

На правах рукописи

Деева Евгения Борисовна

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

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Оглавление

1	ВВЕДЕНИЕ	4
1.1	Цель настоящей работы	5
1.2	Задачи.....	5
1.3	Методы.....	5
1.4	Научная новизна	6
1.5	Апробация работы:.....	7
2	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
2.1	Особенности кристаллохимии нитратной группы.....	10
2.2	Основные семейства нитратных комплексов	14
2.3	Методы синтеза нитратных комплексов.....	16
2.3.1	Синтез с использованием тетраоксида азота N_2O_4	16
2.4	Синтез с использованием азотного ангидрида N_2O_5	19
2.4.1	Синтез нитратных комплексов из азотнокислого раствора в эксикаторе над P_2O_5	20
2.4.2	Свойства растворов в системе $HNO_3 - N_2O_5 - N_2O_4$ и возможность их применения для получения безводных нитратов и нитратных комплексов.....	22
2.4.3	Другие методы синтеза нитратных комплексов.....	27
2.5	Кристаллическое строение нитратных комплексов Co, Ni, Cu	31
2.5.1	Комплексы с островным строением	31
2.5.2	Комплексы с протяженной структурой	32
2.5.3	Некоторые перспективные нитратные комплексы с неизвестным строением.....	44
2.6	Магнитные свойства	45
2.6.2	Обменные взаимодействия [63], [62]	45
2.6.3	Низкоразмерные квантовые магнетики	47
2.6.4	Геометрическая фрустрация	49
2.6.5	Магнитные свойства нитратных комплексов меди (II) и никеля (II) с протяженной структурой....	61
2.7	Некоторые методы исследования магнитных свойств.....	67
2.7.2	Нейтронные исследования.	69
2.7.3	Мюонная спектроскопия	70
2.8	Заключение	72
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	74
3.1	Исходные вещества и методы исследования	74
3.1.1	Подготовка образцов	75
3.1.2	Рентгеноструктурный анализ (РСА).....	75
3.1.3	Рентгенофазовый анализ (РФА).....	75
3.1.4	Спектроскопия комбинационного рассеяния	76
3.1.5	ТГА и ДТА	76
3.1.6	Измерение магнитной восприимчивости	76
3.1.7	Измерения теплоемкости.....	77
3.1.8	Спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов	77
3.1.9	Мюонная спектроскопия	77

3.1.10	Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	77
3.1.11	Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS).....	78
3.2	Синтез	78
3.2.1	Получение безводной азотной кислоты	78
3.2.2	Получение оксида азота (IV).....	79
3.2.3	Получение оксида азота (V)	79
3.2.4	Синтез нитратометаллатов нитрозония.....	81
3.2.5	Синтез несольватированных нитратов $TM(NO_3)_2$, $TM= Co, Ni, Cu$	97
3.2.6	Получение нитратных комплексов 4f-элементов	102
3.2.7	Растворение металлов в N_2O_4 в среде ионных жидкостей	105
3.3	Физические измерения.....	109
3.3.1	Проведение физических измерений $NO[Cu(NO_3)_3]$	109
4	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	111
4.1	Стратегия поиска нитратов с протяженной структурой	111
4.1.1	Сопоставление методов синтеза НК с протяженной структурой, применявшиеся в работе	112
4.1.2	Оптимизация состава реакционной смеси $N_2O_5 + HNO_3 + N_2O_4$	117
4.1.3	Синтез с использованием ионных жидкостей	121
4.2	Рентгеноструктурные исследования.....	123
4.2.1	Кристаллическое строение нитратометаллатов нитрозония $NO[M(NO_3)_3]$ (где $M = Ni, Co$).....	123
4.2.2	Кристаллическое строение новой модификации безводного нитрата меди $\gamma-Cu(NO_3)_2$	130
4.2.3	Кристаллическое строение $Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	135
4.2.4	Кристаллическое строение $NO[BF_4]$	137
4.2.5	Кристаллическое строение $(BIm)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$	138
4.3	Магнитные исследования нитратных комплексов с протяженной структурой.....	141
4.3.1	Магнитные свойства $NO[Cu(NO_3)_3]$	141
4.3.2	Магнитные свойства $Ni(NO_3)_2$	146
4.3.3	Безводный нитрат кобальта	150
4.3.4	Нитратоникелат рубидия $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$	152
4.3.5	Нитратоникелат нитрозония $NO[Ni(NO_3)_3]$	156
4.3.6	Оксонитрат празеодима.....	157
4.4	Взаимосвязь кристаллического строения и магнитных свойств для нитратных комплексов с протяженным строением	159
4.4.1	Взаимосвязь строения нитратных цепей, встречающихся в нитратных комплексах меди(II) и никеля(II) и характера обменного взаимодействия в таких цепях	160
4.4.2	Другие структурные критерии	163
4.4.3	Сравнение протяженных нитратных комплексов с другими соединениями со сходной геометрией лиганда	165
4.4.4	Примеры использования кристаллохимических критериев для оценки характера обменного взаимодействия в соединениях с оксоанионными мостиками	167
4.4.5	Полученные в работе нитратные комплексы как перспективные магнетики	168
5	РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ	170
6	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	171

1 ВВЕДЕНИЕ

Нитратные комплексы переходных металлов за счет разнообразия способов координации нитратной группы характеризуются весьма разнообразным составом и строением. Среди них особое место занимают нитратные комплексы d- и f-элементов, в которых атомы металла за счет мостиковых нитратных групп образуют протяженные структуры различной размерности: цепи, ленты, слои и трехмерные каркасы.

Такие протяженные нитратные комплексы благодаря своему необычному строению представляют особый интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии, кроме того они являются перспективными объектами физики низких температур. За счет обменного взаимодействия магнитных катионов в таких соединениях могут реализовываться ранее неизвестные основные состояния, в том числе относящиеся к низкоразмерному магнетизму и фрустрированным состояниям.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию квантовых кооперативных явлений в конденсированных фазах. Так, нобелевская премия по физике 2016 года присуждена «за теоретические открытия топологических фазовых переходов и топологических фаз материи», что подразумевает теоретическое описание целой группы явлений, наблюдаемых в низкоразмерных системах, причем, многие из этих явлений связаны с взаимодействием спинов. Одно из достижений лауреатов состоит в описании топологического фазового перехода в двумерных и одномерных спиновых системах. Авторы показали, что явления, сопровождающие фазовые переходы в низкоразмерных системах, существенно отличаются от обычных процессов, происходящих в трехмерных телах. Например, появление энергетической щели в спектре магнитных возбуждений при так называемом спин-Пайерсовском переходе, который реализуется в соединении CuGeO_3 ($S = 1/2$), очень близко к явлению образования куперовских пар для сверхпроводников. В соответствии с гипотезой Холдейна о качественном отличии основного состояния антиферромагнетиков с целым и полуцелым значениями спина, перспективным является поиск аналогичных соединений, в которых одномерные спиновые цепи будут построены на атомах металла с $S = 1$ (так как для полуцелого спина существуют бесщелевые магнитные возбуждения, а для целых спинов существует щель в спектре возбуждений). В связи с этим поиск новых низкоразмерных магнетиков в настоящее время представляет важную научную задачу.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения, магнитных и некоторых других физических свойств протяженных нитратных комплексов ряда 3d- и 4f-элементов. Главное внимание в работе уделено нитратным комплексам

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. Однако, наряду с производными этих элементов рассматривались также и другие нитраты, в частности, кобальта (II) и РЗЭ. Особый интерес представляет выявление взаимосвязи между кристаллическим строением этих соединений и проявляемыми магнитными и другими физическими свойствами.

1.1 Цель настоящей работы

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

1.2 Задачи

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.

1.3 Методы

В работе применялись следующие методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, твердотельная спектроскопия комбинационного рассеяния, термогравиметрические, комплекс экспериментальных методов изучения магнитных и других физических свойств: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), измерения теплоемкости, температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости, спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов, мюонная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS)

1.4 Научная новизна

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 соотношение компонентов (HNO_3 , N_2O_4 и нитрата) 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 монокристаллические образцы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (до 0.5 г). Разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ при атмосферном давлении получена новая полиморфная модификация нитрата меди $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, близкая по строению $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Для последующего изучения магнитных свойств были также синтезированы однофазные образцы ранее известных $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

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, $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$), но и производные, в состав которых входят катионы и анионы ИЖ. Кристаллическое строение полученных в ходе этого исследования NOBF_4 и ранее неизвестного $(\text{BMI})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ установлено впервые..

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитной структуры для цепочечного $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, лестничного $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ и каркасного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

На основании полученных результатов, а также данных литературы, выявлена корреляция между строением нитратных цепей, присутствующих в протяженных нитратных комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$, и характером обменного взаимодействия в таких цепях. На основании выявленных корреляций показана перспективность дальнейшего исследования магнитных свойств ряда НК с протяженной структурой, синтезированных в данной работе, а именно, $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HNO}_3)$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ и двух полиморфных модификаций $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$.

1.5 Апробация работы:

Работа поддержана грантом РФФИ 16-33-01131-а («Мой первый грант»).

Содержание работы представлено в тексте трех научных статей:

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

Sedenkova K., Troyanov 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 // (2015), p. 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 // *PRB* v.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 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ // *PRB* v. 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»*, (проведение конференции запланировано в Москве на 8 – 10 июня 2016 г)

Деева Е.Б., Козловский В.Ф., *Троянов С.И.*, *Тافةенко В.А.*, *Захаров М.А.*, Волкова О.С, Морозов И.В. Полиморфизм нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой $\text{NO}[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) / *Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции.* (Проведение конференции запланировано в городе Суздаль, Россия, на 29 Мая – 3 Июня, 2016)

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. (Выступление отмечено дипломом)

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, book of abstracts P. 466, Moscow, Russia, 29 June -3 July, 2014-09-22

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, 28 октября– 1 ноября, 2013. Сборник тезисов, 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, Россия, 17 – 21 Июня, 2013. Сборник тезисов, 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, Россия, 8 – 13 Апреля, 2013. Сборник тезисов, 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, Россия, 9 – 11 Ноября, 2012. Сборник тезисов. С. 14

Морозов И.В., Деева Е.Б., Прядченко А.С. Троянов С.И., Кустов Л.М. Олиго- и полиядерные нитратные комплексы лантана: синтез и кристаллическое строение / VII

Национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль, Россия, 1 – 4 июня, 2011.
Сборник тезисов. С. 134

Морозов И.В., Деева Е.Б., Прядченко А.С. Новые соли нитрозония и нитрония: синтез, кристаллическое строение и активность в реакциях нитрозирования и нитрования / XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург, Россия, 15 – 19 Июнь, 2009. Сборник тезисов, С. 3278.

Деева Е.Б., Морозов И.В., Прядченко А.С. Новые соли нитрозония и нитрония: синтез, кристаллическое строение и активность в реакциях нитрозирования и нитрования / XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2009» /. Москва, Россия, 13 –18 Апреля, 2009. Сборник тезисов, С. 10

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Нитратные комплексы переходных металлов за счет разнообразия способов координации нитратной группы характеризуются весьма разнообразным составом и строением. Среди них особое место занимают нитратные комплексы d- и f-элементов, в которых атомы металла связываясь нитратными мостиками образуют протяженные структуры различной размерности: цепи, ленты, слои и трехмерные каркасы.

Такие протяженные нитратные комплексы благодаря своему необычному строению представляют особый интерес как перспективные объекты неорганической кристаллохимии, кроме того они являются перспективными объектами физики низких температур, так как за счет обменного взаимодействия магнитных катионов в таких соединениях могут реализовываться ранее неизвестные основные состояния, в том числе относящиеся к низкоразмерному магнетизму и фрустрированным состояниям.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения, магнитных и некоторых других физических свойств протяженных нитратных комплексов ряда 3d- и 4f-элементов. Главное внимание в работе уделено нитратным комплексам 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. Однако, наряду с производными этих элементов рассматривались также и другие нитраты, в частности, кобальта (II) и РЗЭ. Особый интерес представляет выявление взаимосвязи между кристаллическим строением этих соединений и проявляемыми магнитными и другими физическими свойствами.

2.1 Особенности кристаллохимии нитратной группы

Для понимания особенностей координационной химии нитратов необходимо хорошо представлять себе кристаллохимические возможности нитратной группы.

NO_3^- группа представляет собой лиганд слабого поля. Атом азота координирует три атома O, располагающихся в вершинах треугольника и лежит с ними в одной плоскости. Характерная особенность NO_3^- группы состоит в относительно коротком расстоянии между донорными центрами $\text{O}\cdots\text{O}$ (около 2.17 \AA), что соответствует одному из самых низких значений нормированного координационного размера (отношения расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ к длине связи M-O) среди бидентатных лигандов. Это проявляется в кристаллохимических особенностях нитратной группы: склонности к концевой

бидентатной координации и реализации высоких координационных чисел (КЧ) в нитратных комплексах.

Таблица 2.1. Относительная распространенность различных способов координации нитратной группы в неорганических и органических нитратах.

Тип координации	Распространенность в неорганических нитратах [1]	Распространенность в органических нитратах [2]
Бидентатный симметричный	41 %	34 %
Некоординированная	27 %	41 %
Мостиковая	20 %	3 %
Концевая монодентатная	7.3 %	14 %
Бидентатный асимметричный	5.4 %	8 %

Сказанное подтверждается представленными в таблице 2.1 данными об относительной распространенности различных способов координации нитратной группы [1], [2] из которых видно, что нитратная группа относится к лигандам слабого поля, так как в значительном количестве соединений она не входит в ближайшую координацию атома металла. В то же время, она не склонна выполнять мостиковую функцию, так как доля соединений, в которых нитратная группа связывает атомы металла между собой, относительно невелика.

На рисунке 2.1. представлены основные способы координации нитратной группы в неорганических нитратах. Наиболее характерным для нее является симметричное бидентатное связывание металла с нитратной группой. Тем не менее, группа NO_3^- может проявлять и другие способы координации, поэтому в нитратометаллатных комплексах координационное число атома-комплексобразователя неоднозначно связано с количеством лигандов. Например, комплексы скандия и иттрия имеют одинаковый состав $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$. Однако, координационное число иттрия – 10 (5 бидентатных NO_3^- – групп), а координационное число скандия – 9 (4 бидентатных и одна монодентатная NO_3^- – группы) [3], [4]. Согласно данным обзора [5] комплексы кобальта, никеля, меди и цинка состава $(\text{NO})[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ содержат полимерные нитратометаллатные анионы. Координационное число меди – 6 (6 мостиковых лигандов), цинка – 5 (4 мостиковых и

одна монодентатная нитратные группы. Для комплекса никеля и кобальта было известно лишь то, что координационное число металла – 6, но кристаллохимическая роль лигандов оставалась неизвестна.

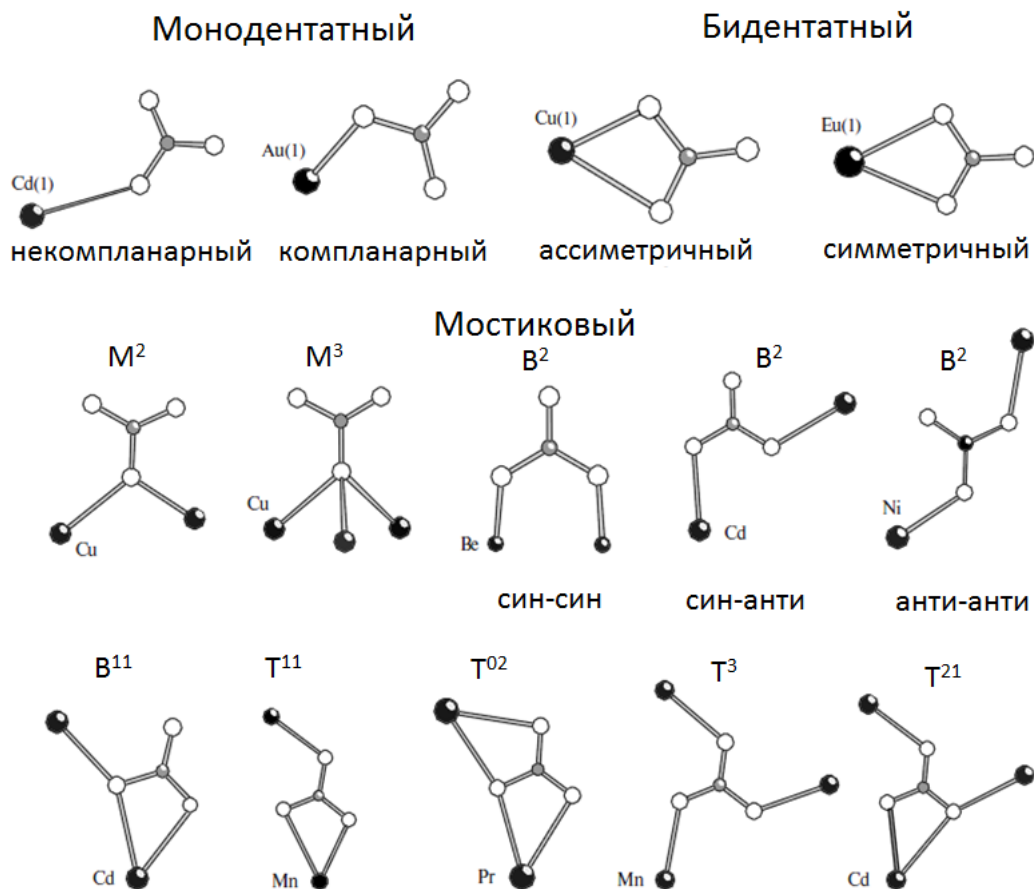


Рис.2.1 Типы координации нитратных групп в структурах неорганических нитратных комплексов. Заглавные буквы М, В или Т показывают, что для участия в координации с комплексообразователями нитратная группа использует соответственно один, два или три атома кислорода. Надстрочные индексы указывают количество атомов металла, связанных с нитратной группой монодентатно (первый индекс) или бидентатно (второй индекс) [1].

Известно, что геометрия нитратной группы сильно зависит от типа координации: расстояния N-O с участием координированных атомов кислорода удлиняются, а концевые связи N-O укорачиваются. Соответственно, в случае моно- и бидентатно координированной NO₃-группы удлиняется одно или два расстояния N-O. В работе [1] было показано, что степень удлинения можно рассматривать как индикатор прочности координационной связи. Так, например, в таблице 2.2 показана степень искажения монодентатно координированных нитратных групп для различных атомов-комплексообразователей ($\Delta_{2,3} = d_1 - (d_2+d_3)/2$). Можно видеть, что длина связи N-O с участием координированного атома O (d_1) и разность $\Delta_{2,3}$ между d_1 и средним

арифметическим длин концевых связей N-O (d_2 , d_3) линейно возрастают по мере упрочнения координационной связи M-O (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2. Степень искажения (параметры d_1 и $\Delta_{2,3}$, Å) концевых монодентатных (M^1) и ассиметричных бидентатных* (B^{01a}) NO_3 -групп в зависимости от природы атома-комплексообразователя M . Приведена также средняя длина связи M-O ($|MO|$, Å). Выборка соответствует рис. 1 и составлена на основании табл. 3 из [2]. Атомы M расположены в порядке уменьшения d_1 (d_1 - длина связи N-O с участием координированного атома O)**.

M (ст. окисл.)	Тип координации	Число групп	$\Delta_{2,3}$	d_1	$ MO $
Au(III)	M^1	12	0,092 ₁₁ {18}	1,313 ₈ {12}	2,07 ₂ {3}
Fe(III)	M^1	2	0,08 ₂ {1}	1,30 ₂ {1}	1,98 ₄ {1}
Ti(IV)	M^1	2	0,07 ₂ {1}	1,29 ₅ {2}	2,136 ₂ {1}
Sn(IV)	$M^1(B^{01a})$	7(2)	0,07 ₂ {2}	1,29 ₁ {1}	2,33 ₉ {10}
Cu(II)	$M^1(B^{01a})$ Strong	146(84)	0,062 ₂ {14}	1,290 ₂ {10}	1,99 ₄ {3}
Zn(II)	$M^1(B^{01a})$	48(17)	0,049 ₅ {19}	1,279 ₃ {11}	2,09 ₂ {8}
Ni(II)	M^1	24	0,044 ₇ {16}	1,275 ₅ {11}	2,10 ₃ {7}
Co(II)	$M^1(B^{01a})$	38(7)	0,043 ₆ {18}	1,274 ₄ {12}	2,10 ₂ {5}
Cd(II)	$M^1(B^{01a})$	40(6)	0,035 ₄ {13}	1,269 ₄ {11}	2,38 ₃ {9}
Mn(II)	$M^1(B^{01a})$	15(1)	0,035 ₇ {12}	1,265 ₇ {12}	2,21 ₃ {5}
Cu(II)	$M^1(B^{01a})$ Weak	78(5)	0,028 ₃ {14}	1,260 ₂ {10}	2,39 ₃ {15}

* В рассмотрение включены ассиметричные бидентатные нитратные группы, у которых разность расстояний M-O превышает 0.4 Å, их количество указано в третьем столбце в скобках.

** - Для атома Cu отдельно рассматриваются прочно и слабокоординированные нитратные группы (“Strong” и “Weak” соответственно).

Таким образом, степень искажения NO_3 -группы является «индикатором» прочности координационной связи металла с нитратной группой. Можно видеть (рис. 2.2), что прочность связи двухвалентных Co и Ni с нитратной группой сопоставима, в то время, как катион Cu^{II} способен координировать нитратную группу существенно прочнее (если NO_3 группа входит в ближайшее квадратное окружение атома меди).

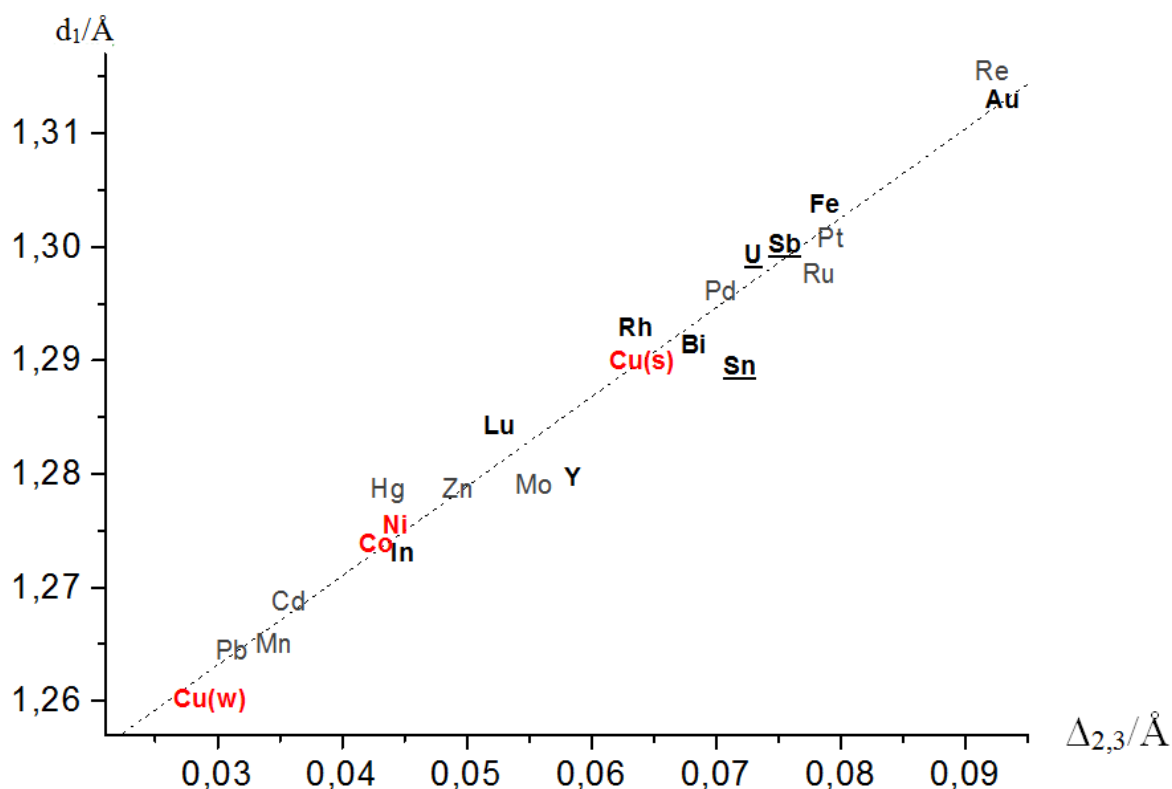


Рис.2.2 Зависимость d_1 от $\Delta_{2,3}$ для концевых монодентатных и ассиметричных бидентатных NO_3 -групп, входящих в координационную сферу различных атомов-комплексообразователей. Атомы металлов M^{III} (проявляющих степень окисления +3) выделены полужирным шрифтом, атомы $M^{IV} - M^{VI}$ – полужирным с подчеркиванием [2].

2.2 Основные семейства нитратных комплексов

Согласно классификации, предложенной в работе [6], нитратные комплексы переходных металлов можно разделить на следующие семейства: 1) несольватированные нитраты, 2) нитратометаллаты, 3) оксонитраты, 4) смешаннолигандные нитратные комплексы, к которым можно отнести разнообразные соединения, включая гидросоли и кристаллогидраты. Кратко рассмотрим их особенности.

Несольватированные нитратные комплексы

До пятидесятых годов почти все известные несольватированные нитраты (безводные нитраты щелочных, щелочноземельных металлов, серебра, таллия (I) и свинца) можно было отнести к соединениям с преимущественно ионным характером связи. Нитраты остальных металлов были известны только в форме гидратов, нагревание которых, как правило, не позволяет получить безводные нитраты, а приводит к образованию гидроксонитратов или оксидов [7], [8]. Только применение специальных методов синтеза

с использованием N_2O_4 или N_2O_5 сделало возможным получение многих безводных нитратов переходных металлов. Как правило, они образуются в возгоне или в твердом остатке в результате разложения в вакууме продуктов взаимодействия металлов или их галогенидов с оксидами азота (IV) или (V) [9], [10].

