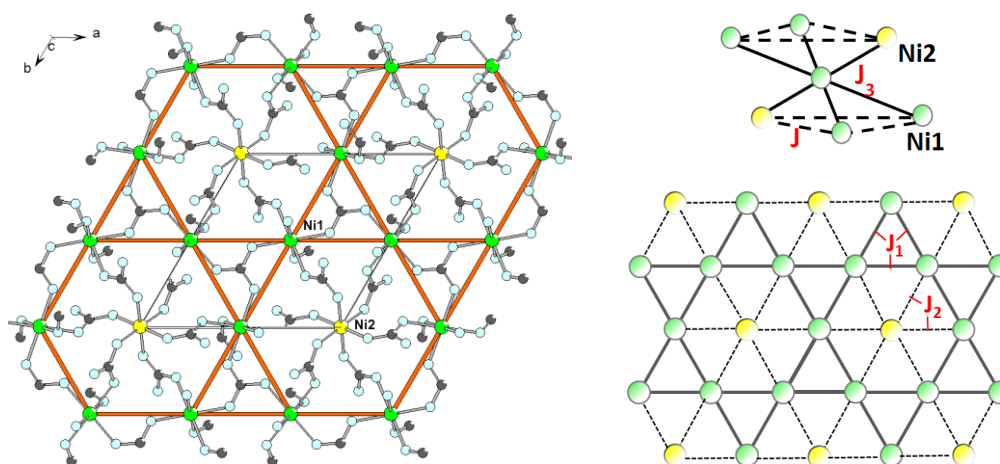
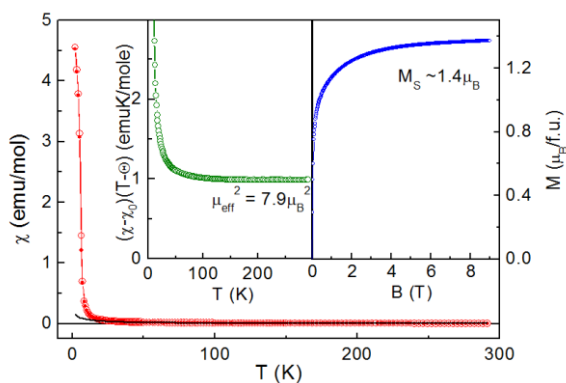


Рис. 10. Кристаллическое строение $Ni(NO_3)_2$. Проекция на ось c (слева). Схема обменных взаимодействий в структуре (справа). Зеленым цветом выделены атомы Ni1, формирующие сетку типа «кагоме», желтым – атомы Ni2.

Ab initio расчет показал, что в системе присутствуют четыре типа АФМ обменных взаимодействий, наиболее сильные устанавливаются внутри слоя в идеальной подрешетке «кагоме» $J_1 = -5.1$ К. Однако, такая система фрустрирована, и этот обмен полностью подавляется. Как результат, магнитное поведение в нитрате никеля определяется совокупностью более слабых взаимодействий в слое (между атомами Ni1 и Ni2, $J_2 = -2.4$ К), а также между слоями ($J_3 = -2.8$ К и $J_4 = -1.2$ К) (рис. 10). При температуре 5.5 К соединение претерпевает переход в трехмерноупорядоченное ферримагнитное состояние. Намагниченность и T -



зависимость магнитной восприимчивости представлена на рисунке 11.

Рис 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $Ni(NO_3)_2$. Левая вставка соответствует температурной зависимости $(\chi - \chi_0)/(T - \theta)$. Правая вставка представляет собой полевую зависимость намагниченности при температуре $T = 2$ К.

Первичная характеристика магнитных свойств $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Изоструктурный нитрату никеля нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ имеет сходный вид зависимости магнитной восприимчивости, однако температура Вейса заметно отличается $\theta = -22\text{K}$, что указывает на преобладание АФМ взаимодействия. Полученные спектры ЭПР демонстрируют наличие в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ двух кристаллографически разных типов ионов Co^{2+} , характеризующихся различным расщеплением энергетических уровней в кристаллическом поле лигандов. Найденные величины g-факторов находятся в хорошем соответствии с данными литературы для высокоспинового Co^{2+} ($S = 3/2$) в октаэдрическом кислородном окружении.