В отличие от нитратов с преимущественно ионным характером связи, безводные нитраты d-металлов чрезвычайно гигроскопичны. Взаимодействие безводных нитратов переходных металлов с различными растворителями (H_2O , EtOAc, $MeNO_2$, MeCN) согласно работе [11] приводит к протеканию реакций лигандного обмена, в результате которых нитратные группы вытесняются молекулами растворителя из ближайшей координационной сферы атома-комплексобразователя. Такое поведение безводных нитратов объясняется не только тем, что NO_3^- группа является лигандом слабого поля, но и тем, что в таких структурах связи M-O с участием мостиковых NO_3^- -групп часто оказываются заметно напряженными.

Некоторые несольватированные нитраты летучи, что можно объяснить существенно ковалентным характером связи M-O. Например, безводный нитрат меди возгоняется при $140\text{ }^\circ\text{C}$ и существует в газообразном состоянии в виде мономера. Температура его разложения на горячей стенке составляет $226\text{ }^\circ\text{C}$ [9], безводный нитрат никеля заметной летучестью не обладает [5].

Нитратометаллатные комплексы

Существует большое разнообразие нитратометаллатных комплексов с общей формулой $A_n[M_x^+(NO_3)_{n+x}]$, где в качестве катиона A могут выступать как неорганические катионы щелочных металлов, NH_4^+ , Ag^+ , нитрозония NO^+ , нитрония NO_2^+ , так и более крупные органические катионы, например, тетрафениларсоний Ph_4As^+ . В силу кристаллохимических особенностей нитратной группы для нитратных комплексов переходных металлов характерны высокие координационные числа. Зачастую состав и строение аниона зависит от природы противоиона. Так, например, для тетранитратокобальтатов $A_2[Co(NO_3)_4]$ в случае $A = Ph_4As$ и Na реализуется КЧ(Co(II)) 8 [12], причем в случае Ph_4As^+ координационный полиэдр Co – искаженный додекаэдр, тогда как для Na^+ – тетрагональная призма. А для катионов K^+ , Ag^+ [13], Cs^+ [14] реализуется редкое КЧ 7, в случае островного $Cs_2[Co(NO_3)_4]$ и цепочечного $Ag[Co(NO_3)_3]$ [13] координационный полиэдр – додекаэдр без вершины, а для $K_2[Co(NO_3)_4]$ – искаженная одношарпчатая тригональная призма. И, наконец, в структуре $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$ одновременно присутствуют кристаллографически независимые восьми- и

шестиординированные атомы Со для которых координационный полиэдр представляет собой искаженный додекаэдр и октаэдр соответственно [12].

Оксонитраты

Как правило, оксонитраты образуются в случае, если степень окисления центрального атома-комплексобразователя составляет не менее 4, например, $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$. Для двухвалентных нитратов образование оксонитратов нехарактерно.

Смешаннолигандные нитратные комплексы

В смешаннолигандных нитратных комплексах наряду с нитратными группами в ближайшую координационную сферу атома-комплексобразователя входят другие лиганды, например, молекулы воды, однако количество NO_3 -групп в ближайшем окружении центрального атома должно быть сопоставимо с другими лигандами, так как по мере того, как нитратные группы вытесняются из ближайшей сферы атома-комплексобразователя, комплекс теряет специфические особенности, связанные с наличием нитратных лигандов. Так, например, обычный тригидрат нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ можно отнести к нитратным комплексам, так как в ближайшую координационную сферу наряду с двумя NO_3 -группами входят всего две молекулы воды, и нитратная группа выполняет мостиковую функцию. В то же время, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ скорее можно отнести к смешаннолигандным аквакомплексам, так как в этой молекулярной структуре присутствуют изолированные молекулы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и четыре атома кислорода из ближайшего октаэдрического окружения принадлежат молекулам воды, а нитратная группа выступает в роли монодентатного лиганда.

Нитратные комплексы двухвалентных Cu, Ni и Со представлены во всех перечисленных семействах за исключением оксонитратов. Рассмотрим теперь неорганические нитратные комплексы перечисленных d-элементов: известные методы синтеза, состав и строение, акцентируя внимание на соединениях с протяженной структурой.

2.3 Методы синтеза нитратных комплексов

2.3.1 Синтез с использованием тетраоксида азота N_2O_4

Димер оксида азота (IV) N_2O_4 представляет собой легкокипящую жидкость с плотностью 1.470 – 1.515 г/см³, легко диссоциирующую с образованием NO_2 , что

обуславливает ее бурую окраску. Жидкость кристаллизуется при температуре $-11.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и кипит при $21.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($P = 1\text{ атм}$). [5].

В лабораторных условиях чистый оксид азота (IV) получают термическим разложением нитрата свинца.



Следует отметить, что разложение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – сложный многостадийный процесс, протекающий через стадии образования $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ (при $290 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ ($365\text{ }^{\circ}\text{C}$), Pb_2O_3 и Pb_3O_4 ($370 - 390\text{ }^{\circ}\text{C}$) [15].

Возможны три пути диссоциации N_2O_4 :



Для жидкого N_2O_4 наиболее характерна гомолитическая диссоциация (2.2). При повышении температуры равновесие (2.2) смещается вправо, поэтому бледно-желтая при температуре замерзания жидкость в точке кипения темнеет до красно-коричневого цвета. Это отражает увеличение содержания NO_2 от 0.01% до 0.1% .

Частицы NO_2^+ и NO_2^- , образующиеся при гетеролитической диссоциации (2.3), не были обнаружены в жидком N_2O_4 . Так как нитриты никогда не образуются при реакции металла с жидким N_2O_4 , можно предположить, что имеет место необратимая реакция:



В реакцию с чистым тетраоксидом азота вступают щелочные металлы, а также цинк и ртуть [16]:



Большинство других металлов не реагирует с чистым N_2O_4 из-за образования нерастворимой пленки продукта на поверхности металла. Поэтому синтез проводят в присутствии донорных полярных органических растворителей: карбоновых кислот, простых и сложных эфиров, кетонов, нитрилов, нитрозаминов, сульфоксидов. Причина того, что донорные растворители (Don) сильнее увеличивают реакционную способность N_2O_4 , чем инертные, состоит в том, что они стабилизируют катионы нитрозония NO^+ и, тем самым, способствуют гетеролитической диссоциации:



Увеличение степени диссоциации N_2O_4 приводит к повышению в растворе концентрации ионов $(Don)_nNO^+$, которые принимают участие в процессе окисления металла:



В таблице 2.3. приведены примеры использования органических растворителей для получения некоторых нитратов взаимодействием металла с N_2O_4 . Можно видеть, что в ряде случаев образуются продукты, содержащие молекулы растворителя. Однако, если проводить высаливание избытком тетраоксида диазота, то за редкими исключениями удается получить так называемые аддукты тетраоксида диазота (табл. 2.4.).

Таблица 2.3. Продукты взаимодействия металлов с N_2O_4 в среде донорных органических растворителей [17].

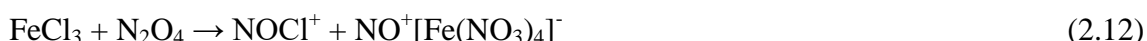
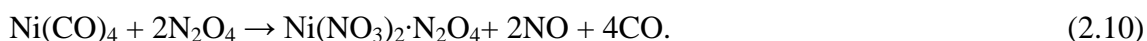
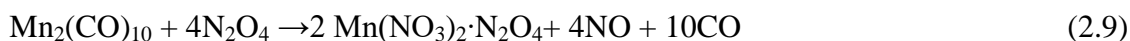
металл	органический растворитель	продукт
Cd	$CH_3COOC_2H_5$	$Cd(NO_3)_2$
Mn	$CH_3COOC_2H_5$	$Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$
Co	$CH_3COOC_2H_5$	$Co(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$
In	< 20 % CH_3CN	$In(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$
	> 20 % CH_3CN	$In(NO_3)_2 \cdot 2CH_3CN$
Cu	5-30 % C_6H_5CN	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_5CN \cdot 4N_2O_4$
Bi	DMSO	$Bi(NO_3)_3 \cdot 3(CH_3)_2SO$

Долгое время считалось, что в кристаллических структурах аддуктов непосредственно присутствуют молекулы N_2O_4 . Однако в результате структурных исследований было установлено, что все известные «аддукты» представляют собой нитрозониевые соли нитратометаллатов. Таким образом, вещество $Cr(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$ кристаллохимически правильно представить формулой $(NO^+)_2[Cr(NO_3)_5]^{2-}$.

Таблица 2.4. Нитратометаллаты нитрозония - аддукты N_2O_4 с нитратами металлов согласно [5].

$Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$	$Y(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$	$Sc(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$
$Be(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Au(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$
$Mg(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Mn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$
$Al_2O(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_4$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$	$La(NO_3)_3 \cdot 1.5N_2O_4$
$Zn(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 1.5N_2O_4$	$Hg(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$
$Zn(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$	$Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$	$Ho(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$
$Tl(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$	$Co(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$
$Bi(NO_3)_3 \cdot 0.8N_2O_4$	$Co(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_4$
$In(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$	$Ni(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$	$Po(NO_3)_4 \cdot N_2O_4$
$In(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 0.5N_2O_4$	

Для получения безводных нитратов некоторых переходных металлов также можно использовать хлориды и карбонилы металлов.



Как правило, для протекания реакции требуется присутствие органического растворителя.

2.4 Синтез с использованием азотного ангидрида N_2O_5

Еще одним важным реагентом, применяемым для получения нитратных комплексов, является оксид азота(V). Это вещество представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. При комнатной температуре вещество быстро разлагается на NO_2 и O_2 . При низких температурах устойчивость азотного ангидрида возрастает. Так, период полуразложения составляет примерно 10 суток при $0^\circ C$ и около 10 ч при $20^\circ C$ [18]. В твердом состоянии N_2O_5 представляет собой ионную соль (нитрат нитрония $NO_2^+NO_3^-$).

Температура плавления составляет 41 °С (в токе O₂ – O₃) или 30 – 35 °С (в отсутствие тока O₂ – O₃).

Существует несколько способов получения оксида азота (V): обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора (V) окислением NO₂ озонированным кислородом; пропуском хлора над AgNO₃ [18]:



Анодным окислением раствора N₂O₄ в безводной HNO₃ получают раствор N₂O₅ в HNO₃ [19]:



Катодное и анодное пространства разделены, на катоде происходит восстановление HNO₃ до N₂O₄, образующийся продукт удаляется из зоны реакции за счет испарения:



Суммарная реакция сводится к обезвоживанию азотной кислоты.

Наряду с N₂O₄ азотный ангидрид тоже применяют для получения разнообразных нитратных комплексов [20]. Взаимодействием металлов со свежеприготовленным оксидом азота (V) в работе [21] были получены нитратометаллаты нитрозония (NO)[Cu(NO₃)₃], (NO)₆[Ni₄(NO₃)₁₂](NO₃)₂(HNO₃) и NO[Zn(NO₃)₃]. Азотный ангидрид получали взаимодействием концентрированной HNO₃ и P₂O₅ в соответствии с методикой [22], [23]. Синтез проводили в запаянной ампуле. Однако авторы не указывают соотношения реагентов. Кроме того, при описании эксперимента в работе упомянуто, что взаимодействие металла проходило с жидким азотным ангидридом. Это говорит о том, что азотный ангидрид содержал примесь HNO₃ и, возможно, N₂O₄, так как чистый N₂O₅ при комнатной температуре является твердым. Аналогичным способом были получены нитратометаллаты нитрозония благородных металлов (NO)₂[Pt(NO₃)₆] [24], NO[Au(NO₃)₄], (NO)₂[Pd(NO₃)₄] [25], которые обладают островным строением.

2.4.1 Синтез нитратных комплексов из азотнокислого раствора в эксикаторе над P₂O₅

Гидрат нитрата переходного металла растворяют в безводной азотной кислоте. Раствор помещают в эксикатор, содержащий емкость с осушителем - фосфорным ангидридом. Далее эксикатор вакуумируют. Раствор выдерживают в эксикаторе до тех пор, пока не останется только твердая фаза. Как правило, синтез длится 1 - 3 недели. Схема синтеза представлена на рисунке 2.3.

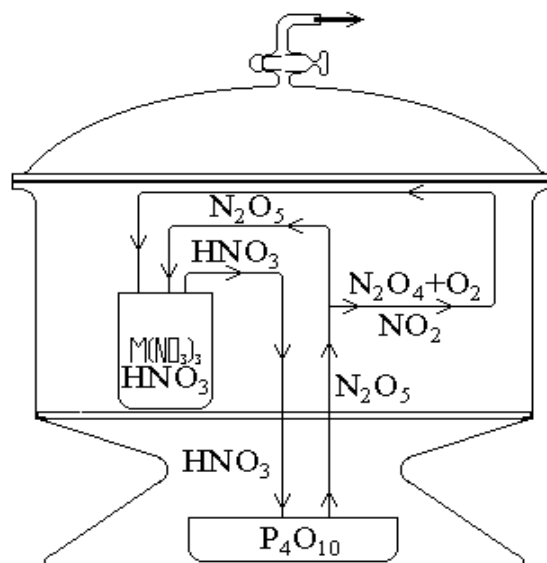
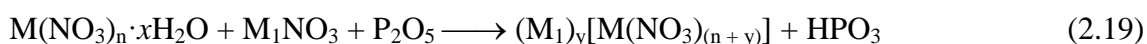
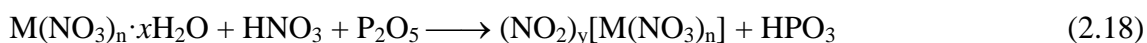
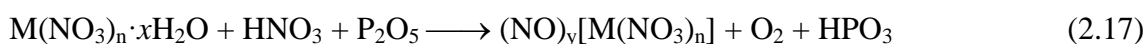
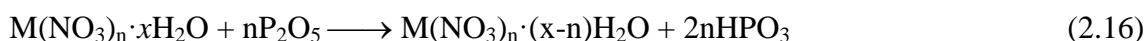


Рис.2.3 Схема синтеза нитратного комплекса в эксикаторе.

В эксикаторе протекают следующие процессы: азотная кислота и следы воды испаряются и взаимодействуют с осушителем. При этом образуются нелетучие фосфорные кислоты и N_2O_5 , который легко возгоняется и частично разлагается на NO_2 , N_2O_4 и O_2 . Газовая фаза в эксикаторе приобретает бурую окраску. Оксиды азота поглощаются исходным азотнокислым раствором, что приводит к образованию раствора N_2O_4 и N_2O_5 в HNO_3 . В такой среде молекулы воды из координационного окружения атома металла замещаются нитратными анионами. Взаимодействие протекает до полного исчезновения жидкой фазы и формирования кристаллических продуктов. В зависимости от условий (природы катиона металла, продолжительности выдерживания, температуры) можно получить гидраты с небольшим содержанием кристаллизационной воды, безводные нитраты или нитратометаллаты нитрония и нитрозония [26].

Схемы протекающих реакций:



Следует подчеркнуть, что фосфорный ангидрид пространственно отделен от азотнокислого раствора и участвует в указанных реакциях опосредовано за счет переноса молекул HNO_3 , N_2O_5 и N_2O_4 через газовую фазу. В такой системе давление паров N_2O_4 невелико [27].

Для оценки состава образующегося азотнокислого раствора в эксикаторе стакан с безводной азотной кислотой был помещен в эксикатор с P_2O_5 . После нескольких суток, когда объем жидкой фазы в растворе уменьшился вдвое, раствор был взвешен, часть раствора проанализирована на содержание кислоты, а часть (после нейтрализации избытком щелочи) – на наличие восстановителя (NO_2^- -анионов). Совокупность полученных данных позволила определить состав раствора в массовых долях [27]:

$$\omega(HNO_3) = 82.5 \text{ масс.}\%, \omega(N_2O_4) = 14.9 \text{ масс.}\%, \omega(N_2O_5) = 2.6 \text{ масс.}\%$$

2.4.1.2 Синтез нитратометаллатов кристаллизацией из смеси гидрат нитрата d-металла – нитрат щелочного металла

Для получения нитратометаллатных комплексов других катионов (щелочных металлов, NH_4^+ , Ag^+) в работах [13], [14], [28] также используют метод кристаллизации в вакуумированном эксикаторе, и в качестве исходных реагентов берут стехиометрическую смесь кристаллогидрата нитрата переходного металла и нитрата щелочного металла. Ряд нитратометаллатов щелочных металлов был получен в результате осторожного нагревания смеси нитрата щелочного металла и гидрата нитрата 3d-элемента при температуре 120-140 °С [14].

2.4.2 Свойства растворов в системе $HNO_3 - N_2O_5 - N_2O_4$ и возможность их применения для получения безводных нитратов и нитратных комплексов

О принципиальной возможности получения нитратных комплексов в смесях N_2O_4 и HNO_3 указывается в обзорах [5], [17]. Действительно, в разработанном в нашей научной группе методе синтеза (выдерживание азотнокислых растворов нитратов в эксикаторе над P_2O_5 , раздел 2.1.4), кристаллизация нитратных комплексов происходит именно из таких смесей. В представленной работе этот метод получил дальнейшее развитие. Учитывая важность указанной системы для нашей работы, рассмотрим свойства смесей $HNO_3 - N_2O_5 - N_2O_4$: взаимную растворимость, процессы диссоциации и ионизации, деградацию N_2O_5 , а также возможность образования в таких растворах нитратометаллатных комплексов.

2.4.2.1 Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $HNO_3 - N_2O_4$

Максимальная растворимость N_2O_4 в HNO_3 при комнатной температуре составляет 54 масс.% (см. фазовую диаграмму, область (1) рис. 2.4.). При большем содержании N_2O_4 наблюдается фазовое расслоение на две жидкости: жидкость с меньшей плотностью

обогащена N_2O_4 (92 масс.%), а более плотный раствор («нижняя фаза») обогащен азотной кислотой (54 масс.% N_2O_4). Раствор оксида азота (IV) в азотной кислоте с концентрацией 44 масс.% N_2O_4 имеет максимальную плотность в этой системе (в англоязычной литературе называется high density nitric acid, HDA) и используется в качестве компонента ракетного топлива [5].

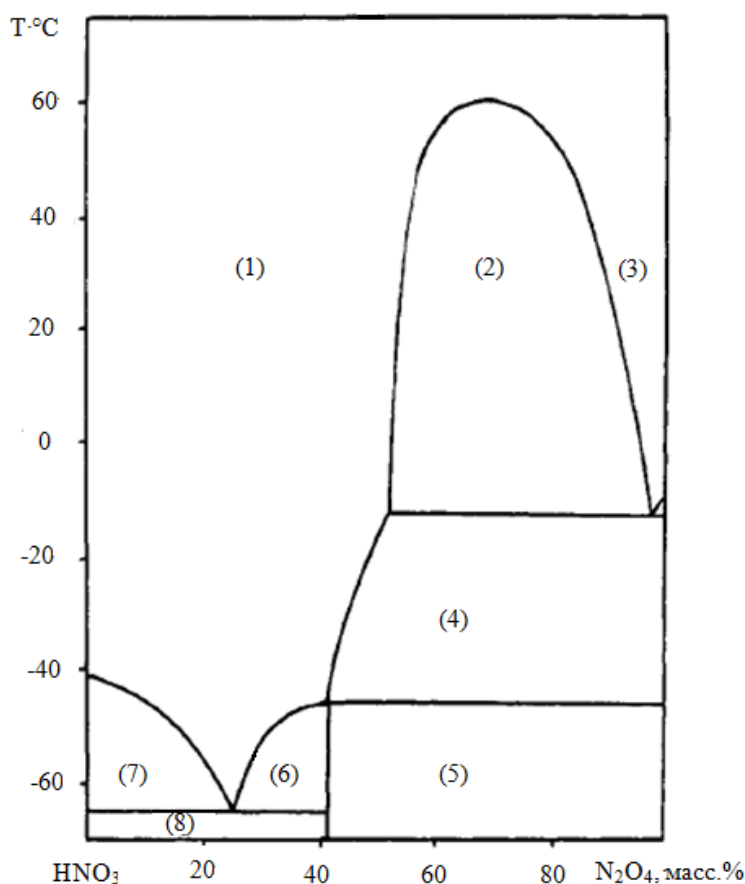


Рис.2.4 Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $HNO_3-N_2O_4$. (1) – область раствора N_2O_4 в HNO_3 : жидкая фаза А; (2) – область расслоения: жидкие фазы А и В; (3) – жидкая фаза В: раствор HNO_3 в N_2O_4 ; (4) – твердый N_2O_4 + жидкая фаза А; (5) – твердый N_2O_4 + твердый $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$; (6) – твердый $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$ + жидкая фаза А; (7) – жидкая фаза А + твердая HNO_3 ; (8) – твердая HNO_3 + твердый $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$.

2.4.2.2 Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$

В работе [29] была построена фазовая диаграмма трехкомпонентной системы $N_2O_5 + HNO_3 + N_2O_4$ при атмосферном давлении и при различных температурах (258.2, 265.2, 273.2 и 281.2 К) (рис 2.5.). Было установлено, что при увеличении температуры область сосуществования растворов на основе $HNO_3(ж)$ и $N_2O_4(ж)$ (область 3) сокращается, а растворимость N_2O_5 в N_2O_4 и HNO_3 соответственно возрастает. На рисунке 2.19. приведены сечения фазовой диаграммы при температурах 258, 265.2, 273.2 и 281.2 К.

При повышении температуры от 258.5 до 281.2 К максимальное содержание N_2O_4 в растворе HNO_3 возрастает от 52.63 до 56.85 масс.%, N_2O_5 в HNO_3 от 28.42 до 33.38 масс.%, HNO_3 в N_2O_4 – от 2.57 до 4.63 масс.%, и N_2O_5 в N_2O_4 от 13.75 до 25.71 масс.%. Из этих результатов следует, что с ростом температуры растворимость N_2O_5 в N_2O_4 растет гораздо быстрее, чем растворимость N_2O_5 в HNO_3 .

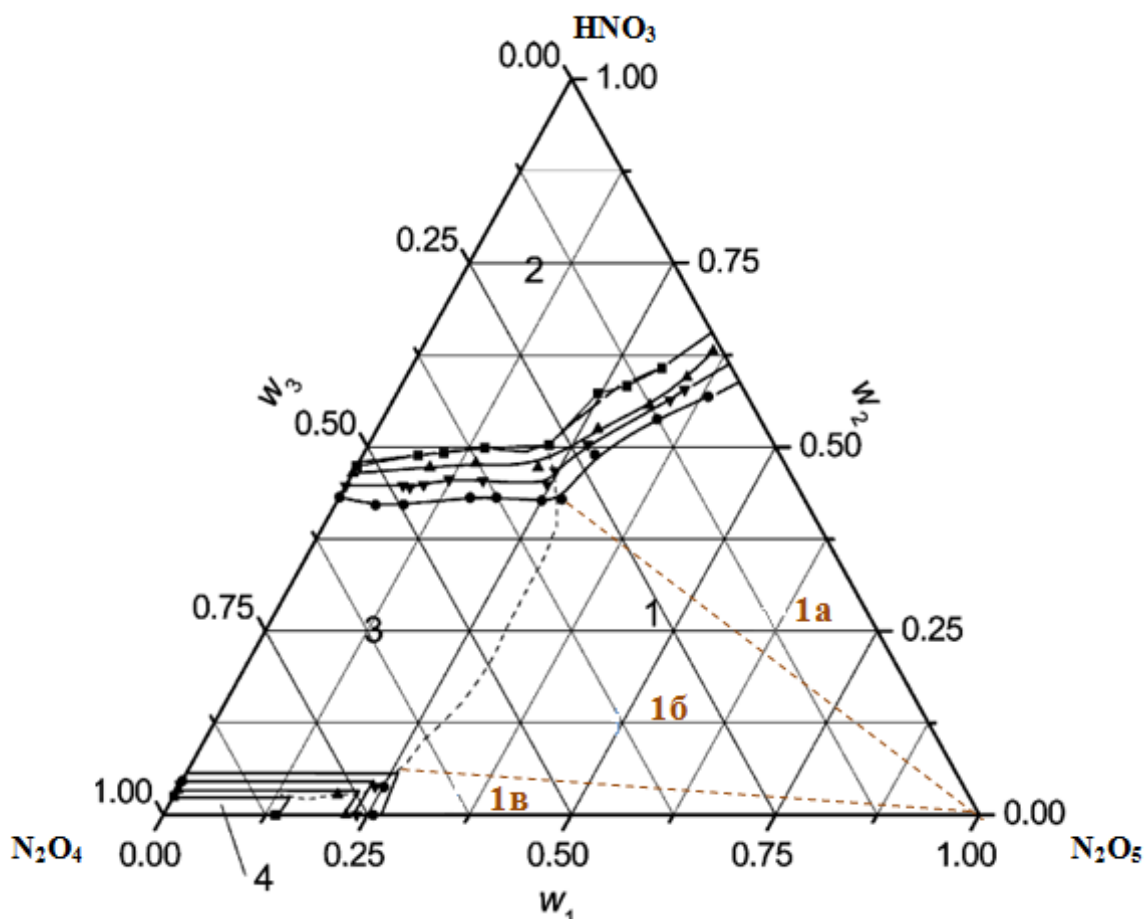


Рис.2.5 Р, Т-сечения фазовой диаграммы трехкомпонентной системы $N_2O_{5(кр.)} + HNO_{3(ж.)} + N_2O_{4(ж.)}$ при атмосферном давлении и температурах ● - 281.2 К, ▼ – 273.2 К, ▲ – 265.2 К, ■ – 258К. Цифрами обозначены фазовые области: 1 - $N_2O_{5(кр.)} +$ раствор; 2 – раствор на основе $HNO_{3(ж.)}$; 3 – смесь растворов на основе $HNO_3(ж)$ и $N_2O_4(ж)$; 4 – раствор на основе $N_2O_4(ж)$ [13]. На фазовую диаграмму нанесены недостающие границы (коричневый пунктир), разделяющие область 1 на три равновесные области: 1а – $N_2O_{5(кр.)} +$ раствор на основе HNO_3 , 1б - $N_2O_{5(кр.)} +$ раствор на основе $HNO_3 +$ раствор на основе N_2O_4 , 1в - $N_2O_{5(кр.)} +$ раствор на основе N_2O_4 .

2.4.2.3 Ионные и молекулярные равновесия в растворах N_2O_5 и N_2O_4 в азотной кислоте

Установлено, что азотная кислота полностью диссоциирована на NO_3^- и H_3O^+ только в относительно разбавленных водных растворах (мольная доля HNO_3 составляет около 0.1, что соответствует 28 % раствору) [30]. Для водных растворов HNO_3 с мольной долей

более 0.85 (95.2 масс.%) кислотная диссоциация практически не играет роли по сравнению с равновесием дегидратации:



В «безводной» азотной кислоте при 25 °С степень диссоциации HNO_3 по уравнению (2.20) составляет 2.4 %, а содержание воды достигает 0.4 масс.%. При добавлении воды катионы нитрония NO_2^+ исчезают, так как они реагируют с молекулами H_2O с образованием HNO_3 и H_3O^+ . В то же время, вследствие повышения степени кислотной диссоциации HNO_3 растет концентрация анионов NO_3^- и катионов гидроксония H_3O^+ [31].

В многочисленных исследованиях показано, что азотный ангидрид в растворе азотной кислоты ведет себя как сильный электролит, подвергаясь практически 100 % диссоциации с образованием ионов NO_2^+ и NO_3^- :



Даже в насыщенном азотнокислом растворе N_2O_5 с максимальной концентрацией азотного ангидрида (25 мол.% или 36 масс.% при 25°С) наличие молекул N_2O_5 не было зафиксировано [30].

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния свежеприготовленных растворов N_2O_5 в HNO_3 было показано, что геометрия катиона NO_2^+ несколько отклоняется от линейной, что может быть связано с образованием ассоциатов катиона нитрония с другими частицами, например, образованием частиц $[\text{NO}_2(\text{HNO}_3)_x]^+$. Возможность образования подобных ассоциатов подтверждается данными работы [32], в которой с помощью масс-спектрометрии доказано образование частиц $[\text{HN}_2\text{O}_5]^+$ и $[\text{HN}_2\text{O}_4]^+$:



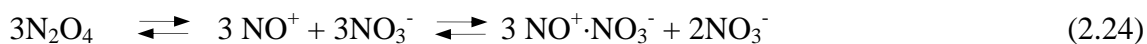
При добавлении воды к раствору N_2O_5 в HNO_3 концентрация катионов NO_2^+ и анионов NO_3^- быстро понижается из-за смещения равновесия автодегидратации азотной кислоты (2.20) вправо. Интересно также отметить, что при добавлении к безводной азотной кислоте тетраоксида диазота концентрация катионов нитрония также понижается, что приводит к 50-тикратному уменьшению скорости растворения никеля в азотной кислоте [5].

Аналогично азотному ангидриду, молекулы N_2O_4 в растворе HNO_3 также подвергаются гетеролитической диссоциации, однако в отличие от N_2O_5 степень диссоциации заметно меньше единицы.



Константа равновесия диссоциации составляет порядка 4.5 моль/л. Это означает, что в азотнокислых растворах с концентрацией 0.5-7 моль/л тетраоксид диазота диссоциирован примерно на 50 – 90 %.

Кроме молекул HNO_3 , N_2O_4 , NO_2 , а также ионов NO_3^- и NO^+ в таком растворе согласно работе [31] содержатся частицы состава $[\text{N}_4\text{O}_6^{2+}]$ ($3\text{NO}^+\cdot\text{NO}_3^-$), образование которых можно описать равновесием:



Существование частиц $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}$ подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния (2302 см^{-1}). Приведенное равновесие объясняет процессы, происходящие при разбавлении раствора N_2O_4 в HNO_3 водой. Вода способствует кислотной диссоциации азотной кислоты с образованием ионов NO_3^- . Повышение концентрации нитратных ионов приводит к одновременному смещению двойного равновесия (2.24) влево (то есть увеличению концентрации N_2O_4) и вправо (накоплению катионов $[\text{N}_4\text{O}_6]^{2+}$; при этом концентрация катионов нитрозония понижается).

При повышении содержания воды в азотнокислом растворе N_2O_4 существенным становится равновесие (2.25), приводящее к образованию HNO_2 . При последующей диссоциации азотистой кислоты образуется N_2O_3 , который придает раствору зелено-голубое окрашивание.



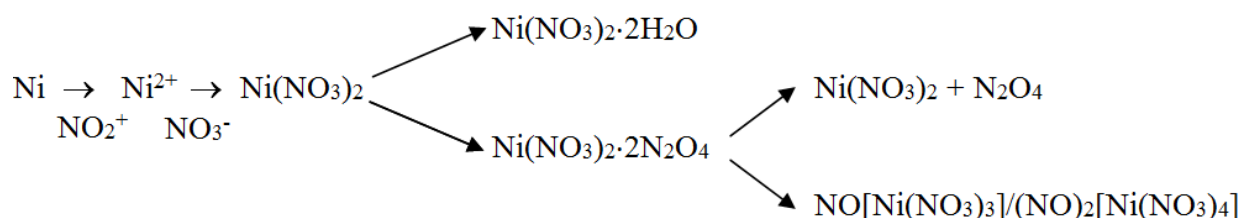
2.4.2.4 Устойчивость N_2O_5 в азотнокислом растворе

В работе [33] изучалась кинетика разложения азотного ангидрида в азотной кислоте при температурах 15, 35 и 45 °С. Степень разложения N_2O_5 определяли по количеству выделяющегося кислорода. Было найдено, что процесс разложения N_2O_5 в азотной кислоте характеризуется высокой энергией активации ($28.3\text{ ккал/моль} = 118\text{ кДж/моль}$) и большим температурным коэффициентом. Таким образом, азотный ангидрид стабилизируется в растворе азотной кислоты при относительно низких температурах, но в то же время при увеличении температуры процесс разложения протекает быстрее, чем на воздухе. Так, при 15 °С разложение азотного ангидрида в азотной кислоте протекает с меньшей скоростью, чем на воздухе, а при 45 °С – с большей. О том, что при температурах выше 25 °С концентрация N_2O_5 в азотнокислых растворах быстро понижается, говорится и в работе [29].

2.4.2.5 О возможности синтеза нитратных комплексов из смеси HNO_3 - N_2O_4

Учитывая, что при растворении металлов в жидком N_2O_4 в присутствии органических N- и O-донорных растворителей образуются нитратометаллаты нитрозония, можно было бы ожидать образования аналогичных продуктов при замене органического растворителя на безводную азотную кислоту. Действительно, в обзоре Клиффорда Эдисона [5] показано, что взаимодействие 3d-металлов (Ni, Fe, Cr) и алюминия со смесью HNO_3 и N_2O_4 с большой вероятностью приводит к накоплению в растворе нитратометаллатных комплексных анионов $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]^-$ или $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]^-$.

Сказанное демонстрирует схема процессов, происходящих при взаимодействии металлического никеля с раствором N_2O_4 в HNO_3 [5]:



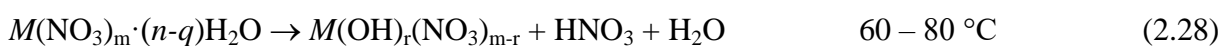
Однако по ряду причин, к которым относятся возможность образования в таком растворе воды (согласно равновесию дегидратации азотной кислоты (2.14)), низкая растворимость гидратов нитратов многих металлов в безводной HNO_3 , а также преимущественное удаление из такого раствора N_2O_4 при его упаривании, вместо нитратометаллатов нитрозония кристаллизуются гидраты нитратов. Таким образом, для получения нитратометаллатов непосредственно из азотнокислых растворов необходим способ, позволяющий сохранять молярное отношение $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ в растворе на стадии кристаллизации. Такой способ был разработан в нашей лаборатории (кристаллизация из азотнокислого раствора в эксикаторе над P_2O_5). В представленной работе на основе этого способа был реализован еще один экспериментальный подход получения нитратных комплексов из азотнокислых растворов, обогащенных оксидами азота (IV) и (V),.

2.4.3 Другие методы синтеза нитратных комплексов

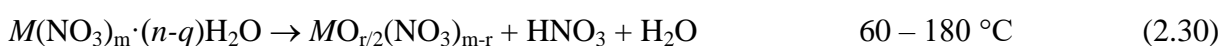
Известны и другие способы синтеза нитратных комплексов. К ним относятся обменные реакции в неводных растворителях, а также непосредственная дегидратация гидратов нитратов в особых условиях.

2.4.3.1 Термическое разложение гидратов нитратов переходных металлов

Термическое обезвоживание кристаллогидратов нитратов переходных металлов, как правило, не позволяет получить безводные нитраты, а приводит к образованию гидроксонитратов или оксидов. Согласно [34] термическое разложение протекает через стадию образования гидроксонитратов по следующей схеме:



Или оксонитратов, как например, в случае Fe^{3+} :



Однако некоторые несольватированные нитраты можно получить термическим разложением их гексагидратов. Так, в работе [35] удалось получить безводные нитраты никеля, кобальта и магния $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$) и определить их кристаллическое строение. Рост кристаллов проводили из расплава исходного гексагидрата, нагретого в муфельной печи до температуры $137 \text{ }^\circ\text{C}$, однако данный метод не позволяет получать чистые образцы: безводные нитраты были получены как примесная фаза кристаллизации дигидратов.

Термическое разложение гексагидрата нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изучено в работе [36]: в процессе термолиза вещество последовательно претерпевает стадии образования гидратов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при температуре $112 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксонитрат состава $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]_2\text{O}$, который в свою очередь разлагается до безводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при температуре $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогично безводному нитрату никеля, безводный нитрат меди тоже можно получить термическим разложением обычного тригидрата нитрата меди (II) в особых условиях. Такими условиями является медленное нагревание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом вакууме [7]. Однако данный метод синтеза нельзя назвать удобным, так как выход продукта составляет порядка 10 %.

2.4.3.2 Синтез α - и β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ термическим разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

В больших количествах с хорошим выходом безводный нитрат меди получают термическим разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ [6]. Согласно данным работы [9] первый этап разложения $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ при атмосферном давлении начинается при температурах $115 - 183 \text{ }^\circ\text{C}$ и является эндотермическим. При температурах 118 и $157 \text{ }^\circ\text{C}$ на термограмме

наблюдаются 2 излома, конечным продуктом разложения является $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. На втором экзотермическом этапе разложения при температурах 255 – 302 °С ($T_{\text{max}} = 286$ °С) происходит формирование CuO . Следует отметить, что это исследование термоллиза $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ проводилось в таких условиях, что авторы даже не смогли идентифицировать стадию сублимации безводного нитрата меди. Для этого нагревание $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ лучше проводить в вакууме. Так, образец $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ был получен вакуумной сублимацией при температуре 200 °С [9]. Авторы отмечают, что безводный нитрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в виде порошка образуется уже при 86 °С, дальнейшее нагревание приводит к сублимации вещества и кристаллизации его на стенках реактора в виде синезеленых кристаллов. Так же отмечено, что на дне реактора осталось небольшое количество (менее 5 % от исходной массы) темного оливково-зеленого порошка. В работе [6] показано, что α -модификация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ может быть получена при нагревании $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ в условиях вакуума при температуре 100 °С, а при температуре 150 °С $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ переходит в $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. По данным [37] β -модификация имеет более высокую плотность, чем α -, и, таким образом, должна быть устойчивой при более низких температурах. Это соответствует описанным условиям получения возгонов разных модификаций. Так, если монокристаллы $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ для проведения рентгеноструктурных исследований (РСА) были выращены сублимацией при температуре 200 °С [6], то образец β -модификации был получен сублимацией нитрата меди (II) в вакуумированной ампуле в течении 24 ч в температурном интервале 100 – 150 °С [37].

2.4.3.3 О возможности синтеза нитратов в среде ионных жидкостей

В классическом методе синтеза нитратометаллатов нитрозония взаимодействием металлов с жидким N_2O_4 для повышения степени диссоциации последнего используются полярные органические растворители [11]. Для расширения возможностей метода представляется перспективным заменить органические растворители на ионные жидкости.

Как известно, ионные жидкости представляют собой низкотемпературные расплавы солей с ионной природой связи, поэтому использование ионных жидкостей в качестве растворителя должно повысить степень гетеролитической диссоциации N_2O_4 . Кроме того, анионы ионной жидкости могут конкурировать с нитратными анионами за вхождение в ближайшую координационную сферу атома-комплексообразователя, а катионы ИJ могут выступать в качестве противоионов в составе образующихся соединений. О том, что в условиях недостатка N_2O_4 органические растворители могут входить в состав образующихся нитратных комплексов давно известно (табл. 2.4, [38]).

Хорошо известно, что ионные жидкости позволяют упростить условия проведения органических и некоторых неорганических синтезов [39]. В настоящее время значительный интерес исследователей связан с использованием ионных жидкостей для нитрования и нитрозирования. При растворении в ионных жидкостях нитрующих и нитрозирующих агентов они, как правило, в значительной степени диссоциируют с образованием катионов нитрония или нитрозония, - высокоактивных электрофильных частиц, атакующих молекулы субстрата. Кроме того, некоторые ионные жидкости проявляют свойства кислот Льюиса и Бренстеда, и сами активно участвуют в процессе нитрования как катализаторы [39].

Ионные жидкости, используемые в качестве растворителя, должны быть достаточно устойчивы к агрессивному действию нитрующих агентов, не подвержены гидролизу, легко выделяться из реакционной смеси. Этим условиям удовлетворяют соли алкилзамещенных имидазольных катионов с такими анионами, как BF_4^- , PF_6^- , HSO_4^- , CF_3SO_3^- , NO_3^- [39], [40]. Есть и противоположные примеры, так в работе [41] ионные жидкости (соли на основе аниона $\text{BH}_2(\text{CN})_2^-$) в смеси с различными окислителями, в частности, безводной азотной кислотой с добавлением жидкого N_2O_4 исследуют в качестве самовоспламеняющейся системы для ракетного топлива.

Вопрос повторного использования ионной жидкости в ряде случаев может быть решен путем промывания растворителя водой, после отделения кристаллического продукта. Так комплексы имидазолия с NaI^- , CF_3COO^- или CF_3SO_3^- образуют с водой гомогенные смеси, BF_4^- смешивается с водой в любых пропорциях, а ионные жидкости с PF_6^- или $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ в качестве аниона гидрофобны и практически не смешиваются с водой.

2.5 Кристаллическое строение нитратных комплексов Co, Ni, Cu

За счет разнообразия способов координации нитратной группы, а так же большого количества вариантов реализации КЧ, среди нитратных комплексов переходных металлов можно найти разнообразные варианты образования протяженных структур.

2.5.1 Комплексы с островным строением

По сравнению с протяженными структурами мооядерные нитратные комплексы двухвалентных Co, Ni, Cu, встречаются гораздо чаще. Несмотря на то, что эти d-элементы являются соседями по таблице Менделеева, состав и строение нитратных комплексов, которые они образуют, существенно различаются.

Примерами островных нитратных комплексов Co, Ni, Cu, являются различные нитратометаллатные комплексы с щелочными металлами и другими однозарядными катионами: $A_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$ ((A = K, NH₄, Rb), Cs₂[Cu(NO₃)₄] [42], $A_2[Co(NO_3)_4]$ (A = NO⁺ [12], K, Na [13]). Так же среди нитратных комплексов с островным строением встречаются полиядерные комплексы, образованные за счет мостиковых нитратных групп: димеры, тримеры, тетрамеры. Наиболее часто такие олигомеры встречаются среди нитратов, в состав которых наряду с нитратными группами входят органические лиганды, некоординированные молекулы или противоионы.

Биядерные нитратные фрагменты встречаются исключительно в составе органических соединений. Так, биядерные нитратные анионы состава $[Co_2(NO_3)_6]^{2-}$ стабилизируются крупными органическими катионами хелатного строения $[Co(NCTPP)(PPh)_3]_2^+$ (рис. 2.6.) [43].

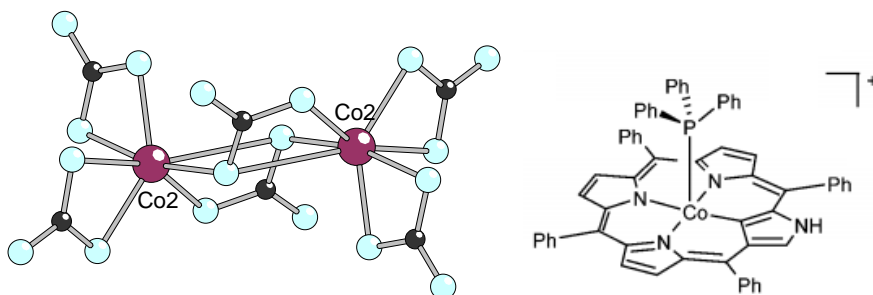


Рис.2.6 Строение димеров $[Co_2(NO_3)_6]^{2-}$ в составе $[Co(NCTPP)(PPh)_3]_2[Co_2(NO_3)_6]$ (слева), комплексный катион (справа) [43]

В органической структурной базе данных также встречаются нитратные димеры с участием атомов меди, в которых наряду с нитратными группами в качестве лигандов выступают органические группы: $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4(\text{py})_4](\text{py})$ [44], $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpp})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [45] (рис. 2.7.)

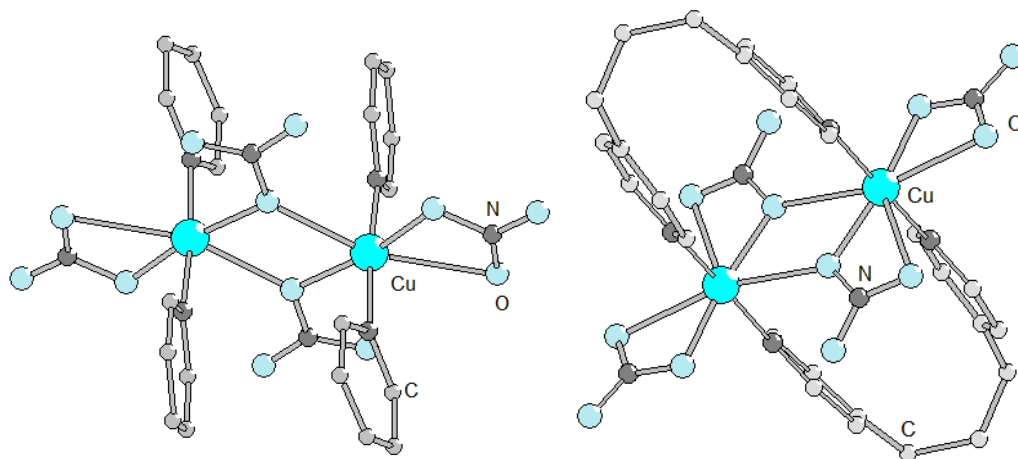


Рис.2.7 Строение димеров $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4(\text{py})_4]$ в составе $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4(\text{py})_4](\text{py})$ (слева), Строение димеров $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpp})]$ в составе $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{bpp})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (справа)

Среди неорганических соединений тримерных нитратных комплексов Co, Ni, Cu в настоящее время неизвестно. Однако, для 5d-аналога кобальта – иридия – известен трехъядерный комплекс состава $\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_{10}$ [46].

2.5.2 Комплексы с протяженной структурой

В таблице 2.5. приведены сведения об известных неорганических нитратных комплексах меди(II), никеля(II) и кобальта(II), содержащих мостиковые нитратные группы. Особенность нитратных комплексов меди(II) заключается в том, при рассмотрении только ближайшего квадратного окружения атома Cu размерность структуры, как правило, оказывается меньше, чем при учете не только коротких, но и удлиненных расстояний Cu-O. В дальнейшем будет показано, что для большинства нитратных комплексов меди необходимым условием наличия обменного взаимодействия является вхождение мостиковых нитратных групп в ближайшее квадратное окружение обоих связываемых атомов Cu. Поэтому с точки зрения магнитных свойств более важным является описание с учетом только квадратного окружения меди.

Таблица 2.5. Неорганические нитратные комплексы с протяженным строением на основе двухвалентных Cu, Ni, Co

соединение	Характер протяженности*	Тип нитратной группы
α -Cu(NO ₃) ₂ [6]	слои/каркас	B ² син-анти B ² анти-анти
β -Cu(NO ₃) ₂ [7]	каркас	B ² син-анти
Cu(NO ₃) ₂ (H ₂ O) [47]	цепи/слои	B ² син-анти
Cu(NO ₃) ₂ (NH ₃) [48]	цепи/слои	B ² син-анти
Cu(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ ·0,5H ₂ O [49]	1D/цепи	B ² син-анти
NO[Cu(NO ₃) ₃] [26]	цепи/слои	B ² анти-анти
K[Cu(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] [50]	1D/цепи	B ² син-анти
Cu ₂ (OH) ₃ (NO ₃) [51]	цепи/слои	Не содержат μ -NO ₃ – групп, протяженность обусловлена наличием μ -O мостиков
Cu ₃ (OH) ₅ (NO ₃)(H ₂ O) ₂	слои	
CdCu ₃ (OH) ₆ (NO ₃) ₂ H ₂ O [52]	слои	
Ni(NO ₃) ₂ [35]	каркас	T ³
Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ [53]	слои	B ² син-анти
A ₃ [Ni ₂ (NO ₃) ₇] (A = NH ₄ ⁺ [28], Rb [27])	ленты	B ² син-анти B ² анти-анти
(NO) ₆ [Ni ₄ (NO ₃) ₁₂](NO ₃) ₂ HNO ₃ [21]	ленты	T ⁰² B ² анти-анти
K ₂ [Ni(NO ₃) ₄] [13]	цепи	B ² анти-анти
K ₂ [Ni(NO ₃) ₄] HNO ₃ [27]	цепи	B ² анти-анти
Co(NO ₃) ₂ [12]	каркас	T ³
Co(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ [54]	слои	B ² син-анти
Ag[Co(NO ₃) ₃] [13]	цепи	B ¹¹
	димеры	Не содержат μ -NO ₃ – групп

* Для производных меди(II) характер протяженности указан без учета/с учетом дополнительных (удлиненных) связей Cu-O.

2.5.2.1 Цепи

Одномерные цепочечные структуры представлены гидратами нитрата меди, также цепочечное строение имеет нитратокупрат нитрозония, нитратокобальтат серебра и тетраниратоникелат калия.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

Тригидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49] с учетом дополнительных связей Cu-O имеет цепочечное строение, образованное за счет мостиковых нитратных групп син-анти-типа (рис. 2.8). Окружение атомов меди искаженное октаэдрическое, каждый атом металла координирует 6 атомов кислорода двух молекул воды и трех нитратных групп: двух мостиковых и одной бидентатной концевой. Ближайшее квадратное окружение меди $[\text{CuO}_4]$ образовано атомами O двух нитратных групп и двух молекул воды, занимающих транс-вершины.

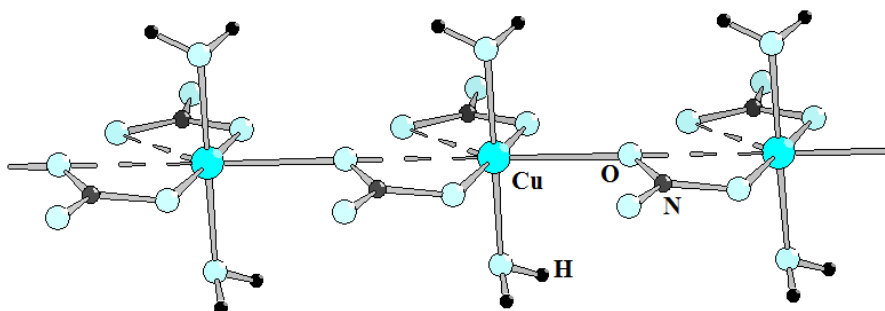


Рис.2.8 Строение цепей в структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (кристаллографическая формула $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$).

Акванитратокупрат калия $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$

Еще один новый представитель нитратных комплексов меди с протяженной структурой $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ был получен в работе [50] в качестве побочного продукта кристаллизацией из азотнокислого раствора $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и KCl . Авторам удалось отобрать монокристаллы и провести рентгеноструктурное исследование.

Вещество кристаллизуется в виде сине-зеленых кристаллов призматической формы. В структуре присутствуют два типа кристаллографически независимых атомов меди. Координационный полиэдр атомов Cu(1) и Cu(2) - искаженная тетрагональная пирамида, основание которой образует квадрат из четырех атомов O, принадлежащих молекуле H_2O и трем NO_3 -группам. В вершине пирамиды на несколько удаленном расстоянии $\text{Cu} \cdots \text{O}$

(2.345(1) и 2.357(1) Å для атомов Cu(1) и Cu(2) соответственно) располагается атом кислорода четвертой нитратной группы, входящей в ближайшее координационное окружение соседнего атома Cu. Атомы меди связаны в бесконечные цепи $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]_n^{n-}$, направленные вдоль оси *a* за счет мостиковых NO_3 -групп (рис. 2.9. а).