На основании результатов, полученных в ходе работы, а также информации, представленной в литературе, проведена систематизация данных о строении и магнитных свойствах неорганических НК меди и никеля с протяженной структурой, что позволило выявить взаимосвязь между кристаллическим строением НК и их топологией магнитной подсистемы. В качестве структурной единицы, определяющей характер обменных взаимодействий, рассматриваются цепи или димерные фрагменты, образованные мостиковыми нитратными группами различной координации. Всего в составе рассмотренных нами неорганических НК меди и никеля можно выделить пять типов таких цепей или димерных фрагментов (см. табл. 3), различающихся кристаллохимическим типом мостиковой нитратной группы (B^2 или M^2), типом связывания (анти-анти- или син-анти-), а также последовательностью связывания в цепи (каждый атом металла в цепи координирует одну нитратную группу по син- типу, а другую – по анти- типу (SA-1 или SA-2 тип, табл. 3), или же в цепи наблюдается чередование атомов металла, координирующих обе мостиковые нитратные группы по анти-типу или по син-типу (SA-3, табл. 3).

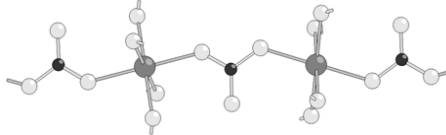
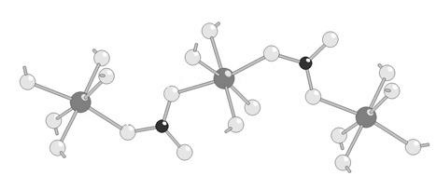
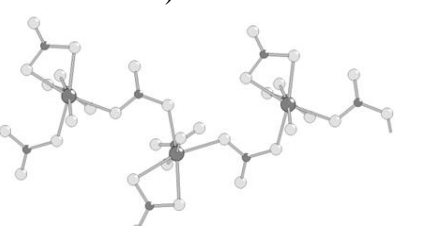
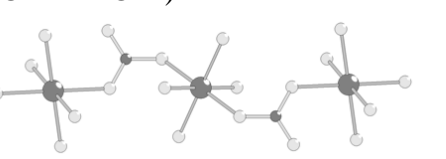
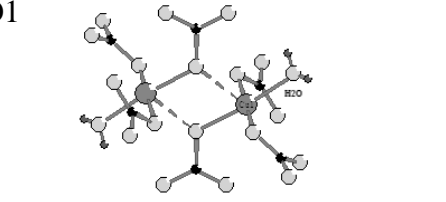
По-видимому, наиболее благоприятным для обменного взаимодействия является наличие в цепи бидентатных мостиковых NO_3 -групп анти-анти типа (цепи типа **AA**): именно в таких цепях, присутствующих в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, наблюдается наиболее сильное АФМ взаимодействие. цепи аналогичного строения присутствуют в полиморфной модификации безводного нитрата $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Такие же по строению димерные фрагменты, демонстрирующие сильное АФМ взаимодействие, присутствуют в $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ (перекладыны лестницы), а также в нитратоникеллатах нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (моноклинной и триклинной модификациях) и $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

По сравнению с вышеописанными примерами, обменное взаимодействие, наблюдаемое в цепях другого типа, существенно слабее. Для цепей типа **SA-1**, присутствующих в структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, предполагается наличие слабого АФМ взаимодействия. В отличие от цепей типа **SA-1**, цепи типа **SA-3**,

присутствующие в дигидрате нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, демонстрируют ФМ тип обменного взаимодействия. Кроме того, в ряде соединений встречается третий тип цепей, содержащих син-анти- нитратные группы **SA-2**, в которых для образования цепи используются не транс-, а цис-вершины координационного полиэдра металла. Для таких цепей характерно очень слабое АФМ взаимодействие (направляющие спиновой лестницы в $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$), или же отсутствие заметного обмена (цепи в структурах $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$). Следует отметить, что наблюдаемая взаимосвязь строения нитратных цепей и характера обменного взаимодействия находит подтверждение в имеющихся публикациях о кристаллохимических признаках характера обменного взаимодействия между атомами металла, связанными оксоанионами. Например, в работе [3] интенсивность АФМ обмена сопоставляется с величинами углов $\text{M}-\text{O} \cdots \text{O}$ и $\text{M}'-\text{O} \cdots \text{O}$, образованных атомом металла и двумя атомами O , формирующими мостиковый фрагмент $\text{M}-\text{O} \cdots \text{O}-\text{M}'$. Чем больше значения таких углов, тем более сильным будет АФМ обмен. Простая оценка показывает, что именно в цепях типа **AA** значения обоих указанных углов будут максимальными по сравнению с цепями типа **SA**., поэтому анти-анти нитратные группы оказываются наиболее выгодными для установления сильного АФМ обмена.