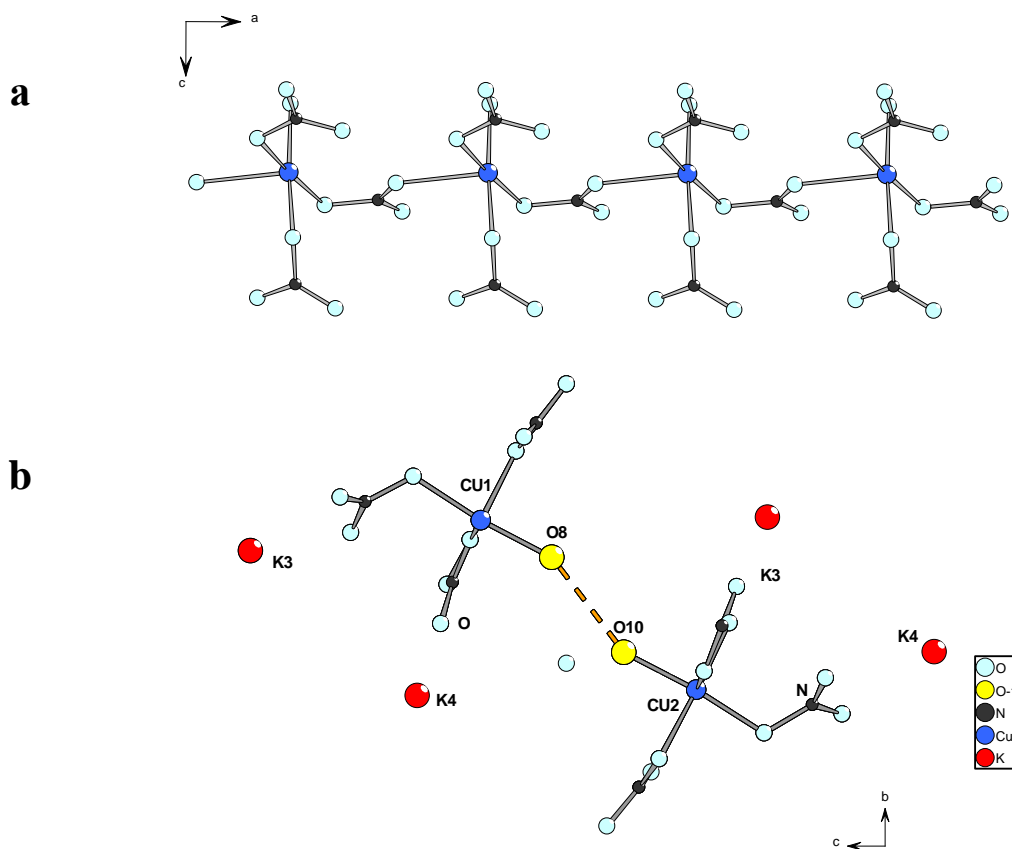


Рис.2.9 а) строение цепи $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]_n^{n-}$ в структуре $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$; б) проекция структуры $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ вдоль оси *a* (желтым цветом показаны водородные связи молекул H_2O).

Легко видеть, что вышеописанные цепи по своему строению аналогичны нейтральным цепям $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, входящим в состав кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49] (рис. 2.8). Отдельные цепи объединяются в трехмерную структуру за счет водородных связей с участием молекул воды ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ 2.87 Å), а также ионных связей с участием катионов K^+ (рис. 2.9. б).

Cu(NO₃)₂·H₂O

В структуре моногидрата нитрата меди [37] ионы Cu²⁺ координированы четырьмя атомами кислорода на расстояниях от 1.928 до 1.986 Å, три из которых принадлежат нитратным группам NO₃⁻, а четвертый – молекуле воды пятый апикальный кислород находится на расстоянии 2.332 Å (рис. 2.10). В отличие от вышерассмотренных структур в этом соединении мостиковая нитратная группа входит в ближайшее квадратное окружение обоих связываемых атомов Cu, то есть даже при учете только коротких расстояний Cu – O структура является цепочечной. За счет дополнительного связывания через пятую апикальную вершину цепи образуют слои.

Каждая концевая молекула воды образует водородную связь с атомом кислорода концевой нитратной группы соседнего атома меди.

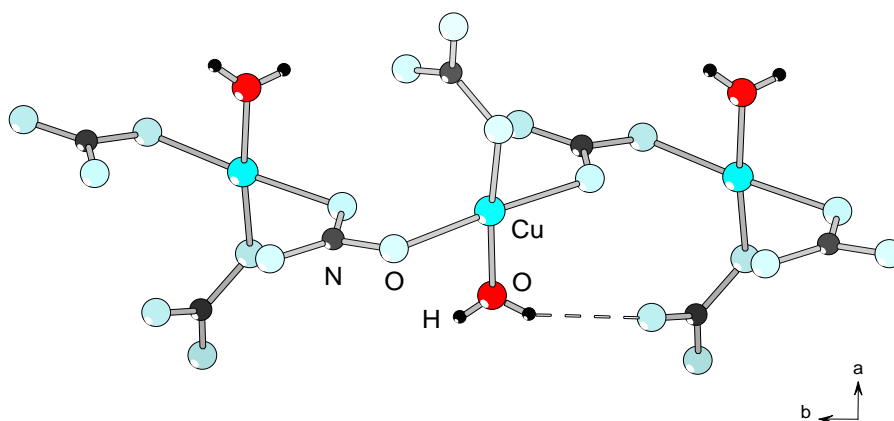


Рис.2.10 Строение цепей в моногидрате нитрата меди Cu(NO₃)₂·H₂O.

Нитратокупрат нитрозония

Впервые нитратокупрат нитрозония (NO)[Cu(NO₃)₃] был синтезирован в 1957 году. Его получали взаимодействием меди с N₂O₄ с добавлением этилацетата [23-25]. Также это соединение может быть получено кристаллизацией из раствора гидрата нитрата меди (II) в дымящей азотной кислоте в эксикаторе над фосфорным ангидридом [1]. В работе [9] синезеленые кристаллы (NO)[Cu(NO₃)₃] были получены окислением меди оксидом азота (V).

Строение нитратокупрата нитрозония представлено на рисунке 2.11. [26]. Ион Cu²⁺ находится в центре симметрии и координирован четырьмя атомами кислорода монодентатных нитратных групп, которые находятся в вершинах почти правильного квадрата [CuO₄] (среднее расстояние Cu···O 1.96 Å). Квадраты [CuO₄] связаны в бесконечные зигзагообразные цепи за счет мостиковых нитратных групп анти-анти типа, цепи направлены вдоль кристаллографической оси *b*. Две другие мостиковые

нитратные группы образуют удлинённые связи Cu-O (2.54 Å). Таким образом, координационное окружение меди представляет собой искажённый октаэдр. Структура состоит из слоев $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$, разделённых катионами NO^+ . Однако без учёта удлинённых расстояний Cu-O структуру нитратокупрата нитрозония можно описать как цепочную.

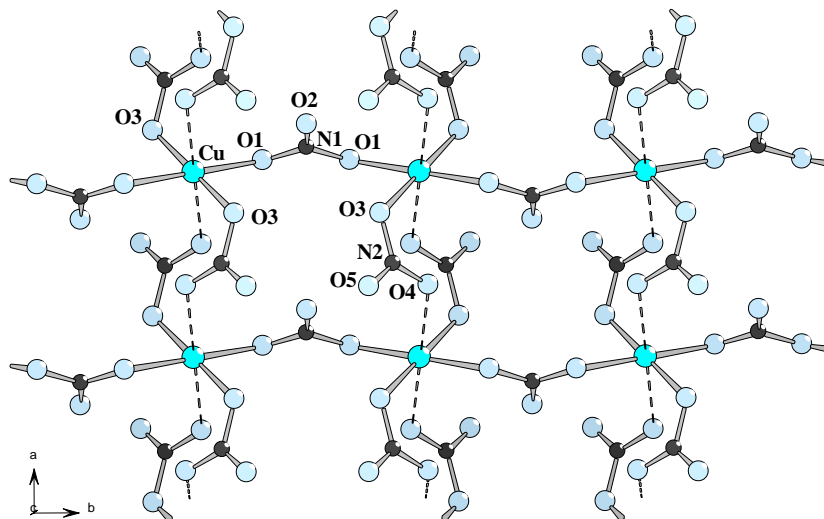


Рис.2.11 Строение слоя $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$ в кристаллической структуре $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$

Цепи в структуре нитратоникелата калия состава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$ [13] представлены на рисунке 2.12. Они направлены вдоль оси b , между цепями располагаются катионы K^+ , связывающие эти цепи между собой в слое состава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$, параллельные плоскости ab . Атомы никеля соединены в цепи за счёт мостиковых нитратных групп син-анти типа расположенные в цис- позиции в октаэдрическом окружении атомов металла.

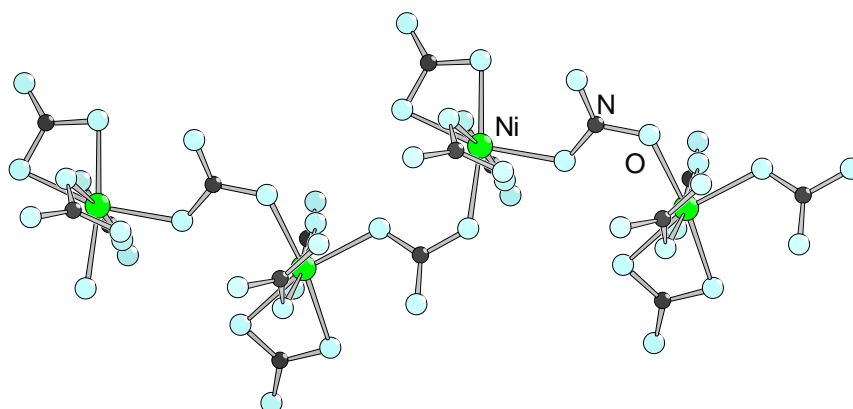


Рис.2.12 Строение цепей $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ в кристаллической структуре $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$.

Цепи аналогичного строения содержатся в составе кислого нитратоникелата калия $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4] \text{HNO}_3$ [27].

Ag[Co(NO₃)₃]

Цепи в структуре нитратокобальтата серебра состава Ag[Co(NO₃)₃] [13] представлены на рисунке 2.13. Цепи направлены вдоль оси *b*, атомы металла соединены в цепи за счет мостиковых нитратных групп типа В¹¹.

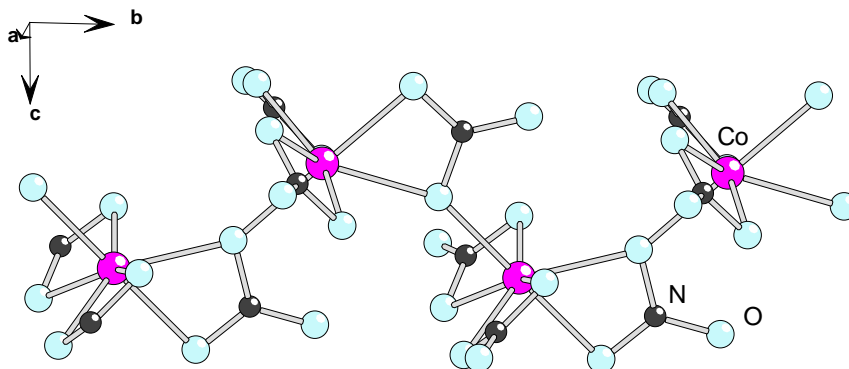


Рис.2.13 Строение цепей [Co(NO₃)₃]⁻ в кристаллической структуре Ag[Co(NO₃)₃].

Li₂[Pr(NO₃)₅]

Среди нитратных комплексов f-элементов также встречаются соединения с протяженным строением, наиболее характерным является образование цепей. В качестве примера рассмотрим кристаллическую структуру Li₂[Pr(NO₃)₅]. В этом соединении присутствуют бесконечные цепи, образованные за счет мостиковых нитратных групп типа Т⁰² (см. раздел 2.2).. В структуре присутствуют две кристаллографически независимых позиции Pr, КЧ = 12, координационный полиэдр – икосаэдр, каждый атом металла координирует шесть бидентатных нитратных групп, две из которых являются мостиковыми и связывают атомы Pr1 и Pr2 [55] (рис. 2.14.).

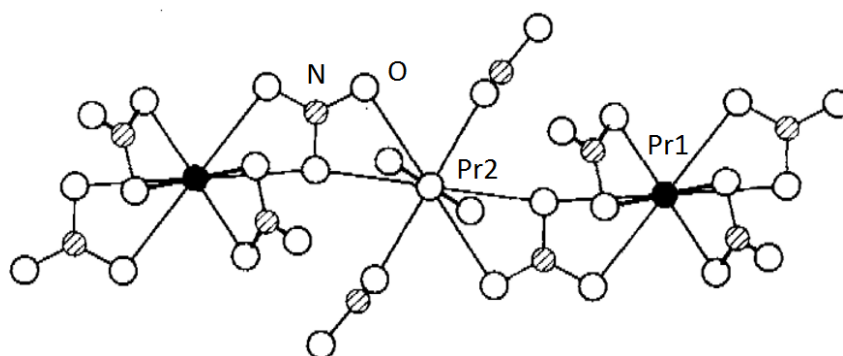


Рис.2.14 . Строение цепи [Pr(NO₃)₅]²⁻ в структуре Li₂[Pr(NO₃)₅]

2.5.2.2 Комплексы с ленточным строением

Нитратоникелат рубидия $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$

Нитратоникелат рубидия состава $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ синтезируют длительным выдерживанием азотнокислого раствора нитратов никеля и рубидия в эксикаторе над P_2O_5 . Структура $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ изотипна $(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$ [28]. Она состоит из бесконечных зигзагообразных лент состава $[Ni_2(NO_3)_7]_n^{3n-}$, направленных вдоль оси a с катионами Rb^+ между ними (рис. 2.15). В узлах ленты находятся атомы никеля, каждый из которых имеет искаженное октаэдрическое окружение из шести атомов O, принадлежащих двум концевым (моно- и бидентатной) и трем мостиковым нитратным группам.

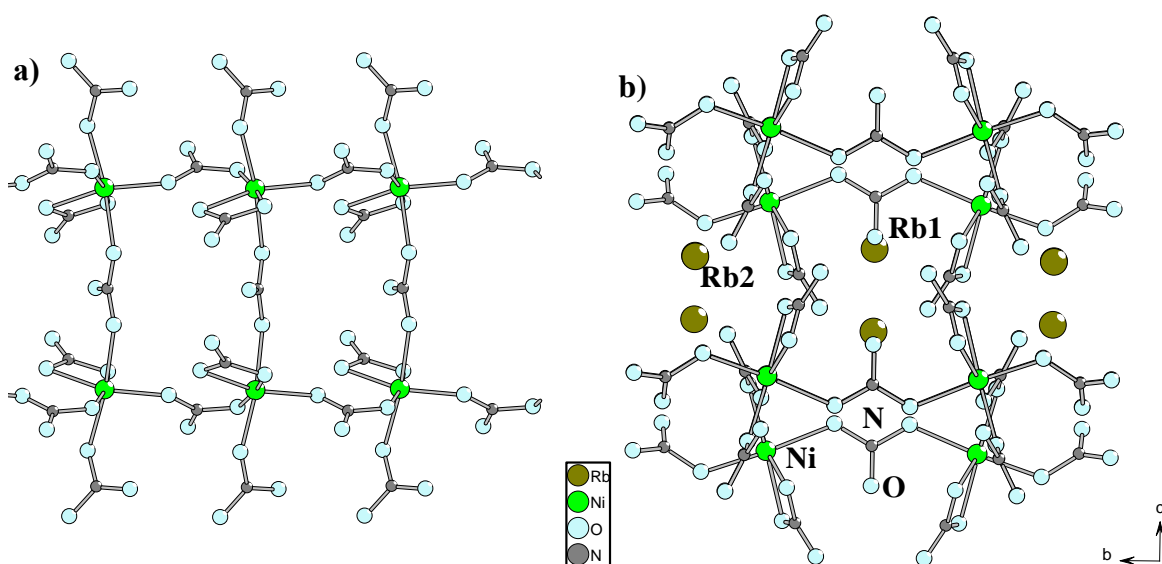


Рис.2.15 Кристаллическое строение $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$: а) строение ленты $[Ni_2(NO_3)_7]_n^{3n-}$; б) взаимная упаковка лент в структуре.

В перекладине атомы никеля связаны с помощью мостиковых нитратных групп анти-анти- типа, расстояние $Ni \cdots Ni$ составляет 6.135 Å. В цепях атомы Ni связаны за счет син-анти- мостиковых нитратных групп, расстояние $Ni \cdots Ni$ 4.996 Å.

Нитратоникелат нитрозония $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2 \cdot HNO_3$

В работе [21] взаимодействием никеля с азотным ангидридом получен нитратоникелат нитрозония $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2 \cdot HNO_3$. структура которого состоит из катионов NO^+ , ленточных анионных цепей состава $[Ni_4(NO_3)_{12}]^{4-}$ с октаэдрически координированными катионами Ni^{2+} (рис. 2.16.), NO_3^- -анионов и некоординированных молекул HNO_3 . В цепях, образующих направляющие лестницы, атомы никеля связаны за счет мостиковых нитратных групп анти-анти типа, тогда как в перекладинах лент атомы

никеля связаны за счет двух мостиковых μ_2 -атомов кислорода двух нитратных групп. Расстояние $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ в цепях составляет 5.84 Å, а в перекладине – 3.28 Å.

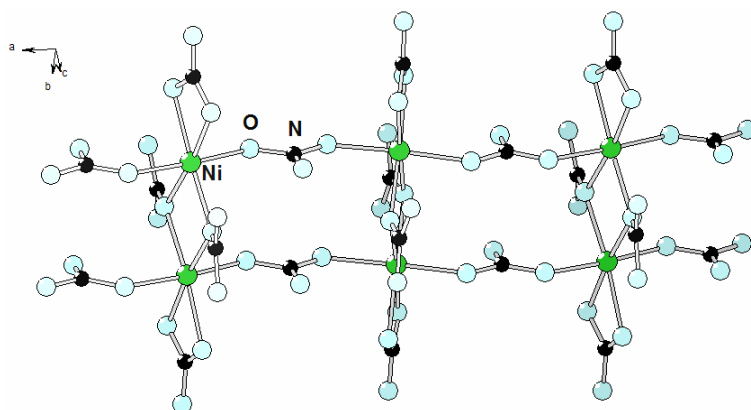


Рис.2.16 . Сдвоенные цепи $[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}]^{4-}$ в $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\cdot\text{HNO}_3$.

2.5.2.3 Слоистые комплексы

$\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$

Кристаллическое строение двух известных модификаций нитрата меди (II) заметно различается. Согласно данным работы [6], если учитывать только короткие связи Cu-O , то кристаллическая структура $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ описывается как слоистая. В каждом слое можно выделить бесконечные цепи из квадратов $[\text{CuO}_4]$, связанных анти-анти- нитратными группами (рис. 2.17). Цепи практически такого же строения присутствуют и в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Таким образом, образование именно $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ при разложении нитратокупрата нитрозония подтверждается структурным родством этих соединений.

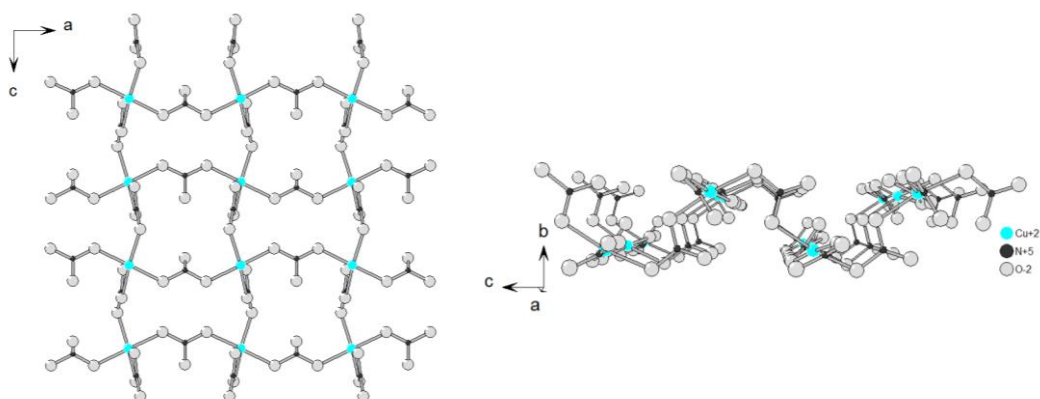


Рис.2.17 Строение слоя в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. проекция на плоскость $[010]$ (слева); проекция на плоскость $[100]$ (справа).

Слоистые гидроксонитраты переходных металлов состава $M_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Среди гидроксонитратов часто встречаются слоистые соединения, в которых протяженность обусловлена наличием мостиковых гидроксильных групп. Рассмотрим

строение гидроксонитрата меди состава $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Соединение имеет слоистую структуру, атомы меди занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Атомы меди Cu(1) находятся в октаэдрическом окружении. Они координированы четырьмя экваториальными OH^- группами и двумя аксиальными NO_3^- группами, расположенными в вершинах октаэдра. Атомы Cu(2) координированы пятью OH^- группами и одной NO_3^- группой. Атомы Cu(1) и Cu(2) образуют бесконечные цепи, параллельные кристаллографической оси b , в которых атомы меди соединены двумя различными способами: с помощью двух OH^- -групп или с помощью одной OH^- -группы и одного атома кислорода NO_3^- группы [56] (рис. 2.18).

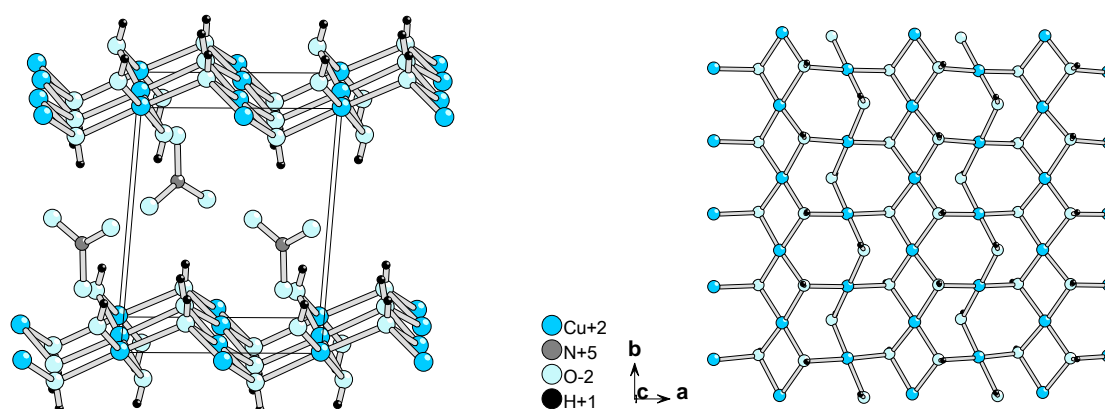


Рис.2.18 Строение слоистого гидроксонитрата меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, проекция слоя на плоскость $[001]$ (справа).

В работе [57] рассмотрен синтез и термическая устойчивость гидроксонитратов смешанного состава $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, $\text{Cu}_{1.34}\text{Co}_{0.66}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ и $\text{Zn}_{3.35}\text{Co}_{1.65}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, которые потенциально могут обладать интересными магнитными свойствами.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дигидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет слоистое строение: атомы никеля координированы четырьмя атомами кислорода четырех NO_3^- -групп и двумя атомами кислорода двух молекул H_2O . Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P 2_1/c$, [53]. Атомы никеля связаны в слое с четырьмя другими посредством мостиковых нитратных групп син-анти типа (рис. 2.19).

Аналогичным образом построены слои и в структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Различие между структурами состоит во взаимном расположении слоев.

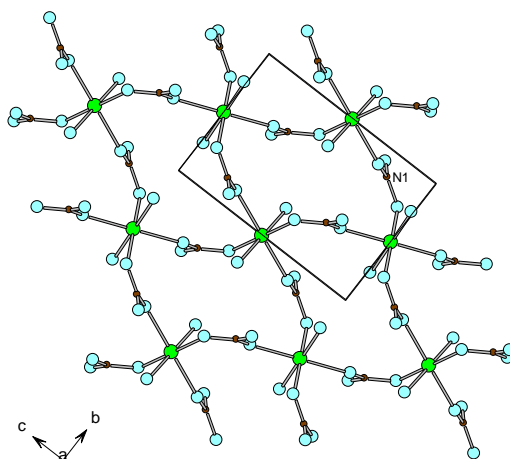


Рис.2.19 Строение слоя в дигидрате нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Оксонитраты редкоземельных элементов

Оксонитраты лантоноидного ряда с общей формулой LnONO_3 Ln = Pr, Nd и Sm-Yb [58] изоструктурны YONO_3 , и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пр.гр. $P4/nmm$. Структура слоистая, если рассматривать только короткие расстояния Ln-O то данную структуру можно описать как состоящую из флюоритоподобных слоев $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^+$ расположенных в плоскости [001], и NO_3^- -анионов, располагающихся между слоями (рис. 2.20). Учет удлиненных расстояний Ln-O с участием нитратных групп, показывает, что каждый атом металла координирует не только четыре μ_4 -O атома, но и 4 атома O четырех мостиковых нитратных групп (кристаллохимический тип нитратной группы – B^4) (КЧ(Ln) 8).

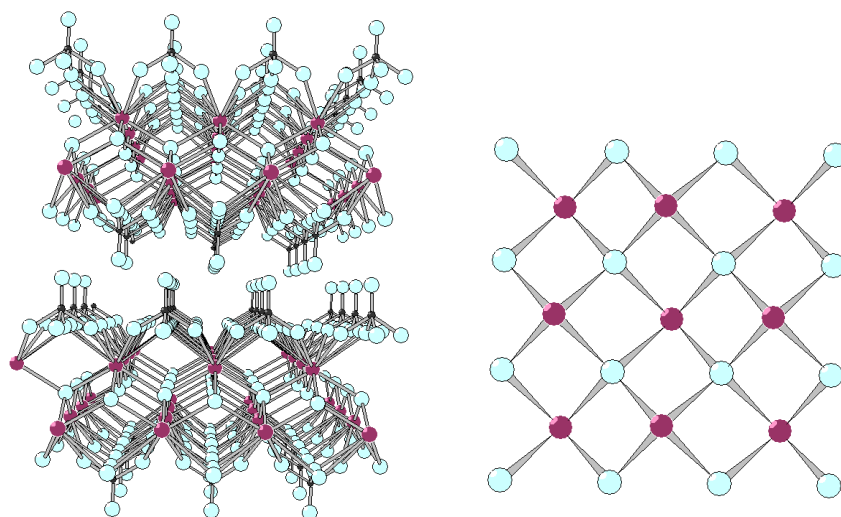


Рис.2.20 Строение слоистого оксонитрата празеодима PrONO_3 (слева); строение слоя Pr_2O_2^+ (справа).

2.5.2.4 Каркасные структуры

Несольватированные нитраты

В отличие от слоистой α -модификации, структура β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ является каркасной [37]. Структура β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ содержит атомы меди двух типов. Ближайшее анионное окружение каждого из них – квадрат $[\text{CuO}_4]$, атомы кислорода в котором принадлежат мостиковым нитратным группам, объединяющим квадраты $[\text{CuO}_4]$ в трехмерный каркас. По направлению оси b в структуре можно выделить бесконечные зигзагообразные цепи, состоящие из квадратов $[\text{Cu}(2)\text{O}_4]$, между собой цепи соединены в каркас через мостиковые NO_3 -группы и квадраты $[\text{Cu}(1)\text{O}_4]$ (рис. 2.21).

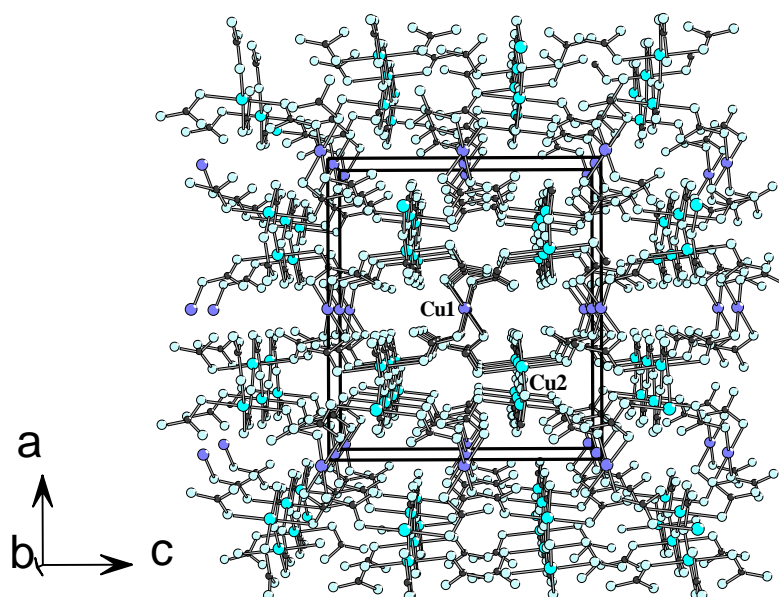


Рис.2.21 Проекция элементарной ячейки β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на плоскость ac .

Безводные нитраты никеля и кобальта

В ходе монокристалльного рентгеноструктурного анализа было установлено кристаллическое строение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [35]. Вещество характеризуется трехмерным каркасным строением. Атом никеля монодентатно координирует шесть мостиковых нитратных групп, образуя искаженный октаэдрический полиэдр $[\text{NiO}_6]$. Каждая NO_3^- группа располагается внутри треугольника из трех атомов никеля. Посредством шести NO_3^- групп центральный атом $\text{Ni}(\text{II})$ связан с двенадцатью другими, расположенными в вершинах кубооктаэдра, что соответствует размещению атомов никеля в кубической плотнейшей упаковке. Таким образом, структуру $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ можно описать, как состоящую из октаэдров $[\text{NiO}_6]$, соединенных мостиковыми нитратными группами, и упакованных по мотиву кубической плотнейшей упаковки, причем плоскости «плотноупакованных» слоев параллельны плоскости (ab) . Это несколько упрощенное рассмотрение не учитывает

наличия в структуре $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ двух кристаллографически независимых позиций атомов никеля – $\text{Ni}(1)$ и $\text{Ni}(2)$, находящихся в количественном соотношении $\text{Ni}(1):\text{Ni}(2)= 3:1$. В структуре можно выделить слои, в которых атомы $\text{Ni}(1)$ формируют решетку типа «кагоме», а атомы $\text{Ni}(2)$ занимают ее гексагональные пустоты.

Следует отметить, что большинство нитратов двухвалентных металлов имеют сходный мотив упаковки атомов металлов (кубическая ПШУ), при этом безводный нитрат никеля изоструктурен ранее изученному нитрату кобальта [12].

2.5.3 Некоторые перспективные нитратные комплексы с неизвестным строением

2.5.3.1 Нитратометаллаты нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$

Нитратоникелат нитрозония состава $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ получают взаимодействием безводного хлорида никеля (II) со смесью N_2O_4 с этилацетатом. В результате образуется бледно-зеленый порошок аддукта. Магнитный момент составляет 2.98 μB . Ионы Ni^{2+} находятся в октаэдрическом окружении (координационное число 6). Вещество обратимо разлагается на безводный нитрат и NO_2 при температуре 120 °C [5].

Для кристаллического нитратоникелата нитрозония отношение нитрата и N_2O_4 составляет 1:1. Аддукты другого состава, возможно, тоже существуют, но в кристаллическом состоянии они нестабильны, в то же время в растворах N_2O_4 возможно сосуществование анионов $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и катионов NO^+ . Согласно работе [2] в твердом состоянии такие комплексы получить не удастся, так как при образовании твердой фазы из раствора монодентатные нитратные группы становятся мостиковыми, а частицы NO^+ связывают освободившуюся NO_3^- группу в N_2O_4 , что приводит к образованию $(\text{NO})[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. В литературе упоминаются и другие нитратоникелаты нитрозония и нитрония. Так, в работе [59] говорится о синтезе $(\text{NO}_2)[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$. Вещество было получено взаимодействием безводного хлорида или дигидрата нитрата никеля (II) с избытком азотного ангидрида. Вывод о наличии катиона NO_2^+ , а также тетранитратоникелатного аниона был сделан на основании данных ИК-спектроскопии, необычно высокая степень окисления никеля (+3) подтверждалась данными магнитных измерений. Авторы также указывают на легкость разложения этого вещества с отщеплением азотного ангидрида. Однако, авторам работы [60] не удалось воспроизвести синтез $(\text{NO}_2)[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$. Используя несколько модифицированную методику [59], они получили нитратоникелат (II) нитрозония, состава $\text{NO}[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_5]$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{N}_2\text{O}_4$

(состав определен из данных количественного анализа, ИК-спектроскопии и термического разложения).

2.6 Магнитные свойства

Магнитная восприимчивость различных типов магнитных материалов различается видом температурной зависимости, а также своими абсолютными значениями (рис. 2.22.). Для многих парамагнитных веществ выполняется закон Кюри (особенно в области высоких температур), согласно которому магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре: $\chi = C/T$, где C — постоянная Кюри [61]. Закон Кюри введен из предположения, что каждый парамагнитный атом является независимым. В твердых телах во внешнем поле часто наблюдается взаимодействие между атомами [62]. Поэтому часто лучшее согласие с экспериментальными данными дает закон Кюри-Вейса:

$$\chi = C/(T+\theta) \quad (2.31)$$

где θ — константа Вейса.

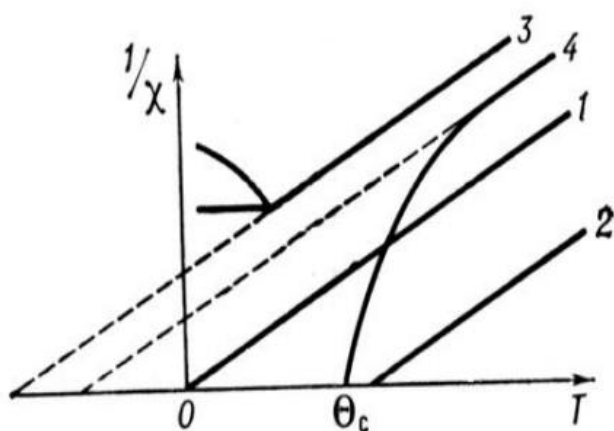


Рис.2.22 Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для: 1 — парамагнетиков; 2 — ферромагнетиков; 3 — антиферромагнетиков; 4 — ферримагнетиков.

2.6.2 Обменные взаимодействия [63], [62]

Если ионы i и j расположены на расстоянии r_{ij} друг от друга и обладают соответственно спинами \hat{S}_i и \hat{S}_j , энергию обменного взаимодействия \hat{H}_E можно записать в виде Гамильтониана:

$$\hat{H}_E = -\sum J(r_{ij}) \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.32)$$

где J_{ij} — так называемый параметр обменного взаимодействия.

Выражение (2.32) не учитывает анизотропию обменного взаимодействия, то есть зависимость величины взаимодействия от направления в материале. Кроме того, во многих твердых телах магнитные ионы расположены достаточно далеко друг от друга, в результате чего прямое обменное взаимодействие невозможно. В этом случае реализуется косвенный обмен, который осуществляется за счет посредников, которыми в металлах могут служить коллективизированные электроны (РККИ-взаимодействие), а в диэлектриках обмен может передаваться посредством располагающихся между магнитными ионами немагнитных лигандов (косвенное обменное взаимодействие). Частным случаем косвенного обмена также является взаимодействие Дзялошинского-Мории, при котором за счет спин-орбитальных эффектов связь между магнитными ионами является асимметричной, посредниками в таком взаимодействии могут являться коллективизированные электроны (DM_1), или лиганды (DM_2). Данный тип взаимодействия сопровождается спин-орбитальным взаимодействием в орбиталях аниона, положение аниона в молекуле нарушает симметрию и исключает операцию инверсии относительно точки, лежащей на середине расстояния между центрами катионов. Описанный механизм играет важную роль, например, в системах, называемых слабыми ферромагнетиками, в которых \hat{S}_i и \hat{S}_j образуют две антиферромагнитно связанные друг с другом подрешетки. Подрешетки эквивалентны, но их магнитные моменты не антипараллельны, вследствие чего появляется суммарная намагниченность [64]. С учетом анизотропии уравнение (2.32) принимает вид:

$$\hat{H} = -2\sum(J_{xy}(\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jx} + \hat{S}_{iy}\hat{S}_{jy}) + J_z\hat{S}_{iz}\hat{S}_{jz}) \quad (2.33)$$

Для описания реальных систем используются следующие теоретические модели:

1. модель Гейзенберга: $J_{xy} = J_z$;
2. модель Изинга: $J_{xy} = 0$;
3. модель XY: $J_z = 0$.

Модель Гейзенберга применима для описания изотропного обменного взаимодействия, которое возможно только при высокосимметричном расположении ионов. Известно довольно много систем, соответствующих этой модели. Поскольку анизотропия изолированного иона довольно мала, то наиболее вероятным источником гейзенберговских систем должны быть ионы с наполовину заполненной d- или f-орбиталью (Mn^{2+} , Gd^{3+} , Fe^{3+}). Еще один пример гейзенберговской системы – Cu(II), где в связи с тем, что $S = 1/2$ расщепление в нулевом поле отсутствует.

Случай модели Изинга соответствует сильной анизотропии и отрицательной величине расщепления в нулевом поле, а так как магнитный момент зависит от g-фактора, можно использовать анизотропию последнего как индикатор изинговской системы. При большом положительном расщеплении в нулевом поле получим XY-системы. В таблице 2.7. приведены сравнительные характеристики для представленных моделей взаимодействия.

Таблица 2.7. Сравнение теоретических моделей обменных взаимодействий для низкоразмерных систем.

Размерность спина	Константы обмена	Модель
$n = 3$ $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1)$	$J_x = J_y = J_z$ $J_x = J_y, J_z = 0$ $J_x = J_y = 0, J_z$	Модель Гейзенберга Модель XY Модель Z
$n = 2$ $S_x^2 + S_y^2 = S(S+1)$	$J_x = J_y$ $J_x = 0, J_y$	Планарная модель Планарная модель Изинга
$n = 1$ $S_z^2 = S(S+1)$	J_z	Модель Изинга

Знак и относительную величину косвенного обменного взаимодействия в зависимости от электронной конфигурации магнитного иона, симметрии кристаллического окружения и угла между направлениями от лиганда на магнитные ионы позволяют определить полуэмпирические правила Гуденафа-Канамори-Андерсена:

- 1) Если на соседних центрах перекрываются наполовину заполненные орбитали, то обмен оказывается антиферромагнитным и достаточно сильным.
- 2) Если перекрываются занятая и пустая орбитали, обмен является ферромагнитным и более слабым.
- 3) линейное взаимодействие «катион – анион – катион» между наполовину заполненными орбиталями является антиферромагнитным, тогда как такое же взаимодействие под углом 90° между наполовину заполненными орбиталями – ферромагнитным.

2.6.3 Низкоразмерные квантовые магнетики

Низкоразмерные квантовые магнетики в настоящее время являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. В таких системах спины атомов, обладающих магнитным моментом, взаимодействуют преимущественно вдоль

одного направления, тогда говорят о том, что система одномерна, или же в двух направлениях – двумерная система. В связи с пониженной размерностью и конкурирующими взаимодействиями спиновое упорядочение в таких системах происходит лишь при очень низких температурах или не происходит вообще. На рисунке 2.22. приведены примеры низкоразмерных спиновых систем.

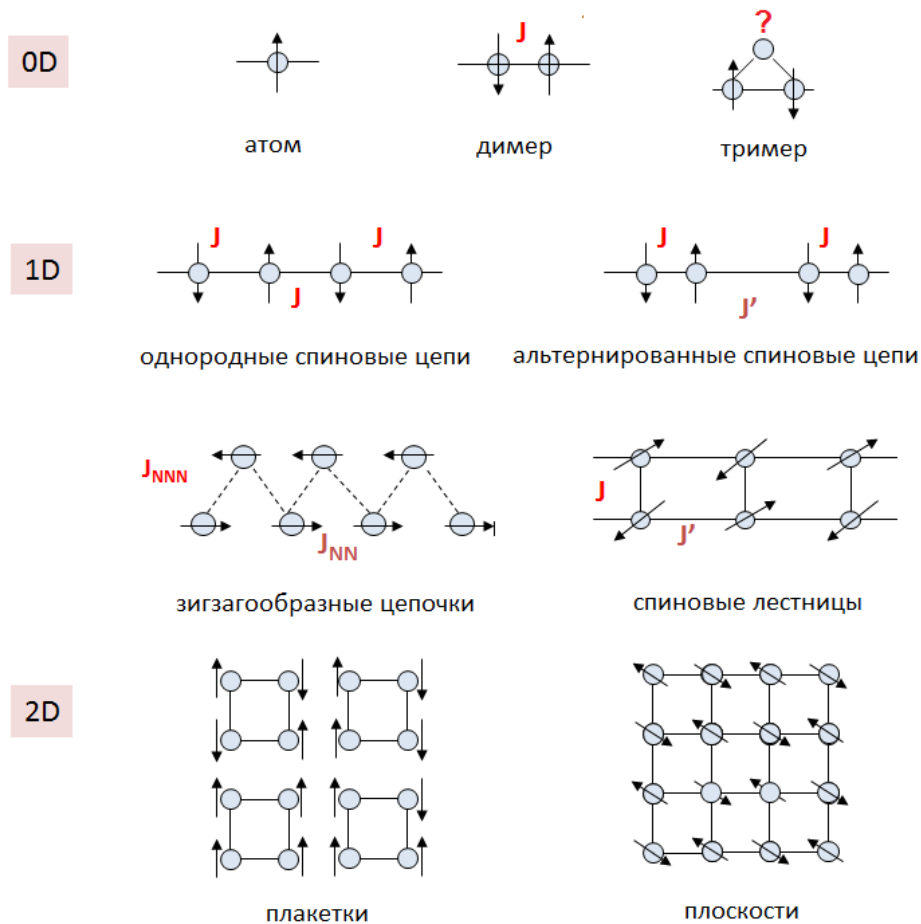


Рис.2.23 Примеры низкоразмерных спиновых систем.

При рассмотрении низкоразмерных магнетиков наряду с размерностью магнитной системы важно учитывать и тип взаимодействующих ионов: гейзенберговский, характеризующий изотропные ионы, в которых имеется три проекции спина на ось квантования, или изинговский, для сильно анизотропных ионов, учитывающий лишь одну проекцию на ось квантования.

В соответствии с теоремой Мермина-Вагнера, в случае одно- и двумерной решетки спинов S , описываемой изотропной моделью Гейзенберга, низкоразмерные магнетики достигают основного состояния, при котором наступает дальний магнитный порядок, лишь при температуре 0 K [65]. Этот результат вытекает из того, что дальний порядок в

цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием J , разрушается переворотом одного спина. При этом магнитная энергия увеличивается на $2J$, а энтропия увеличивается на $k\ln N$. Изменение свободной энергии при перевороте спина записывается как $\Delta F = 2J - kT\ln N$ и будет отрицательным при любой сколь угодно низкой температуре, за счет выбора достаточно большого числа звеньев в цепи N [66].

Разумеется, теорема Мермина-Вагнера не исключает магнитного упорядочения в реальных квазиодномерных и двумерных системах (в силу их конечности, а также анизотропии), где условия теоремы, как правило, не выполняются. В частности, магнитное упорядочение возникает в решетках, соответствующих двумерной модели Изинга.

2.6.4 Геометрическая фрустрация

Геометрическая фрустрация обменного взаимодействия – такое состояние, при котором пространственное расположение магнитных ионов в кристалле делает невозможным одновременное антипараллельное упорядочение всех взаимодействующих спинов. Такой эффект может привести к формированию неколлинеарной спиновой структуры, а в некоторых случаях полностью препятствует образованию дальнего порядка.

Фрустрированный магнетизм стал экстремально активной областью исследования после возрождения применения теории резонансных валентных связей (RVB), разработанной Андерсоном, в концепции высокотемпературных сверхпроводников. Данная теория описывает особое основное состояние вещества, в котором в отсутствие магнитного момента два соседних спина электронов образуют спиновый синглет $S=0$ за счет антиферромагнитного взаимодействия. В рамках этой теории Андерсоном в 1973 г было предположено существование особого типа основного состояния – спиновой жидкости [67], в которой квантовая система взаимодействующих спинов сохраняет разупорядоченное состояние вплоть до очень низких температур.

Это состояние количественно выражается через соотношение $f = |\theta_{CW}|/T_C$, называющееся фактором фрустрации, наиболее сильная фрустрация достигается при высоком значении f -фактора. Как правило, значение $f > 5-10$ указывает на сильное подавление упорядочения, для таких значений f в температурном диапазоне $T_N < T < |\theta_{CW}|$ может наблюдаться состояние спиновой жидкости.

Наиболее показательной экспериментальной характеристикой магнитных систем с геометрической фрустрацией является температурная зависимость магнитной

восприимчивости (удобно рассматривать в координатах $\chi^{-1}(T)$, когда функция принимает линейную форму) (см. рис. 2.24).

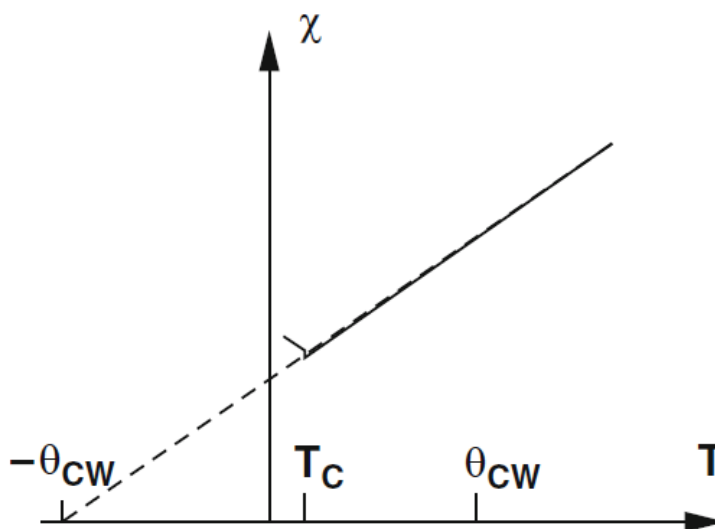


Рис.2.24 Характерное поведение антиферромагнетиков, претерпевающих геометрическую фрустрацию.

Простейший пример геометрической фрустрации – треугольник (рис. 2.23): магнитные моменты, находящиеся в вершинах правильных треугольников, не могут образовывать обычную коллинеарную структуру. Минимум классической обменной энергии достигается при условии, что соседние спины ориентированы под углом 120° друг к другу. Эксперименты в этой области начались на примере соединения $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [68]. Среди известных неорганических нитратов треугольное трехядерное строение имеет только оксонитрат иридия состава $\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_{10}$ [46].

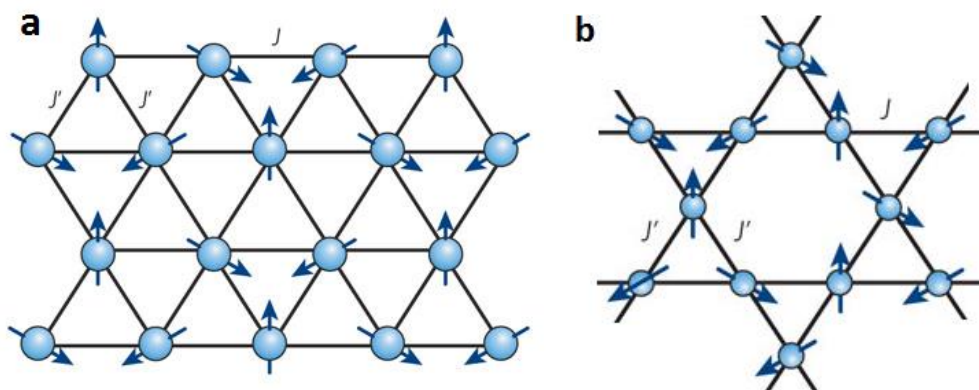


Рис.2.25 Примеры фрустрированных систем: а) треугольная решетка; б) сетка типа «кагоме». [67]

Более сложный пример геометрической фрустрации — треугольные решетки (рис. 2.25. а), или сетки типа «кагоме» (рис. 2.25. б).

Одной из моделей фрустрации является теоретическая модель, введенная Нерсесяном и Цвеликом, имеющая также название модель «флаг Конфедерации». Согласно этой модели рассматривается система слабосвязанных цепей, в которой величина обменного взаимодействия в цепях намного превышает величины обменных взаимодействий между цепями. Кроме того, величина обменного взаимодействия между цепями по рангу (J') должна ровно в два раза превосходить величину обменного взаимодействия по диагонали (J_2): $J'=2J_2$ (см. рис. 2.26.). Такая система вплоть до $T = 0$ К будет находиться в состоянии спиновой жидкости [69].

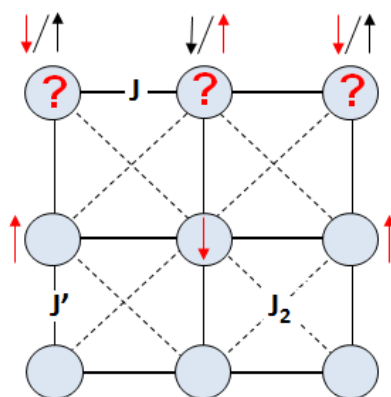


Рис.2.26 Схематическое изображение системы взаимодействующих спинов, отвечающих модели «Флаг конфедераций».

Помимо структурных (геометрических) причин фрустрированного состояния выделяют состояние конкурирующих магнитных взаимодействий. Так, фрустрированные системы можно разделить на два класса: системы с геометрической фрустрацией или спиновые жидкости, а также так называемые спиновые стекла, в которых наряду со структурными факторами разупорядочения присутствуют конкурирующие взаимодействия. Фрустрация спиновых стекол, как правило, зависит от связывания магнитных ионов. Так, в спиновом стекле нет упорядоченной решетки, и взаимодействие практически случайно, неэквивалентные спиновые пары имеют различные энергии связывания. Основное отличие состояния спинового стекла от систем с геометрической фрустрацией заключается в наличии дополнительного фактора разупорядочения. При

этом для спинового стекла характерно «замороженное» состояние разупорядочения, тогда как в случае спиновой жидкости должны наблюдаться флуктуации спиновой плотности даже при температуре $T = 0\text{K}$.

2.6.4.2 Классические примеры низкоразмерных магнетиков.

Спиновые димеры

Спиновые димеры – простейший случай низкоразмерных магнитных систем. Наиболее простым случаем является модель изолированных димеров. Для изолированного антиферромагнитного димера со спином $1/2$ в энергетическом спектре магнитных возбуждений существует щель (Δ), разделяющая состояния со спинами 0 и 1.

Гамильтониан для случая изолированного димера для модели Гейзенберга запишется как:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.34)$$

А для системы димеров:

$$\hat{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.35)$$

В случае такой магнитной системы величина обменного магнитного взаимодействия между ионами $2J$ и величина щели Δ в спектре магнитных возбуждений совпадают.

Аналитическое выражение для магнитной восприимчивости системы изолированных димеров запишется как [70]:

$$\chi = \frac{2g^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left(3 + \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right)} \quad (2.36)$$

Где $\Delta = -2J$, тогда константа Вейса запишется как $\theta = J/2k$.