Проведенное рассмотрение не затрагивает всех имеющихся случаев, в частности, в безводных нитратах никеля и кобальта мостиковые NO_3 -группы координируются сразу тремя атомами M и не попадают под предложенную классификацию, кроме того, обменное взаимодействие в НК может передаваться и по другим путям, например, через водородные связи или через другие атомы, (например, обмен между нитратными цепями в $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ осуществляется через катионы NO^+), однако, позволяет оценить перспективность дальнейшего изучения магнитных свойств полученных нами новых НК с протяженным строением. Так, руководствуясь тем, что наиболее сильный АФМ обмен устанавливается в цепях **AA** типа, можно сделать вывод, что в тех соединениях, где такие цепи присутствуют (тринитратоникелаты нитрозония, $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ табл. 3), будет доминировать АФМ обмен вдоль таких цепей. Нитратоникелат $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$, пожалуй, одно из наиболее интересных соединений для изучения магнитных свойств. В этом соединении присутствуют анионные нитратоникелатные лестницы, в которых направляющими служат бесконечные цепи **AA** типа, а атомы никеля соседних цепей связаны между собой по типу O1 (по предложенной классификации, табл. 3), Можно ожидать, что данное соединение будет проявлять свойства квазиодномерного магнетика в рамках модели спиновой лестницы: вдоль цепей будет наблюдаться сильный АФМ обмен, в то время, как между цепями установится более слабое ФМ взаимодействие.

Таблица 3. Сопоставление строения цепей, встречающихся в НК меди и никеля, с характером обменных взаимодействий в таких цепях.

НК с протяженной структурой*	Тип нитратной цепи или димерного фрагмента	Характер обменного взаимодействия**
NO[Cu(NO₃)₃] Rb₃[Ni₂(NO₃)₇] (перекладина) α - Cu(NO ₃) ₂ [4] α -, β -NO[Ni(NO ₃) ₃] NO[Co(NO ₃) ₃] (NH ₄) ₃ [Ni ₂ (NO ₃) ₇] (перекладина) (NO) ₆ [Ni ₄ (NO ₃) ₁₂](NO ₃) ₂ ·HNO ₃	AA (анти-анти-NO ₃ -группы занимают транс- вершины М) 	J= -142 К J= -11 К Сильное АФМ взаимодействие
Cu(NO₃)₂(H₂O) [5] α -, β - и γ -Cu(NO ₃) ₂ α -NO[Ni(NO ₃) ₃]	SA-1 (син-анти-NO ₃ -группы занимают транс- вершины М, образуя последовательность -СА-СА-СА-) 	Слабое АФМ взаимодействие
Rb₃[Ni₂(NO₃)₇] K ₂ Ni(NO ₃) ₄ K ₂ Ni(NO ₃) ₄ ·HNO ₃	SA-2 (син-анти-NO ₃ -группы занимают цис- вершины М, образуя последовательность -СА-СА-СА-) 	J= -1.6 К 0 0 Очень слабое АФМ взаимодействие
Ni(NO₃)₂(H₂O)₂ [6] β -NO[Ni(NO ₃) ₃] NO[Co(NO ₃) ₃]	SA-3 (син-анти-NO ₃ -группы занимают транс- вершины М, образуя последовательность -СА-АС-СА-) 	Слабое ФМ взаимодействие
Cu(NO₃)₂(H₂O) [5] (NO) ₆ [Ni ₄ (NO ₃) ₁₂](NO ₃) ₂ ·HNO ₃	O1 	ФМ взаимодействие

* полужирным шрифтом выделены соединения, магнитные свойства которых изучены.

** - для изученных соединений приведены значения обменных интегралов.

ВЫВОДЫ

Разработаны методы синтеза нитратных комплексов с протяженным строением в виде монокристаллов или однофазных поликристаллических образцов, в результате чего было синтезировано 12 нитратных комплексов, из которых 4 соединения было получено впервые. Подобраны условия воспроизводимого синтеза $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$.

Методом монокристалльного РСА впервые установлено кристаллическое строение ряда соединений: ранее неизвестных полиморфных модификаций тринитратометаллатов нитрозония (триклинная – $\beta\text{-NO}[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) и моноклинная $\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$), $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VMIm}[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, $\text{NO}[\text{BF}_4]$.