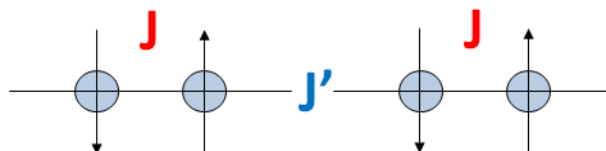


Рис.2.27 Схематическое изображение системы спиновых димеров. J соответствует внутридимерному взаимодействию J' отвечает суммарному обменному взаимодействию в соседних димерах.

Как правило, в кристаллической решётке присутствуют химические связи между отдельно взятыми димерами. Эти связи могут приводить к появлению обменных взаимодействий между димерами, что усложняет картину основного состояния вещества. На рисунке 2.7. приведено схематическое изображение системы взаимодействующих димеров. Для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости применяется формула, модифицированная в теории среднего поля [70]:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\left[3 + \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + \frac{J'}{k_B T} \right]} \quad (2.37)$$

где J соответствует внутридимерному обмену, а J' отвечает суммарному обменному магнитному взаимодействию с n магнитными центрами в соседних димерах $J' = \sum n_i J_i'$.

График магнитной восприимчивости характеризуется пологим максимумом (температура которого определяется условием $\partial\chi/\partial T = 0$) и составляет $T \approx 0.625 J/k_B$. В области высоких температур график восприимчивости совпадает с законом Кюри-Вейса, а при низких температурах экспоненциально стремится к 0.

В качестве примера модели изолированных димеров можно привести теллурид меди CuTe_2O_5 [71], [72], а модель взаимодействующих димеров реализуется в ванадате цезия CsV_2O_5 [73].

Спиновые цепи.

Для одномерных систем Гамильтониан обменного взаимодействия можно записать в виде [63]:

$$\hat{H} = -2J \sum (\hat{S}_{i-1} \cdot \hat{S}_i + \alpha \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}) \quad (2.38)$$

В случае, когда параметр альтернированности $\alpha = 1$, магнитная цепочка является однородной, такая модель линейной системы носит название стандартной. Случай однородной антиферромагнитной спиновой цепи для спина $S = 1/2$ характеризуется отсутствием щели в спектре магнитных возбуждений $\Delta = 0$.

При $\alpha < 1$ получим модель альтернированной магнитной цепи, так, для гейзенберговской альтернированной цепи константа взаимодействия спина с его ближайшим соседом будет равна $-2J$, тогда как со следующим более удаленным соседом равна $-2\alpha J$, где $J > 0$ обозначает антиферромагнитный обмен между ближайшими соседями. Если $\alpha = 0$, то модель описывает димер, в котором имеются только парные

взаимодействия. Для альтернированной спиновой цепи, как и в случае модели димеров, в спектре магнитных возбуждений наблюдается щель $\Delta \neq 0$.



Рис.2.28 Схематическое изображение однородной спиновой цепи (слева) и альтернированной спиновой цепи (справа); J – внутривузловое обменное взаимодействие, J' – междимерное обменное взаимодействие $J' = \alpha J$ (где α – параметр альтернирования).

На рисунке 2.29 приведены зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости для цепочек с полуцелочисленным спином с различными степенями альтернирования.

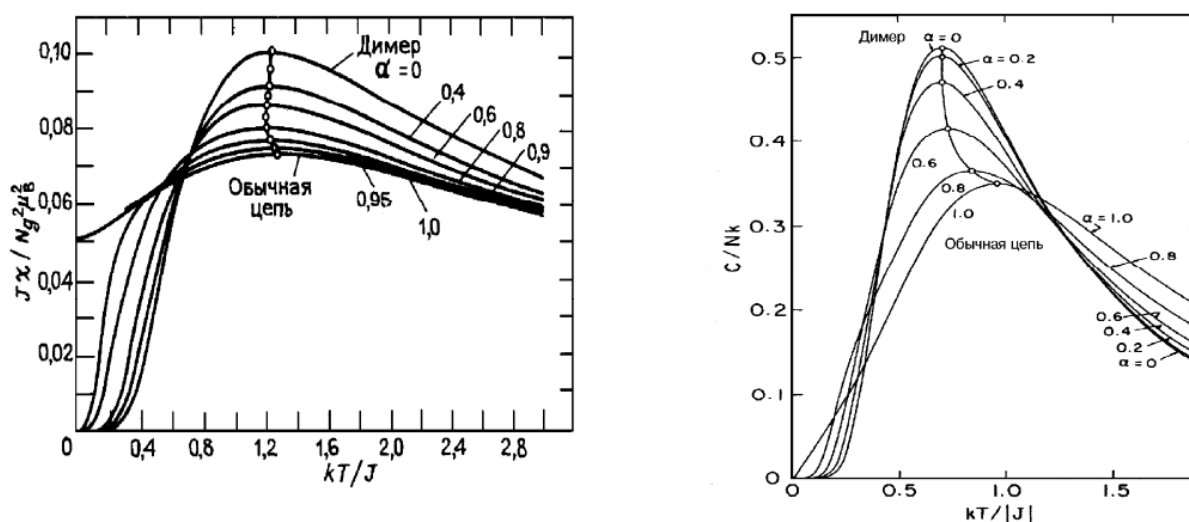


Рис.2.29 Вид зависимостей магнитной восприимчивости (слева) и теплоемкости (справа) для цепочек $S = \frac{1}{2}$ с различными степенями альтернирования [63].

В изолированных **альтернированных цепочках**, вдоль которых чередуются разные по величине параметры обменного взаимодействия (J и αJ), также формируется спиновая щель. При $\alpha \rightarrow 0$, такую цепочку можно представить в виде набора невзаимодействующих димеров.

Квазиодномерные магнитные системы:

В качестве модели квазиодномерного антиферромагнитного соединения обычно рассматривается набор невзаимодействующих спиновых цепочек с гейзенберговским взаимодействием ближайших спинов цепочки

2.6.4.3 Спиновые лестницы

Спиновые лестницы – квазиодномерные системы, в которых можно выделить несколько магнитоупорядоченных спиновых цепей взаимодействующих между собой. Их магнитные свойства определяются наличием обменных взаимодействий как вдоль направляющих, так и вдоль перекладин – рангов [66]. Схематическое изображение простейшей модели спиновой лестницы (с двумя ножками) изображено на рисунке 2.30.

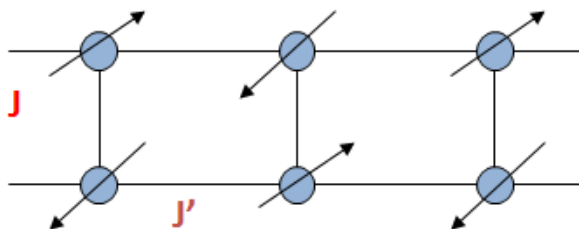


Рис.2.30 Схематическое изображение модели спиновой лестницы с двумя ножками.

В таких системах устанавливается два типа обменного взаимодействия в цепи J' и по рангу J . Гамильтониан для такой системы запишется следующим образом:

$$\hat{H} = -J' \sum_{\langle i,j \rangle chain} \hat{S}_1 \hat{S}_2 + J \sum_{\langle i,j \rangle rungs} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (2.39)$$

В случае если $x = J'/J \ll 1$ такая система описывается в модели димеров. Как и в случаях спиновых димеров и модели альтернированной цепи в системах спиновых лестниц присутствует щель Δ в спектре магнитных возбуждений.

Классическим примером спиновой лестницы является прирофосфат ванадила $(VO)_2P_2O_7$ кристаллическое строение и вид зависимости магнитной восприимчивости представлены на рисунке 2.31 [74].

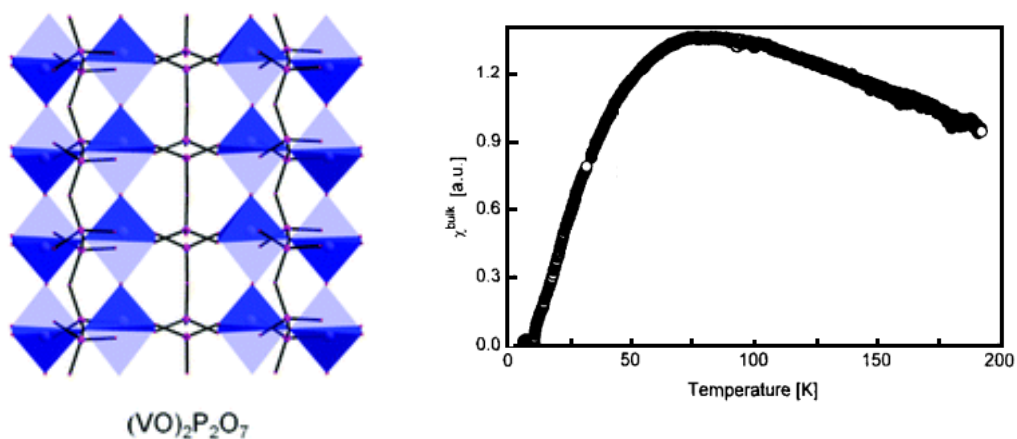


Рис.2.31 Кристаллическое строение пирофосфата ванадила (слева); температурная зависимость магнитной восприимчивости (справа).

Наиболее значимыми среди неорганических соединений с магнитной структурой спиновой лестницы являются купраты. В этих соединениях, взаимодействие передается за счет мостиковый атомов кислорода октаэдрического окружения меди Cu^{2+} . Из-за сильного перекрывания $2p$ -орбиталей кислорода и $3d$ -орбиталей меди, типичные константы обмена велики с $J \approx 100$ мэВ. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и его производные относятся к наиболее изученным неорганическим материалам со структурой спиновой лестницы. SrCu_2O_3 – спиновая лестница с двумя ножками [75], $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ – спиновая лестница с тремя ножками [74], а $\text{SrCuO}_2 - S = \frac{1}{2}$ - трехмерный антиферромагнетик при $T < 5$ К.

Интересным примером спиновой лестницы является открытый в 2007 году $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ [76]. В данном соединении обменное взаимодействие между атомами меди передается за счет двух атомов брома $\text{Cu} - \text{Br} - \text{Br} - \text{Cu}$, за счет чего величины обменных интегралов низкие: в цепи – $J_1 = 1.42$ meV, между цепями, по рангу – $J_2 = 0.82$ meV

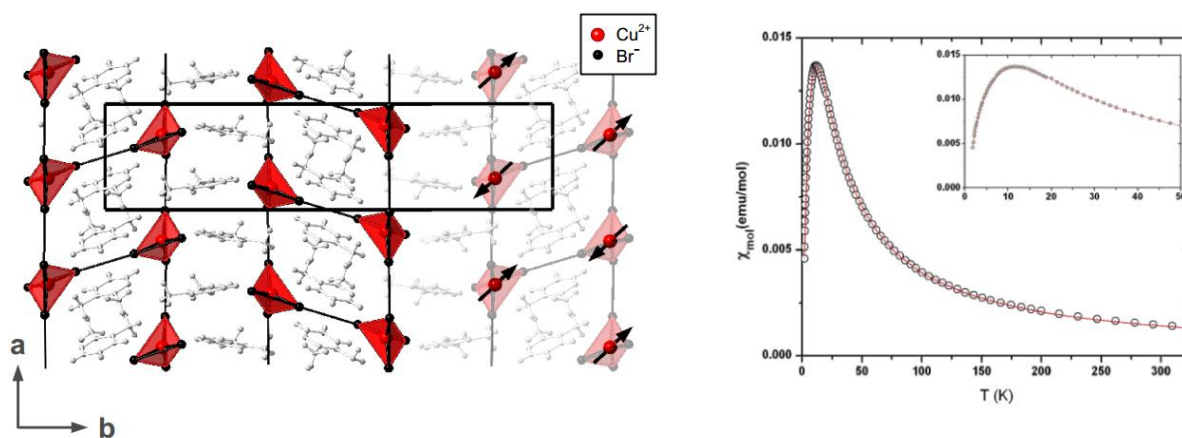


Рис.2.32 Кристаллическое строение $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (слева); температурная зависимость магнитной восприимчивости (справа).

Спин-Пайерсовский переход

При пайерсовском переходе возникают статические смещения ионов с волновым вектором $Q = 2k_F$, в результате чего происходит расщепление зоны проводимости, и энергия электронов, заполняющих нижнюю зону, уменьшается в одномерной системе на величину $\sim \Delta^2 \ln(W/\Delta)$, где Δ — щель спектра электронов, W — ширина этой зоны проводимости; проигрыш упругой энергии из-за деформации решетки пропорционален Δ^2 , что и обуславливает выгодность смещения с $Q = 2k_F$ при нулевой температуре.

Смещение ионов влечет за собой перераспределение электронной плотности вдоль цепочки, в результате чего возникает волна зарядовой плотности, что обуславливает необычные свойства квазиодномерных систем.

Магнитным аналогом пайерсовской неустойчивости является так называемый спин-пайерсовский переход однородной антиферромагнитной цепочки спинов в альтернированное состояние, и является фазовым переходом второго рода [77].

CuGeO_3 – первый представитель квазиодномерного магнетика среди неорганических соединений, в котором показано наличие спин-пайерсовского перехода для снятия фрустрированного состояния (рис. 2.33).

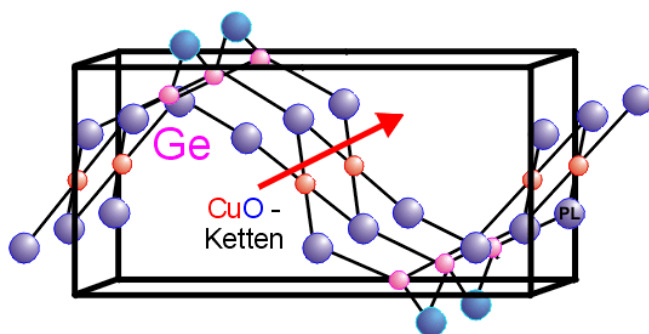


Рис.2.33 Кристаллическая структура CuGeO_3

Механизмом формирования немагнитного (синглетного) основного состояния в CuGeO_3 является магнитоупругое взаимодействие в изначально нестабильной цепочке спинов $S = 1/2$. Для CuGeO_3 на температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается резкое падение значения χ в районе 14К, что соответствует СП переходу [78], а для образца состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ с частичным замещением атомов меди на немагнитный аналог, показано, что с ростом x температура СП перехода линейно уменьшается, и СП состояние полностью пропадает при $x = 0.03$, а в диапазоне $x = 0.02 - 0.08$, соединение претерпевает переход в состояние, подобное спиновому стеклу [78].

2.6.4.4 Треугольные решетки

Треугольная сетка в слоистом $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Гидроксогалогениды меди состава $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) имеют слоистое строение, атомы металла связаны между собой посредством тридентатных мостиковых атомов кислорода $\mu_3\text{-O}$ и галогенид ионов в гофрированные слои, слои связаны за счет водородных связей. В слое наблюдается АФМ упорядочение, между слоями – слабое ферромагнитное (за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория).

В работе [79] были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости для ряда $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), показано, что температура перехода в антиферромагнитное упорядоченное состояние T_N в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ увеличивается от 7.2 К для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ до 14 К для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$ (рис. 2.34).

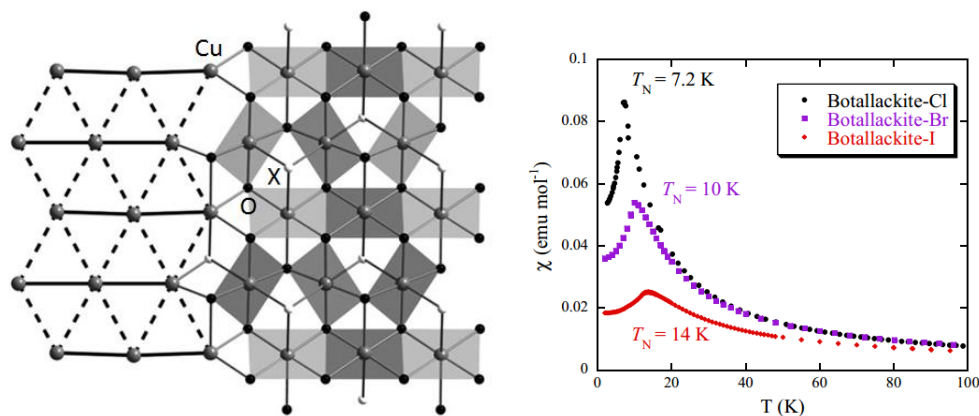


Рис.2.34 Мотив треугольной сетки в кристаллической структуре слоистого $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (слева) и температурная зависимость магнитной восприимчивости серии гидроксогалогенидов меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (справа).

Похожее слоистое строение имеют гидроксогоалогениды меди состава $\text{Cu}(\text{OH})\text{X}$. Однако $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ описывается в модели решетки Шастри-Сазерленда (впервые предложенной в 1999 году на для описания магнитного поведения $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [80] (рис. 2.35), такая модель связанных димеров является одним из самых простых примеров геометрической фрустрации для двумерных систем.

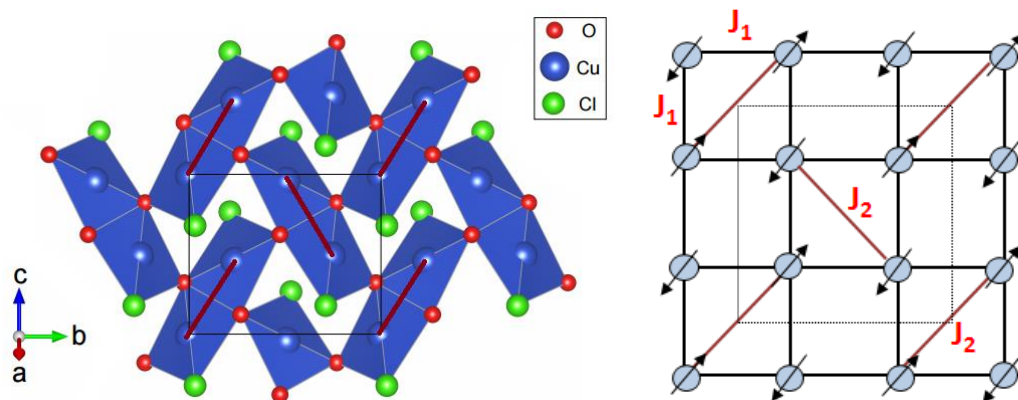


Рис.2.35 Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (слева) (красными линиями нанесена линии обменных взаимодействий внутри димеров); схематическое изображение решетки Шастри-Сазерленда (справа)

Внутри слоя соединенные по ребру квадраты CuO_3Cl образуют димеры, которые соединены между собой через углы квадратов. В двумерном магнитном слое реализуется модель обменных магнитных взаимодействий типа Шастри-Сазерленда. Соседние слои связаны между собой водородными связями, поэтому основное спиновое состояние зависит не только от J_1/J_2 , но и от величины обмена J' между слоями, который приводит систему к антиферромагнитно упорядоченному состоянию, температура перехода $T_N = 11\text{K}$ [81].

Интересно, что для изоструктурного гидроксофторида меди $\text{Cu}(\text{OH})\text{F}$ магнитное поведение существенно отличается. Показано, что соединение претерпевает переход в состояние спинового стекла при температуре около 10K [82].

Решетка КагOME

2.6.4.5 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ - первый пример спиновой жидкости

Кристаллическое строение представлено на рисунке 2.36.

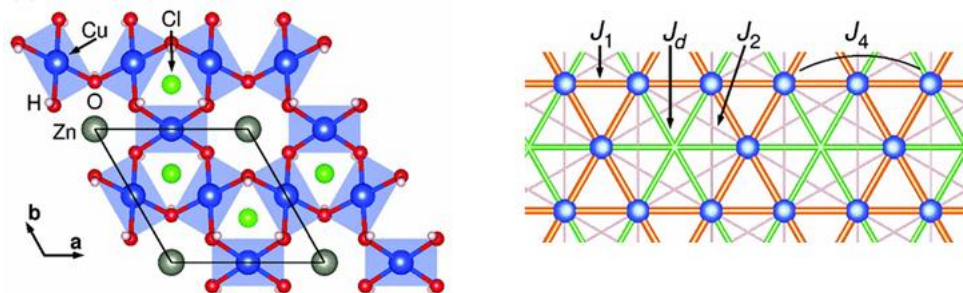


Рис.2.36 Кристаллическое строение $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (слева) Схема обменных взаимодействий в треугольной решетке (справа)

В случае $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ наблюдается ферромагнитное упорядочение ниже $T_C=4.5$ К.

С ростом содержания Zn ферромагнитный переход подавляется, тогда как температура Вейсса полученная из зависимости $\chi(T)$ отрицательна и растет по абсолютной величине.

В $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ не наблюдается формирование дальнего магнитного порядка и $\Theta = -314$ К [83].

2.6.5 Магнитные свойства нитратных комплексов меди (II) и никеля (II) с протяженной структурой

На нескольких примерах рассмотрим, какие магнитные свойства могут проявлять протяженные нитратные комплексы двухвалентных меди и никеля различной размерности.

2.6.5.1 Комплексы с цепочечной структурой

NO[Cu(NO₃)₃]

Магнитные свойства нитратокупрата нитрозония NO[Cu(NO₃)₃] впервые были изучены в 1975 году [84], однако в последующем воспроизвести представленную в [84] зависимость магнитной восприимчивости от температуры не удалось. Топология магнитного взаимодействия спинов меди в NO[Cu(NO₃)₃] предполагает, что это может быть первый пример реализации модели Нерсесяна-Цвелика [69], согласно которой основным состоянием системы является состояние резонирующих валентных связей или кристаллвалентных связей (см. раздел 2.6.4). В работе [85] показано, что измерения термодинамических и магнитно-резонансных свойств (рис. 2.37) демонстрируют поведение, присущее низкоразмерным системам с $S = 1/2$, и не предоставляют доказательств формирования дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 1.8 К.

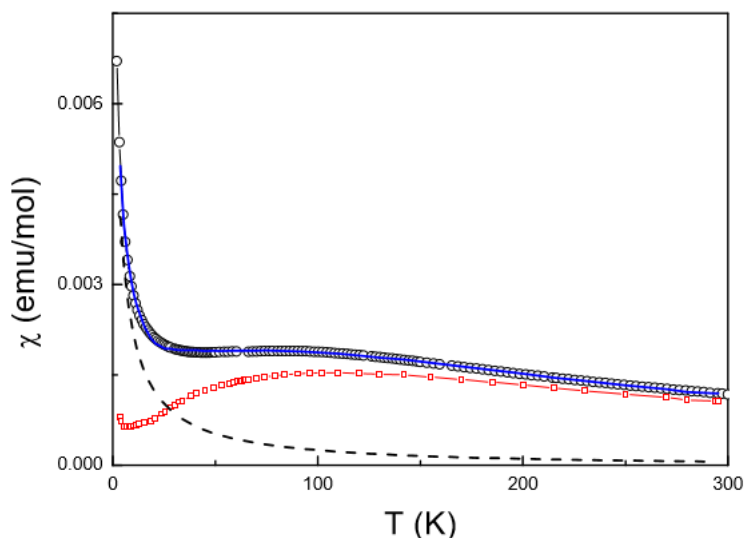


Рис.2.37 Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в магнитном поле $B = 0,1$ Тл (\circ) и приведенная магнитная восприимчивость из данных ЭПР (\square) нитратокупрата нитрозония (NO)[Cu(NO₃)₃]. Пунктиром приведен Кюри-Вейссовский вклад, а линией синего цвета сумма Кюри-Вейссовского вклада и приведенной восприимчивости из данных ЭПР [85].

Из имеющихся данных можно было предполагать, что данное соединение действительно является примером реализации модели «флага конфедерации», однако в работе [86] данное предположение было подвергнуто критике: на основании теоретических расчетов с использованием метода DFT (теории функционала плотности) было показано, что в системе устанавливается обмен с $J \cong 200$ К в направлении оси b (т.е. передается по цепи через мостиковые NO_3 – группы), а в слое устанавливается намного меньший по величине обмен $J \cong 2$ К, причем фрустрации в этом направлении не наблюдается.

В связи с этим стоит задача получения крупных монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ для экспериментального определения величины обменных интегралов по различным направлениям методом неупругого рассеяния нейтронов. Существующие синтетические методики не позволяют выращивать монокристаллы подходящих размеров.

Тригидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

В тригидрате нитрата меди находящиеся в квадратном окружении ионы Cu образуют альтернированные изолированные $S = 1/2$ цепочки, основным состоянием которых является спиновый синглет. Изучение этого соединения сыграло ведущую роль в становлении области низкоразмерного магнетизма. Экспериментально формирование синглетного основного состояния в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ проявляется в характерных немонотонных температурных зависимостях намагниченности M и теплоемкости C с широкими максимумами при температурах, определяемых масштабом обменного взаимодействия в цепочках [87]. Под воздействием внешнего магнитного поля синглетное состояние в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ разрушается. В области пересечения основного ($S = 0$) и возбужденного триплетного состояния ($S = 1$) в первом критическом поле H_{C1} происходит упорядочение перпендикулярной магнитному полю спиновой компоненты намагниченности. В интервале магнитных полей $H_{C1} - H_{C2}$ реализуется скошенное антиферромагнитное состояние, а при H_{C2} система претерпевает спин-флип-переход (состояние в котором под воздействием внешнего магнитного поля все магнитные моменты скачкообразно разворачиваются вдоль поля). Формирование дальнего магнитного порядка при разрушении синглетного основного состояния внешним магнитным полем интерпретируется в настоящее время как бозе-эйнштейновская конденсация магнонов [88]. Интересно отметить, что суперобменное взаимодействие в этой структуре осуществляется за счет водородных связей $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ между копланарными квадратами $[\text{CuO}_4]$, которые принадлежат соседним цепям, в то время как вдоль цепей,

образованных мостиковыми нитратными группами, магнитное взаимодействие отсутствует (кристаллическое строение описано в разделе 2.5.2.1).

Моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В кристаллической структуре моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.16.) квадраты $[\text{CuO}_4]$ связаны между собой NO_3 -группами, образуя однородные с магнитной точки зрения $S = 1/2$ зигзагообразные цепочки, которые связываются в слои через длинные Cu-O связи. Вдоль оси a магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи [47].

Это соединение упорядочивается антиферромагнитным образом при $T_N = 3.6$ К, при низких температурах оно испытывает спин-флоп-превращение (состояние в котором магнитные моменты скачкообразно разворачиваются перпендикулярно приложенному внешнему магнитному полю) при $H_{c1} \sim 0.06$ Тл, а при $H_{c2} \sim 1.1$ Тл - спин-флип-переход. При $T_{SR} = 2.7$ К в намагниченности $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается дополнительная аномалия, обязанная, по-видимому, спин-переориентационному фазовому переходу. В отсутствие прямых исследований магнитной структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью рассеяния нейтронов можно лишь предположить, что магнитные моменты ионов Cu^{2+} ориентированы в плоскости bc , будучи ферромагнитно связанными между собой. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны, по-видимому, антиферромагнитным взаимодействием. Спин-флоп и спин-флип превращения, тем самым, описывают эволюцию антиферромагнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подрешетки которой принадлежат различным слоям [89]. В этой модели спин - переориентационный переход обязан спонтанному изменению направления вектора намагниченности в магнитоактивном слое [90].

2.6.5.2 Комплексы с ленточной структурой

$\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$

В рамках работы [91] были получены предварительные результаты изучения магнитного поведения нитратоникеллата рубидия с лестничным строением. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренная в режимах охлаждения в поле и без поля, $H = 0.1$ Т, демонстрирует широкий максимум при $T_M \sim 11$ К. При понижении температуры, $T < T_M$, зависимость $\chi(T)$ демонстрирует излом при $T_N \sim 4$ К и резко уменьшается практически до нуля. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. Так было показано, что

нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 4$ К. Косвенными методами было показано, что для описания данного поведения больше подходит модель спиновых димеров.

Кроме того в рамках работы [27], был синтезирован цепочечный комплекс состава $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{HNO}_3$, в котором строение цепей аналогично строению направляющих ленты в $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ (строение таких цепей описано в разделе 2.5.2.1.) Данное соединение демонстрирует свойства парамагнетика, магнитного обмена в цепи не наблюдается.

Для более детального изучения данного соединения необходимо подобрать условия синтеза для получения однофазного образца, пригодного для проведения высокоточных магнитных измерений.

2.6.5.3 Комплексы со слоистой структурой

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Магнитные свойства слоистого гидроксонитрата меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (кристаллическое строение описано в разделе 2.5.2.3) изучались в целом ряде работ [92], [93]. При высоких температурах соединение представляет собой парамагнетик, кривая $\chi(T)$ имеет вид зависимости Кюри-Вейсса. В работе [93] показано, что соединение проявляет свойства низкоразмерного магнетика. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается λ -максимум при температуре 7 К, что свидетельствует об антиферромагнитном характере упорядочения. Эффективный момент ионов Cu^{2+} составляет 1.75 μ_B .

CdCu₃(OH)₆(NO₃)₂·0.5H₂O

Соединение обладает слоистой структурой, протяженность обусловлена наличием мостиковых OH-групп. Структурный мотив слоя представляет собой сетку типа кагоме (см. рис. 2.38) и не проявляет никаких признаков магнитного упорядочения в низком температурном диапазоне, вплоть до $T = 5$ К, несмотря на высокое значение температуры Кюри-Вейсса $\theta = -114 \pm 27$ К, что дает параметр спиновой фрустрации $f = 22.8$. [94]

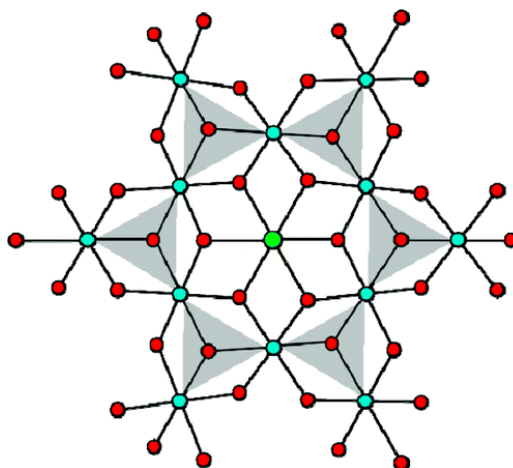


Рис.2.38 Кристаллическое строение слоистого смешаного гидроксонитрата состава $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Слоистый Ni(NO₃)₂·2H₂O

В гидратированных нитратах никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [63] и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [95] обнаружены расщепление в нулевом поле, анизотропия магнитной восприимчивости, ближний и дальний магнитный порядок взаимодействий, а также метамагнетизм [96].

Дигидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет слоистое строение (см. раздел 2.5.2.3.). Данное соединение спонтанно упорядочивается при температуре 4.1 К. Константа Вейса положительна $\theta = 2.5$ К, следовательно, основной тип взаимодействия ферромагнитный. По-видимому, в слое наблюдается ферромагнитное взаимодействие, а взаимодействие между слоями — слабое антиферромагнитное. А из сочетания сильной анизотропии одиночного иона с магнитной анизотропией следует, что $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должен быть метамагнетиком [96] (вещество, обладающее в слабых магнитных полях свойствами антиферромагнетиков, а в полях напряженностью выше 5 – 10 кЭ — свойствами ферромагнетиков [64]). Данные выводы авторы сделали на основе измерения магнитной восприимчивости и теоретического моделирования. Таким образом, упорядоченное состояние в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть описано двухподрешеточной моделью. Спины

двух различных магнитных подрешеток ориентированы антипараллельно относительно слабым антиферромагнитным обменным взаимодействием. Спины, принадлежащие одной магнитной подрешетке, ориентированы параллельно более сильному ферромагнитному обменному взаимодействию. Магнитные решетки, вероятнее всего, представляют собой слои, ориентированные параллельно плоскости bc .

Каркасный безводный нитрат никеля $Ni(NO_3)_2$.

В рамках работы [91] были получены предварительные результаты изучения магнитного поведения безводного нитрата никеля $Ni(NO_3)_2$. Показано что при низких температурах данное соединение представляет собой трехмерный ферромагнетик, что является весьма редким явлением для подобных систем.

Кроме того, существующий метод синтеза кристаллизацией в условиях вакуумированного эксикатора над фосфорным ангидридом не позволяет получать образцы достаточного объема и чистоты. Поэтому в данной работе стоит задача отработки синтетической методики получения образцов безводного нитрата никеля высокого качества, а так же дальнейшее исследование физических свойств.

2.7 Некоторые методы исследования магнитных свойств

Идеальный магнитный порядок может существовать только при температуре $T = 0\text{K}$, но даже тогда существуют квантовые флуктуации. При температуре отличной от нуля кроме этого присутствуют тепловые колебания молекул (фононы). В магнитоупорядоченных системах аналогичные коллективные колебания намагниченности называют спиновыми волнами (магнонами). Существование спиновых волн в ферромагнетиках предсказано Ф. Блохом в 1930. Они существуют в ферромагнетике при любой температуре больше температуры Кюри [97].

Понижение намагниченности с ростом температуры обусловлено нарушением магнитного порядка за счет теплового движения атомов. При низких температурах это нарушение можно представить в виде совокупного элементарного возбуждения магнонов, число которых растет пропорционально $T^{3/2}$. Спиновые волны, как всякая волна в кристалле, характеризуются законом дисперсии - зависимостью частоты ω от квазиволнового вектора k . Энергия E и квазиимпульс p магнона определяются следующими формулами: $E = \hbar\omega$, $p = \hbar k$. Теоретическое рассмотрение позволяет вычислить энергию магнонов при любом k :

$$\omega_i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}) = \omega_i(\mathbf{k}) \quad (2.40)$$

где \mathbf{b} – произвольный вектор обратной решетки.

В магнитоупорядоченных средах главную роль во взаимодействии между магнитными моментами атомов играет обменное взаимодействие, изотропное относительно однородного поворота магнитных моментов атомов. Магнитный порядок появляется в результате спонтанного нарушения симметрии обменного взаимодействия. Во внешнем магнитном поле H_0 образец намагничивается, возникает неравный нулю суммарный магнитный момент M , ориентированный по направлению поля.

В простейшем случае чисто обменного одноподрешеточного ферромагнетика магнитный момент магнона равен магнитному моменту атома и направлен против равновесной намагниченности. Увеличение числа магнонов приводит к уменьшению величины спонтанной намагниченности магнетика. В многоподрешеточных магнетиках рост числа магнонов уменьшает намагниченность подрешеток. В магнитных металлах (Cu, Co, Ni и др.), где за магнитные свойства ответственны d-электроны, в формировании спектра спиновых волн принимают участие нелокализованные электроны проводимости. Магноны являются бозонами, при конечной температуре $T \neq 0$ их число N_M пропорционально объему V и растет с ростом T :

$$\text{- для ферромагнетиков: } N_M \sim V/v_0 (T/T_C)^{3/2} \quad (2.41)$$

$$\text{- для антиферромагнетиков: } N_M \sim V/v_0 (T/T_N)^3 \quad (2.42)$$

В двумерных и одномерных системах, описываемых моделью Гейзенберга, спиновые волны нельзя трактовать как малое колебание, т.к. даже при $T = T_c$ магнитное упорядочение не наступает (в согласии с теоремой Мермина - Вагнера). В подобных магнетиках при $T - T_c$ возникают бесщелевые возбуждения – спиновые волны у которых скорость (если $\omega \sim k$) или эффективная масса (если $\omega \sim k^2$) служит основной характеристикой, отличающей низкотемпературную фазу ($T < T_c$) от высокотемпературной ($T > T_c$). В работе [98] наглядно представлены схематические изображения спиновых волн и вид спектра нейтронного рассеяния для моделей спиновых цепей Изинга и Гейзенберга (см. рис. 2.39).

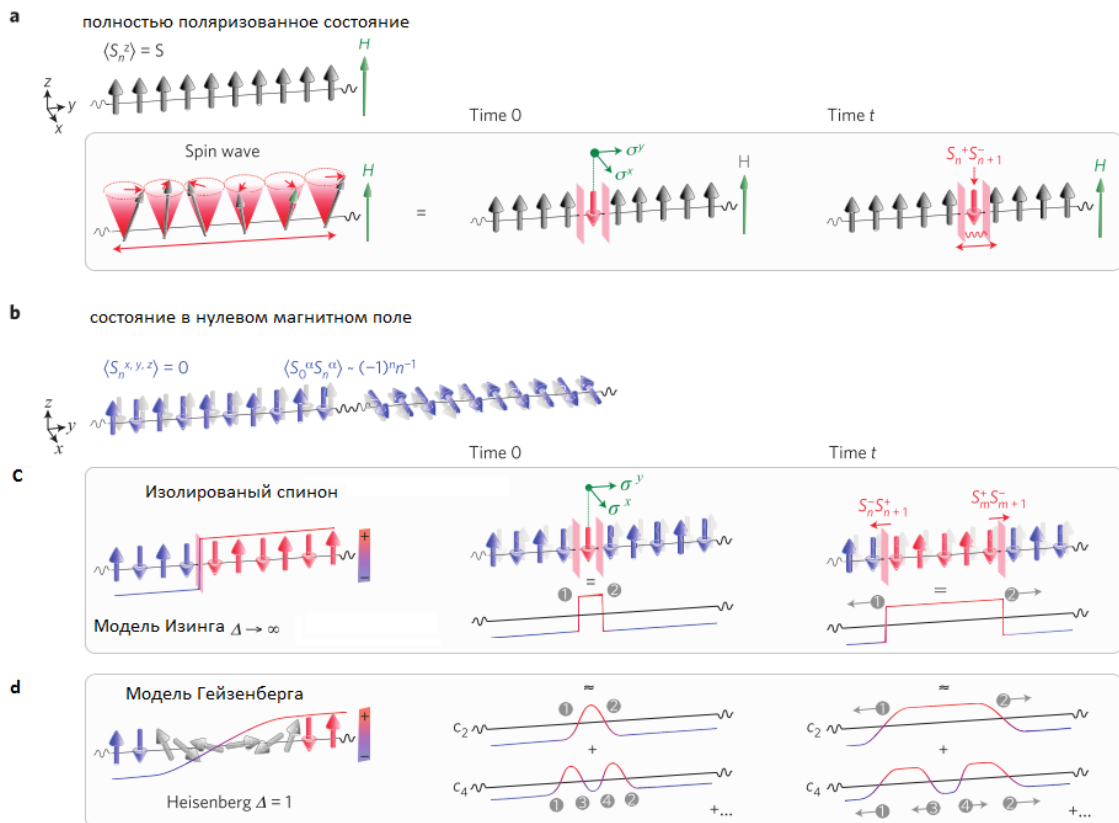


Рис.2.39 Схематическое изображение магнитных возбуждений для цепи спин $1/2$. а. Спиновые волны в полностью поляризованном состоянии; б. Спиновые волны в нулевом магнитном поле: модель Изинга (с), модель Гейзенберга (d) [98].

2.7.2 Нейтронные исследования.

Неупругое рассеяние нейтронов является наиболее информативным методом, позволяющим определить закон дисперсии спиновых волн и оценить время жизни всех типов магнонов.

Неупругое магнитное рассеяние связано с рассеянием нейтронов на флуктуациях спиновой плотности, т.е. с коллективными возбуждениями спиновой системы. Это - спиновые волны (магноны) в магнитоупорядоченных средах, флуктуации намагниченности вблизи магнитных фазовых переходов, возбуждения индивидуальных спинов (парамагнитное рассеяние) или полных моментов f -электронов при переходах между уровнями, обусловленными взаимодействием с внутрискристаллическим электрическим полем.

Неупругое рассеяние нейтронов для кристаллического образца позволяет оценить тип и характер обменного взаимодействия в заданных направлениях в кристалле.

Наиболее полно изучены одномагнонное рассеяние при низких температурах в ферро- и антиферромагнетиках и рассеяние вблизи магнитных фазовых переходов. Одномагнонное рассеяние, как и однофононное, позволяет определить частоту $\omega(q)$ и затухание $\Gamma(q)$ магнона, величины магнитных моментов магнитных подрешеток. Рассеяние при температуре $T > T_c$ дает возможность исследовать поведение критической моды флуктуации спиновой плотности, "замораживание" которой определяет тип магнитного дальнего порядка при $T < T_c$ [99].

Экспериментальные зависимости для Гейзенберговского антиферромагнетика $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ представлены на рисунке 2.40.

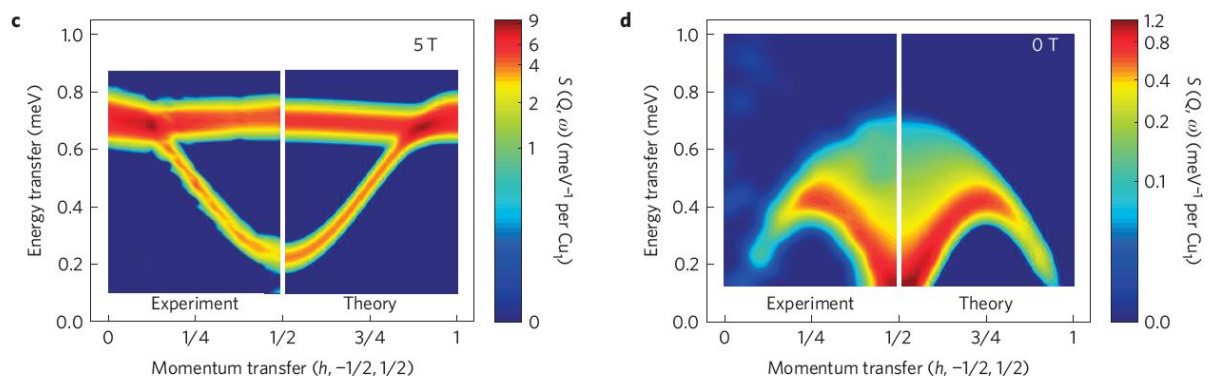
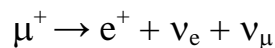


Рис.2.40 Результаты эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ [98].

2.7.3 Мюонная спектроскопия

Мюонный метод исследования вещества основан на взаимодействии почка поляризованных мюонов с электронами материала, эволюция и время жизни мюона зависит от локального окружения в материале, таким образом метод позволяет исследовать тонкую электронную и магнитную структуру вещества. Методика чрезвычайно чувствительна к слабым магнитным моментам, а время жизни мюона позволяет исследовать как статические, так и динамические процессы в магнитных материалах, помимо объемного упорядочения данным методом можно исследовать низкоразмерные магнетики и состояния спиновой жидкости. В случае исследования крупнокристаллических образцов метод позволяет точно установить характер обменного взаимодействия, и температуры перехода в упорядоченное состояние.

Мюон – нестабильная частица, распад которой определяется слабым взаимодействием, поэтому время жизни относительно велико и составляет $\tau \approx 2,2 \cdot 10^{-6}$ с. Схема распада мюона:



Здесь e^+ – позитрон, ν_e – электронное нейтрино и $\bar{\nu}_\mu$ – мюонное антинейтрино.

Направление испускания анизотропно с соотношением S_μ . При распаде μ^+ позитроны вылетают преимущественно в направлении спина мюона и диаграмма направленности имеет вид, показанный на рисунке 2.40.

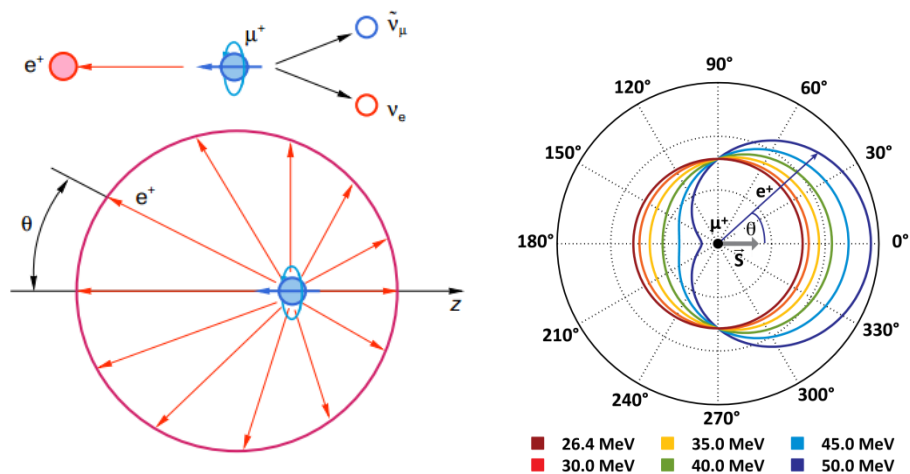


Рис.2.41 Схема и диаграмма направленности распада μ^+ (слева) пространственное распределение испускаемого позитрона по энергиям.

Вероятность попадания позитрона в сектор $\Delta\theta$ определяется соотношением:

$$W(\theta)\Delta\theta = 1/2(1 + 1/3\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot \Delta\theta \quad (2.43)$$

Следовательно, пучок мюонов поляризован, и вектор поляризации \mathbf{P} пропорционален среднему значению вектора спина мюона $\mathbf{P} = 2\langle s \rangle$ (для одной частицы). Для ансамбля распадающихся мюонов с учетом поляризации вероятность попадания протона в сектор $\Delta\theta$ (распределение частиц):

$$\frac{\Delta N(\theta)}{N} = 1/2(1 + 1/3|\mathbf{P}|\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot \Delta\theta \quad (2.44)$$

Величина и направление поляризации спина мюона определяется взаимодействием магнитного момента мюона с магнитным полем образца, и меняется во времени. В магнитном поле мюон прецессирует вокруг вектора \mathbf{B} с ларморовой частотой $\omega = \gamma B_{\text{loc}}$ (где γ - гиромагнитное соотношение мюона $851.6 \text{ Mrad}\cdot\text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, B_{loc} – локальное магнитное поле в месте нахождения мюона).

Существует три техники выполнения эксперимента: в нулевом поле (ZF), в поперечном поле (TF) и продольном поле (LF). Дальний магнитный порядок достаточно просто идентифицировать в ZF мюонном эксперименте в нулевых полях.

2.8 Заключение

Проведенный литературный обзор показывает, что нитратные комплексы переходных металлов с протяженными структурами демонстрируют разнообразие кристаллического строения и представляют интерес как перспективные объекты физики низких температур, поскольку в таких системах могут реализоваться основные состояния с необычной спиновой архитектурой, включая низкоразмерные и фрустрированные магнитные системы.

Несмотря на перспективность нитратных комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с протяженной структурой с точки зрения проявляемых магнитных и других физических свойств, многие из таких соединений вплоть до настоящего времени остаются неизученными. К таким соединениям относятся несольватированные нитраты меди и никеля, нитратометаллаты нитрозония и некоторые нитратометаллаты щелочных металлов. Так, например, в литературе приводится ряд противоречивых сведений о существовании нитратоникелатов нитрозония и нитрония различного состава, при этом лишь одно из таких соединений недавно было выделено в виде монокристаллов и структурно охарактеризовано.

Недостаточная изученность многих нитратных комплексов, прежде всего, связана с недостаточной разработанностью синтетических приемов, позволяющих получать однофазные крупнокристаллические образцы для проведения прецизионных физических измерений. Кроме того, работу с такими соединениями существенно затрудняет их высокая гигроскопичность.

Так, например, наиболее известные методы синтеза нитратометаллатов нитрозония и нитрония требуют применения оксидов азота N_2O_4 и N_2O_5 , а также органических растворителей, от которых в дальнейшем требуется тщательная очистка. Учитывая то, что такие растворители, как правило, могут конкурировать с нитратной группой и выступать в качестве лигандов, получение чистых образцов требует значительных усилий.

Наиболее перспективным методом получения однофазных нитратных комплексов представляется синтез из азотнокислых растворов, содержащих оксиды азота N_2O_5 и N_2O_4 . Преимущества таких систем - отсутствие посторонних примесей и возможность регулировать растворимость продукта за счет варьирования соотношения компонентов смеси. Один из вариантов использования такого подхода - синтез из азотнокислых растворов в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Действительно, в такой системе за счет постепенной дегидратации азотной кислоты генерируются оксиды азота, и создается

раствор оксидов азота в азотной кислоте. Однако синтез в эксикаторе требует достаточно большого времени и не позволяет в широких пределах варьировать состав смеси HNO_3 - N_2O_5 - N_2O_4 и, тем самым, ограничивает возможность синтеза ряда соединений.

Так же перспективным методом получения нитратометаллатов нитрозония может являться взаимодействие металлов с жидким N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей. Такой метод позволит избежать использования больших количеств N_2O_4 , необходимость использования HNO_3 , тем самым обеспечить отсутствие воды в системе, а также позволяют существенно упростить условия проведения синтезов

Для достижения поставленной цели, а именно, установления взаимосвязи между строением нитратных комплексов с протяженной структурой и проявляемыми ими магнитными свойствами, необходимо получить протяженные нитратные комплексы различных составов и строения, наиболее перспективными с этой точки зрения оказываются нитратометаллатные комплексы нитрозония и безводные несольватированные нитраты. В работе 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.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные вещества и методы исследования

Таблица 3.1. Реактивы использованные в данной работе.

наименование	Чистота, производитель	примечание
KNO_3	х.ч. Sigma Aldrich	предварительно прокаливали при $T=140\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления влаги
LiNO_3	ч.д.а.	предварительно прокаливали при $T=140\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления влаги
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	
HNO_3	63%	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		Использовали для получения N_2O_4 . Образующийся оксид свинца заново переводили в нитрат растворением в HNO_3 с последующим упариванием.
PbO		
Cu (порошок)	х.ч. Sigma Aldrich	Предварительно отмывали от оксидной пленки соляной кислотой
Co (порошок)	ч.д.а.	
Ni (порошок)	ч.д.а.	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	
Gd_2O_3	х.ч.	
H_2SO_4	98% (х.ч.)	
P_2O_5	х.ч.	
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	
$\text{BMIm}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$		предоставлены лабораторией экологической химии
$\text{BMIm}(\text{CF}_3\text{COO})$		
$\text{BMIm}(\text{BF}_4)$		

3.1.1 Подготовка образцов

Полученные образцы отбирали в «сухом» боксе в атмосфере азота, а в ряде случаев использовали аргоновый бокс, так как все полученные вещества гигроскопичны и быстро разлагаются на воздухе. Для длительного хранения отобранные образцы помещали в стеклянные капилляры, заполненные сухим азотом или аргоном, и запаивали. Для измерения магнитной восприимчивости навеску образца помещали в стеклянный капилляр, фиксировали вазелиновым маслом или парафином и запаивали под аргоном или азотом. Для измерения удельной теплоемкости из мелкокристаллических образцов непосредственно в аргоновом боксе прессовали таблетки диаметром 4-6 мм и доставляли к месту монтажа в запаянной стеклянной ампуле. Монтаж проводили на воздухе, по возможности сокращая время экспонирования.

3.1.2 Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Набор дифракционных отражений получали при температурах 100 и 298 К на дифрактометрах STADI-VARI Pilatus – 100K (Центр коллективного пользования, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва) и IPDS (Stoe), (Берлин, университет имени Гумбольдта) с использованием монокроматического излучения Мо-К α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуры были решены в пакете программ SHELX [100].