Детально исследованы магнитные свойства и характер обменного взаимодействия для образцов нитратных комплексов различной размерности: цепочечного $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, ленточного $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$, каркасного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Исследование полученных впервые монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с привлечением методов INS и μSR -спектроскопии показало, что магнитное поведение этого соединения описывается моделью цепей Гейзенберга $S = 1/2$, а слабое фрустрированное взаимодействие между слоями соответствует модели Нерсесяна-Цвелика.

Показано, что ферромагнитное поведение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ объясняется наличием конкурирующих АФМ обменных взаимодействий, обусловленных наличием в структуре геометрически фрустрированной подрешетки «кагоме» из атомов никеля. Тогда как для изоструктурного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ температура Вейса $\theta = -22$, говорит о доминировании АФМ характера обменного взаимодействия. Магнитные свойства $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ соответствуют модели спиновой лестницы, у которой взаимодействие вдоль перекладины (внутри димера $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$) примерно в 7 раз превышает взаимодействие вдоль направляющей.

Изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости для ряда полученных соединений. Показано что протяженные нитратные комплексы проявляют свойства низкоразмерных магнетиков (α -, $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

На основании данных литературы, а также результатов, полученных в ходе данной работы, выявлена корреляция между строением нитратных цепей, присутствующих в протяженных НК 3d-элементов, и характером обменного взаимодействия, передающегося в таких цепях. Показано, что сила обменного взаимодействия зависит как от типа координации мостикового лиганда, так и от взаимного расположения мостиковых нитратных групп. Наиболее перспективными как низкоразмерные или фрустрированные магнетики являются НК, содержащие в своем составе цепи, построенные за счет мостиковых NO_3 -групп анти-анти типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gagelmann S., Rieß K., Wickleder M.S. *Metal oxidation with N_2O_5 : The nitrosylium nitrates $(NO)Cu(NO_3)_3$, $(NO)_2[Zn(NO_3)_4]$ and $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2(HNO_3)$* // Eur. J. Inorg. Chem. **2011**. Vol. 4, № 33. P. 5160–5166.
2. Volkova O. et al. *Realization of the Nersesyan-Tsvelik model in $(NO)[Cu(NO_3)_3]$* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **2010**. Vol. 82, № 5. P. 5–10.
3. Koo H.-J., Dai D., Whangbo M.-H. *Importance of supersuperexchange interactions in determining the dimensionality of magnetic properties. Determination of strongly interacting spin exchange paths in $A_2Cu(PO_4)_2$ ($A = Ba, Sr$), $ACuP_2O_7$ (Ba, Ca, Sr, Pb), $CaCuGe_2O_6$, and Cu_2UO_2* // Inorg. Chem. **2005**. Vol. 44, № 12. P. 4359–4365.
4. Pellizer G., Alti G. De. *Superexchange in copper formate tetrahydrate and in anhydrous copper nitrate* // J. Inorg. Nucl. Chem. **1967**. Vol. 29, № 1965. P. 1565–1569.
5. Trojanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Yu.M. *Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ and b-Modification of $Cu(NO_3)_2$* // Z. anorg. allg. Chem. **1995**. Vol. 621. P. 1261–1265.
6. S. Salem-Sugui J., W.A. Ortiz *Magnetic properties of $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ as a function of hydrostatic pressure* // Phys. Rev. B. **1991**. Vol. 43, № 7. P. 5784–5787.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Содержание работы представлено в тексте трех научных статей:

Deeva E.B., Merkulova A.V., Trojanov S.I., Zakharov M.A., Tafeenko V.A., Vadim F. Kozlovskii, and Igor V. Morozov. *Nitrosonium nitratometallates $NO[M(NO_3)_3]$ ($M = Co, Ni$): new synthetic approach and crystal structures* // Mendeleev Commun., Vol. 26, № 5, **2016**, P. 421–422

Sedenkova K., Trojanov S., Zefirov N., Averina E., Morozov I., Grishin Y., Deeva E., Bacunov A., Merkulova A., Kuznetsova T. *Nitronium salts as novel reagents for the heterocyclization of gem-bromofluorocyclopropanes into pyrimidine derivatives* // Tetrahedron Letters, Vol. 56, № 34, **2015**, p. 4927–4930

Balz C., Lake B., Luetkens H., Baines C., Guidi T., Abdel-Hafiez M., Wolter A.U.B., Büchner B., Morozov I.V., Deeva E.B., Volkova O.S., Vasiliev and A.N. *Quantum spin chain as a potential realization of the Confederate Flag model* // Phys. Rev. B, Vol. 90, **2014**, P. 060409.

Volkova O.S., Mazurenko V.V., Solovyev I.V., Deeva E.B., Morozov I.V., Lin J.-Y., Wen C.K., Chen J.M., Abdel-Hafiez M., Vasiliev A.N. *Noncollinear Ferrimagnetic Ground State in $Ni(NO_3)_2$* // Phys. Rev. B, Vol. 90, **2014**, P. 134407

По материалам настоящей работы были представлены доклады на ряде конференций:

Denisov R.S., Deeva E.B., Zvereva E.A., Morozov I.V., Volkova O.S. and Vasiliev A.N., ESR study of new low-dimensional magnet $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ // Proceedings of XIX International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Kazan Federal University, Kazan, **2016**, P.92

Deeva E.B., Morozov I.V., Glazunova T.Y., Troyanov S.I. and Kustov L.M. Reaction of Copper with Nitrogen Oxide N_2O_4 in Ionic Liquids Based on Imidazolium Cation $[\text{BMIM}]^+$ / Материалы 3-го Международного симпозиума «Наноматериалы и окружающая среда», Москва, **2016**, С. 35

Деева Е.Б., Козловский В.Ф., Троянов С.И., Тафеенко В.А., Захаров М.А., Волкова О.С., Морозов И.В. Полиморфизм нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой $\text{NO}[M(\text{NO}_3)_3]$ и $M(\text{NO}_3)_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) / Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, **2016**, С 125

Деева Е.Б. Синтез, строение и магнитные свойства нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой / Материалы VII научная конференция молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" / Отв. ред. Д.С. Безруков [Электронный ресурс] — М.: Изд. «Перо», **2016**.

Деева Е.Б., Меркулова А.В. Синтез, строение и магнитные свойства протяженных нитратных комплексов никеля (II) и кобальта (II) / Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» / Отв. ред. А.И. Андреев, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2014.

Deeva E.B., Merkulova A.M., Morozov I.V., Volkova O.S., Ch. Balz, B. Lake, Troyanov S.I., Zakharov M.A., Tafeenko V.A. Vasiliev A. N. Magnetic properties of nickel (II) and copper (II) nitrate complexes with extended structure, Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, **2014**, P. 466.

Деева Е.Б., Морозов И.В., Волкова О.С., Balz Ch., Lake B. Исследование нитратокупрата нитрозония методом неупругого рассеяния нейтронов/ Международная молодежная научная школа «Современная нейтронография». Дубна, **2013**, С. 22

Деева Е.Б., Меркулова А.В., Гавриков А.В., Карпова Е.В., Морозов И.В., Волкова О.С., Захаров М.А. Строение и магнитные свойства нитратов меди(II) и никеля(II) с протяженной структурой / VII Национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль, **2013**, С. 94

Деева Е.Б., Меркулова А.В., Гавриков А.В., Карпова Е.В., Морозов И.В., Волкова О.С. Синтез, кристаллическое строение и магнитные свойства протяженных нитратных комплексов меди и никеля / XIX Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2013» / Москва, **2013**, С. 17

Деева Е.Б., Морозов И.В., Меркулова А.В., Волкова О.С. Нитратные комплексы двухвалентных меди и никеля с протяженной структурой: синтез и свойства / XII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. наноматериалы и материалы для энергетики». Звенигород, **2012**. С. 14

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю И.В. Морозову за постоянную помощь и поддержку в работе. В.Ф. Козловскому и Ф.М. Спиридонову за проведение экспериментов по рентгеновской дифракции. С.И. Троянову, В.А. Тафеенко, М.А. Захарову и Д.В. Альбову за проведение структурных экспериментов. Волковой О.С. за проведение измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости и неоценимый вклад в исследовании магнитных свойств полученных соединений. Ch. Balz и В. Lake за проведение экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и мюонной спектроскопии. Е.А. Зверевой за проведение экспериментов по ЭПР спектроскопии. Пчелкиной З.В. за теоретические исследования магнитной структуры $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$, а также заведующему кафедрой низких температур Васильеву А.Н. за помощь и поддержку в освоении вопросов, относящихся к области низкоразмерного магнетизма и предоставление возможностей для исследования магнитных свойств полученных соединений.