Для предотвращения контакта с влагой воздуха кристаллы помещали на предметное стекло в каплю сухого вазелинового масла, и проводили отбор монокристаллов под микроскопом. Качество монокристаллов контролировали с помощью поляризационного микроскопа. Отобранные кристаллы вносили в тонкостенные стеклянные капилляры и запаивали. Съемка монокристалла $\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ была выполнена к.х.н. Д.В. Альбовым. Решение структуры выполнено с.н.с. к.х.н. М.А. Захаровым. Съемка монокристаллов и решение структур $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}[\text{BF}_4]$ и $\text{VIm}_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ проведено д.х.н. С.И. Трояновым. Съемка и решение структур $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выполнены с.н.с. к.х.н. М.А. А.В. Тафеенко.

3.1.3 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы поликристаллических образцов получали на приборе ДРОНЗ-М с использованием излучения Cu-K α_1 ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) а также ДРОН4-М с использованием излучения Co-K α_1 ($\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$). Для приготовления образцов небольшое количество кристаллов растирали в агатовой ступке и помещали на кварцевый держатель, герметично покрывая полистирольной пленкой. Обработка экспериментальных данных

осуществлялась с помощью пакета программ WinXPOW фирмы STOE [101]. Идентификация фаз проводилась с использованием банка данных ICDD [102]. Наличие некоторых фаз с известными кристаллографическими данными устанавливали путем индентирования полученных рентгенограмм, а также их сопоставления с рентгенограммами, рассчитанными теоретически (для этой цели использовали программу DIAMOND-3 [103]).

3.1.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Измерения методом КР спектроскопии проводили на приборе RenishawInVia Raman спектрометре с 514 нм (Ar, 20 мВт) лазером. Мощность лазера варьировали с помощью ND фильтров (нейтральных фильтров) в интервале 0.00005-100%. Образцы исследовались в геометрии обратного рассеяния с использованием конфокального микроскопа Leica DMLM при комнатной температуре на воздухе. Для съемки использовался длиннофокусный объектив с увеличением 50х. Детектирование проводили с использованием CCD-камеры (576 × 384 пикселей). Так как образцы сильно гигроскопичны, они предварительно герметично запечатывались в специальные камеры размерами 2×5×1 см с оптически прозрачными стенками (в перчаточном боксе в атмосфере азота), которые затем устанавливали под объективы микроскопа.

3.1.5 ТГА и ДТА

Термический анализ проводили на приборе “Derivatograph Q-1500 D” (МОН, Венгрия).

3.1.6 Измерение магнитной восприимчивости

Температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости образцов исследовались на СКВИД - магнитометре фирмы “Quantum Design” (Magnetic Property Measurement System MPMS XL 5). Установка снабжена насосом, который позволяет понижать температуру до 1.8 К, при откачке паров гелия-4. Измерения возможно проводить в температурном интервале 1.8 – 350 К, стабильность температуры составляет ~ 0.5 %.

Образцы для проведения измерений готовили в сухой камере в атмосфере аргона. Изучение Т-зависимости магнитной восприимчивости проводили непосредственно в стеклянных капиллярах или специальных держателях, которые заполняли веществом (5-7 мг) непосредственно в камере и запаивали в стеклянные ампулы для транспортировки к

месту измерения. Измерения выполнены д.ф.-м.н Волковой О.С. на кафедре низких температур, физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

3.1.7 Измерения теплоемкости

Температурные зависимости теплоемкости образцов измерялись на установке “Quantum Design”, PPMS P640 в диапазоне температур 0.5 К до 25 К при различных магнитных полях. Измерения выполнены д.ф.-м.н Волковой О.С. на кафедре низких температур, физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

3.1.8 Спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов

Данные исследования проводились для экспериментального установления значений обменных интегралов J по различным направлениям для образца нитратокупрата нитрозония $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

Спектры неупругого рассеяния нейтронов исследовались на времяпролетном спектрометре MERLIN, на нейтронном источнике в Оксфордшире ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory (Великобритания). Измерения проводили при температуре 5.5 К, энергия и частота излучения 56.1 мэВ и 200 Гц соответственно.

Образец представлял собой два монокристалла общей массой 216 мг, которые покрывали защитным покрытием СУТОР, для предотвращения контакта с влагой воздуха, и соосно закрепляли на горизонтальной пластине. Измерения и последующую обработку данных выполнял сотрудник Helmholtz-Zentrum, Dr. Ch. Balz, (Берлин, Германия).

3.1.9 Мюонная спектроскопия

Спектры рассеяния мюонов для образца $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ исследовались на мюонной фабрике, на LTF-спектрометре, в Институте Пауля Шеррера (PSI) в Швейцарии (Swiss Muon Source at the Paul Scherrer Institute). Образец представлял собой пять монокристаллов общей массой 133 мг.

3.1.10 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Спектры электронного парамагнитного резонанса регистрировались на спектрометре X-band фирмы “Адани” CMS 8400 ($f = 9.5 \text{ GHz}$, $B \leq 0.7 \text{ T}$) оборудованным низкотемпературной приставкой. Исследование проводилось на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ. им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. доц. Зверевой Е.А. g -фактор был рассчитан с использованием эталона ВДРА (Свободные радикалы 1,3-бис-Дифенилен-2-фенилаллил введенные в полиэтилен) [104].

Образцы для съемки подготавливали в сухой камере в атмосфере азота, образец перетирали в агатовой ступке, порошок запаивали в тонкостенный стеклянный капилляр, для предотвращения пересыпания образца во время измерения, порошок фиксировали в капилляре с помощью парафина.

3.1.11 Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS)

Рентгеновская спектроскопия поглощения XANES проводилась для определения спинового состояния атомов металла в нитратных комплексах. Эксперименты были проведены на линии H-SGM в Национальном исследовательском центре синхротронного излучения, Тайвань, (рентгеновские спектры регистрировались в сверхвысоком вакууме при давлении 10^{-10} мбар).

3.2 Синтез

3.2.1 Получение безводной азотной кислоты

Безводную азотную кислоту получали многократно по отработанной методике взаимодействием нитрата калия с серной кислотой [18].



Обычно выход кислоты составляет 75-90%. Надежный способ контроля за чистотой продукта – температура кипения отгоняемой кислоты (около 83 °С). При отклонении показаний термометра от этой температуры, отгонку прекращают. Чтобы добиться хорошего выхода, важно правильно рассчитать количество фосфорного ангидрида, добавляемого к серной кислоте для ее полного обезвоживания. При недостатке P_2O_5 в реакционной массе остается вода, что приводит к повышению температуры кипения (T кипения азеотропной смеси = 120 °С) и снижению выхода безводной азотной кислоты. При избытке P_2O_5 часть азотной кислоты разлагается с образованием оксидов азота, что может даже понизить температуру отгоняемой смеси кислоты за счет присутствия окислов, и также приводит к снижению выхода.

Для получения безводной азотной кислоты брали 100 г прокаленного нитрата калия и 100 мл 98% раствора серной кислоты. Для полного обезвоживания серной кислоты к ней предварительно при перемешивании добавили 7 г P_2O_5 .

В одном из типичных опытов масса полученной азотной кислоты оказалась равна 54.50 г, что соответствует выходу продукта реакции 89.7%.

3.2.2 Получение оксида азота (IV)

Жидкий N_2O_4 получали термическим разложением нитрата свинца с последующим охлаждением и конденсацией выделяющегося NO_2 [18]:



Перед проведением синтеза нитрат свинца(II) перетирали и нагревали при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов для удаления следов влаги. Реактор с $Pb(NO_3)_2$ нагревали при температуре $300 - 350\text{ }^\circ\text{C}$. Газообразный NO_2 охлаждали в прямом холодильнике и конденсировали в приемнике, охлаждаемом парами жидкого азота. Образующийся одновременно с оксидом азота(IV) кислород предохраняет NO_2 от частичной диссоциации до NO . При дальнейшей конденсации N_2O_4 кислород остается в виде газа и покидает колбу с конденсатом через колонку с P_2O_5 .

В одном из типичных опытов для получения N_2O_4 брали 391.4 г $Pb(NO_3)_2$, выход реакции составил около 55% (40 мл N_2O_4 массой 59.71 г). Полученную коричневую жидкость порционно запаивали в стеклянные ампулы для дальнейшего использования.

Следует отметить, что разложение $Pb(NO_3)_2$ – сложный многостадийный процесс, протекающий через стадии образования $Pb_3O_2(NO_3)_2$ (при $290-350\text{ }^\circ\text{C}$), $Pb_6O_5(NO_3)_2$ (при $365\text{ }^\circ\text{C}$), Pb_2O_3 и Pb_3O_4 ($370 - 390\text{ }^\circ\text{C}$) [51]. Учитывая высокие температуры последних стадий и белый цвет продукта разложения нитрата свинца (тогда как оксиды свинца, начинающие образовываться при $365\text{ }^\circ\text{C}$, окрашены), можно сделать вывод, что разложение в нашем опыте протекает до стадии образования $Pb_3O_2(NO_3)_2$.

3.2.3 Получение оксида азота (V)

Также как и синтезы HNO_3 и N_2O_4 , получение оксида азота (V) проводили многократно взаимодействием фосфорного ангидрида с безводной азотной кислотой. Процесс описывается уравнением:



Прибор для получения N_2O_5 показан на рисунке 3.1. Необходимо соблюдать порядок смешения реагентов: к безводной азотной кислоте, охлаждаемой в бане со льдом, постепенно при непрерывном перемешивании присыпали P_2O_5 , тем самым предотвращая локальный перегрев смеси. После присыпания фосфорного ангидрида охлаждение снимали, при этом из реакционной смеси начинает выделяться газообразный азотный ангидрид и поступать в охлаждаемый жидким азотом реактор. Реакцию проводили при постепенном повышении температуры до $40\text{ }^\circ\text{C}$. Следует избегать перегрева реакционной

смеси, так как это может привести к разложению N_2O_5 . (Для получения 12 г. N_2O_5 брали 24 г HNO_3 и 25 г P_2O_5 , выход реакции составлял 60%; для текущих экспериментов обычно получали 2 - 5 г N_2O_5 , выход азотного ангидрида варьировался от 40 до 60 %).

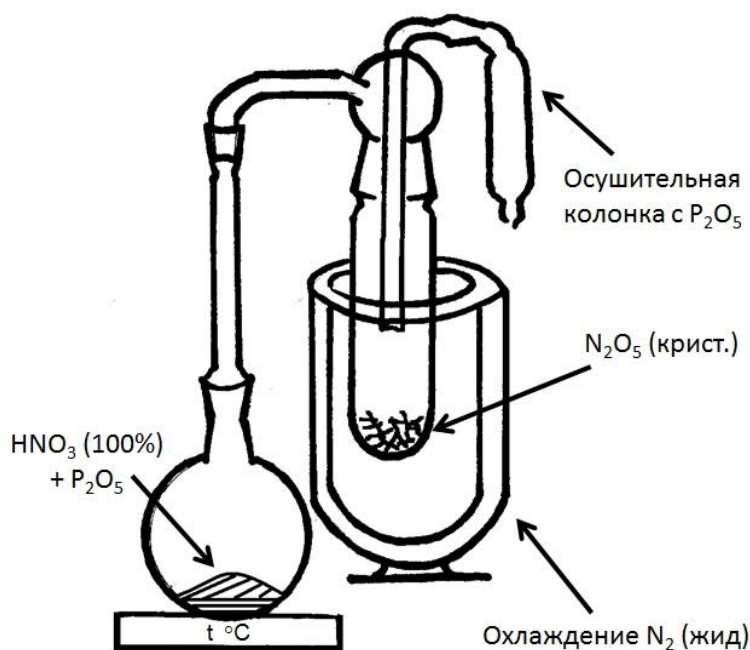


Рис.3.1 Прибор для получения сухого кристаллического N_2O_5 .

В ходе синтеза N_2O_5 конденсируется в приемнике-реакторе, охлаждаемом жидким азотом, в виде белой рыхлой массы, напоминающей снег. Во время проведения синтеза выход из прибора на атмосферу герметично закрывали, при этом, вследствие охлаждения приемника жидким азотом, давление в приборе понижалось ниже атмосферного, что способствовало повышению скорости сублимации N_2O_5 .

Обычная продолжительность опыта по получению азотного ангидрида составляла 2 часа. По окончании синтеза охлаждаемый тарированный реактор с полученным азотным ангидридом отделяли от прибора, закрывали тарированной крышкой и быстро взвешивали для определения массы полученного N_2O_5 , после чего реактор герметично закрывали, оставляя выход на атмосферу через колонку с P_2O_5 .

Так как N_2O_5 быстро разлагается, то свежеполученный азотный ангидрид сразу использовали в дальнейших синтезах (для получения нитратометаллатных комплексов нитрозония). Для этого по известной массе полученного N_2O_5 рассчитывали необходимые количества остальных реагентов и последовательно вносили их в этот же реактор при охлаждении и перемешивании. Как правило, сначала добавляли необходимое количество азотной кислоты, затем охлажденный N_2O_4 и в конце – металлсодержащий реагент (металлическую медь или частично обезвоженный гидрат нитрата никеля/кобальта).

3.2.4 Синтез нитратометаллатов нитрозония

3.2.4.1 Синтез из раствора нитратов в смеси азотной кислоты с оксидами азота(IV) и (V) в запаянной ампуле

Данный метод был разработан в ходе выполнения работы и был использован для получения нитратометаллатов нитрозония: монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$, а также ранее неизвестных полиморфных модификаций $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$. К свежеприготовленному азотному ангидриду ($m = 2 - 4 \text{ г}$) при охлаждении и перемешивании добавляли рассчитанные количества HNO_3 и N_2O_4 . К полученной смеси добавляли порошок металла, оксид металла, или частично обезвоженный гидратированный нитрат, мольное отношение реагентов варьировали в широких пределах с учетом растворимости конечного продукта. Растворение металла, оксида или гидрата нитрата проводили при перемешивании на магнитной мешалке и охлаждении на ледяной бане. После окончания этого процесса реакционную смесь из реактора переносили в ампулу, запаивали и помещали для кристаллизации в сосуд Дьюара с горячей водой. Как правило, кристаллизация происходила при охлаждении горячего раствора от 80 до 20 °С в течение 3-5 сут., в ряде случаев кристаллизацию продолжали при постепенном охлаждении до 0 °С в холодильнике. Далее ампулу вскрывали, раствор декантировали и проводили окончательное осушение кристаллического образца в эксикаторе над P_2O_5 вместе с маточным раствором для поддержания необходимого соотношения паров HNO_3 и NO_x . Полученные образцы хранили в сухом боксе или запаивали в ампулы. Чистоту полученных образцов подтверждали методом рентгеновской дифракции.

Расчет количества реагентов производили таким образом, чтобы соблюдалось определенное мольное соотношение $\text{M}^{2+} : \text{N}_2\text{O}_5 : \text{HNO}_3 : \text{N}_2\text{O}_4$ в конечной смеси, т.е. после полного взаимодействия реагентов (растворения металла или обезвоживания кристаллогидрата) и полного разложения избытка N_2O_5 . В ряде случаев добавление N_2O_4 проводилось только на вторые сутки, после полного взаимодействия N_2O_5 с водой (кристаллогидратной, или образованной в ходе реакции), и полного удаления кислорода, образованного в ходе разложения избытка N_2O_4 . Данная процедура позволяет существенно снизить риск возникновения избыточного давления газов в запаянной ампуле к ходе дальнейшего синтеза, а также более точно варьировать соотношение реагентов.

Условия синтеза тринитратометаллов нитрозония представлены в таблице 3.2. Ниже представлены особенности синтеза конкретных соединений.

Синтез крупнокристаллического нитратокупрата нитрозония $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Всего было выполнено 6 экспериментов по получению монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, данные о трех наиболее значимых представлены в табл. 3.2. В качестве исходного реагента для синтеза $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ использовали порошок металлической меди. После растворения металла раствор приобретал сине-зеленую окраску, также наблюдалось выпадение мелкокристаллического продукта. Полученную смесь запаивали в ампулу, которую охлаждали несколько дней по описанной выше схеме. По окончании охлаждения на дне ампулы образовывался плотный слой продукта, состоящий из сросшихся монокристаллов, причем, как правило, несколько монокристаллов росли в вертикальном направлении, вдоль стенок ампулы, не соприкасаясь друг с другом. Наиболее крупные монокристаллы массой от 30 до 500 мг отделяли в сухой камере в атмосфере азота, и распаивали в отдельные стеклянные ампулы. В дальнейшем полученные образцы использовали для физических измерений. Чистоту образцов подтверждали методами РФА (рис. 3.2) и КР. Описанный синтез позволяет получить однофазный образец $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, содержащий несколько относительно крупных монокристаллов. Дополнительным показателем чистоты образца являются результаты физических измерений, в частности, результаты по изучению магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости. Эти измерения показали, что медьсодержащие примеси за исключением незначительного количества $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ - продукта гидратации следами влаги на поверхности монокристаллов, - практически отсутствуют.

Таблица 3.2. Условия синтеза образцов нитратометаллатов $\text{NO}[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) и $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$.

Опыт №	Стадии опыта		HNO_3	N_2O_5	Cu	N_2O_4	Примечания*
Cu1	Исходные реагенты	m, г	6.673	12.062	1.301	2.67	100 → -10°C
		v, моль	0.106	0.112	0.02	0.041	15 сут.
		v/v(Cu)	5.3	5.6	1	2	m_{max} 100 мг
	Конечная смесь	v/v(Cu)	5.3			6.6	INS
Cu4	Исходные реагенты	m, г	4.39	2.233	0.5243	2.978	m_{max} 500 мг
		v, моль	0.070	0.0207	0.0083	0.0323	
		v/v(Cu)	8.39	2.5	1	3.899	
	Конечная смесь	v/v(Cu)	8.39			5.4	μS
Cu6	Исходные реагенты	m, г	9.022	5.786	1.6981	6.61	
		v, моль	0.1432	0.0536	0.0268	0.0718	
		v/v(Cu)	5.35	2.01	1	2.68	
	Конечная смесь	v/v(Cu)	5.35			3.69	INS
Ni1	Исходные реагенты	m, г	2.567	2.455	1.6882**	2.67	
		v, моль	0.0408	0.0227	0.0074	0.029	
		v/v(Ni)	5.5	3.06	1	3.92	
	Конечная смесь	v/v(Ni)	10.7		1	4.38	$\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (монокл.)
Ni4	Исходные реагенты	m, г	2.205	1.25	1.0437**	1.61	
		v, моль	0.035	0.12	0.005	0.0175	
		v/v(Ni)	7		1	3.5	
	Конечная смесь	v/v(Ni)	10		1	4.5	$\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (трикл.)
Ni3	Исходные реагенты	m, г	2.532	2.331	1.5458**	2.2892	
		v, моль	0.0402	0.0216	0.0068	0.0249	
		v/v(Ni)	5.9	3.176	1	5.9	
	Конечная смесь	v/v(Ni)	11.1		1	7.3	$(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$
Co2	Исходные реагенты	m, г	2.619	2.5	0.4539	2.481	
		v, моль	0.0416	0.0231	0.0077	0.027	
		v/v(Co)	5.4	3	1	3.5	
	Конечная смесь	v/v(Co)	9.4		1	4.4	$\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ (трикл.)

* – Монокристаллы использованы для проведения экспериментов методами: **INS** – неупругого рассеяния нейтронов, **μSR** - мюонной спектроскопии,

** – Использовали частично обезвоженный гидрат нитрата никеля

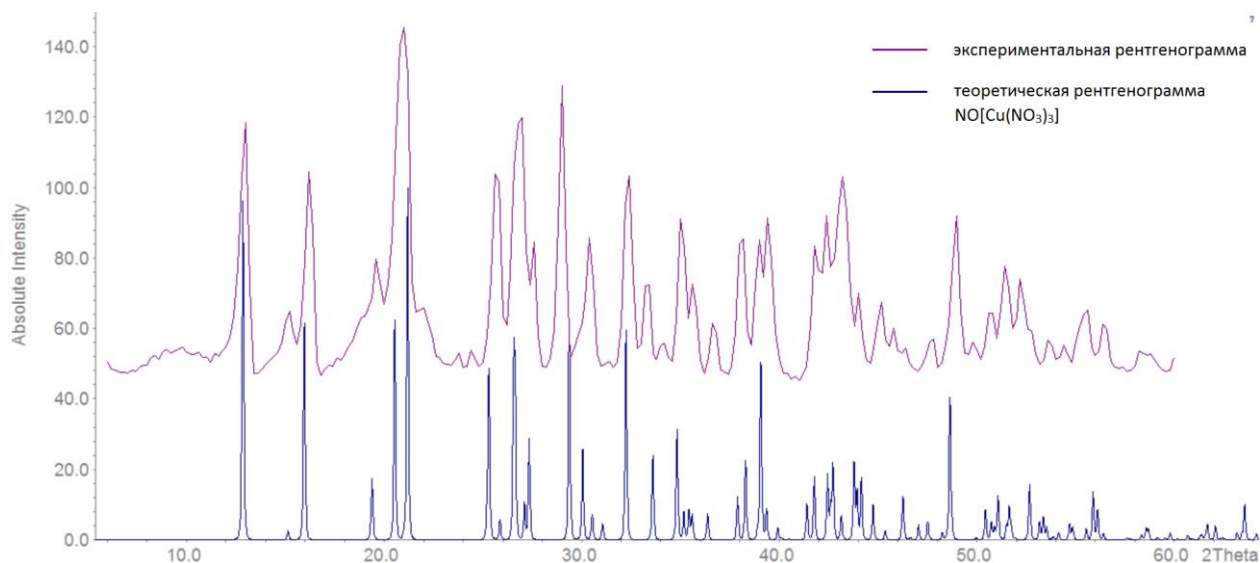


Рис.3.2 Сравнение экспериментальной рентгенограммы поликристаллического образца $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с теоретической, построенной по структурным данным.

Исследование монокристаллов $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ методом КР-спектроскопии.

Один из вопросов, который решали с помощью КР-спектроскопии, состоял в том, не может ли полученное вещество содержать молекулы воды, азотной кислоты или катионы H_3O^+ , которые могли войти в межслоевое пространство монокристаллов. В частности, высказывалась гипотеза, что катионы H_3O^+ могут частично замещать катионы нитрозония. Ниже, на рис. 3.3., представлен КР спектр $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. В результате анализа полученного спектра были сделаны следующие выводы.

- 1) В структуре данного соединения молекулы воды и катионы H_3O^+ отсутствуют, о чем можно судить по отсутствию полос в диапазоне $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$.
- 2) Исходя из КР спектра в области полносимметричного колебания NO_3^- группы, можно сделать вывод о наличии нескольких неэквивалентных способов координации, что и наблюдается в структуре соединения.
- 3) В спектре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ полоса, соответствующая NO^+ группе, расщеплена, следовательно, для NO^+ в структуре есть как минимум три неэквивалентных положения.

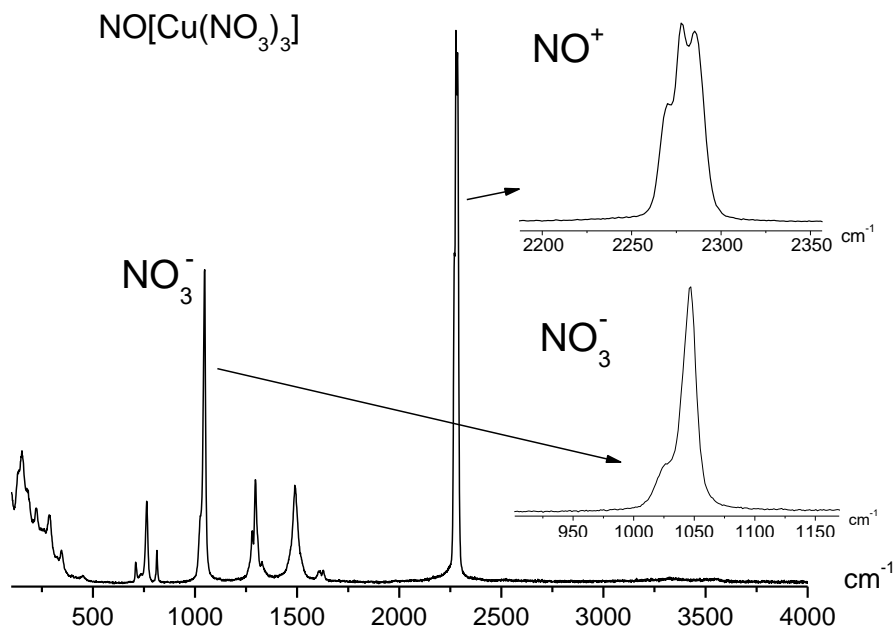


Рис.3.3 КР спектр $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Полиморфные модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$

Было проведено несколько экспериментов, данные о четырех представлены в табл. 3.2. В качестве исходного Ni-содержащего реагента для синтеза нитратоникелатных комплексов нитрозония использовали частично обезвоженный гексагидрат нитрата никеля с брутто-формулой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.18\text{H}_2\text{O}$. В ходе эксперимента «Ni1» за время охлаждения раствора выпал мелкокристаллический осадок салатного цвета. Ампулу вскрыли, раствор декантировали, полученный образец для полного осушения помещали вместе с отделенным раствором в эксикатор над P_2O_5 . По данным РФА полученные образцы не содержали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4, 6$) (рис. 3.4). Кроме того, полученное вещество реагировало с водой с выделением окислов азота, что указывало на присутствие в образце соли нитрозония. Состав веществ, полученных в ходе эксперимента ($\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$) был установлен в результате проведенного рентгеноструктурного монокристалльного анализа (РСА).

Так как рентгенограмма полученного образца была полностью проиндицирована с параметрами, установленными для моноклинной модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, был сделан вывод о том, что в результате проведенного эксперимента образовался однофазный поликристаллический образец $\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$.

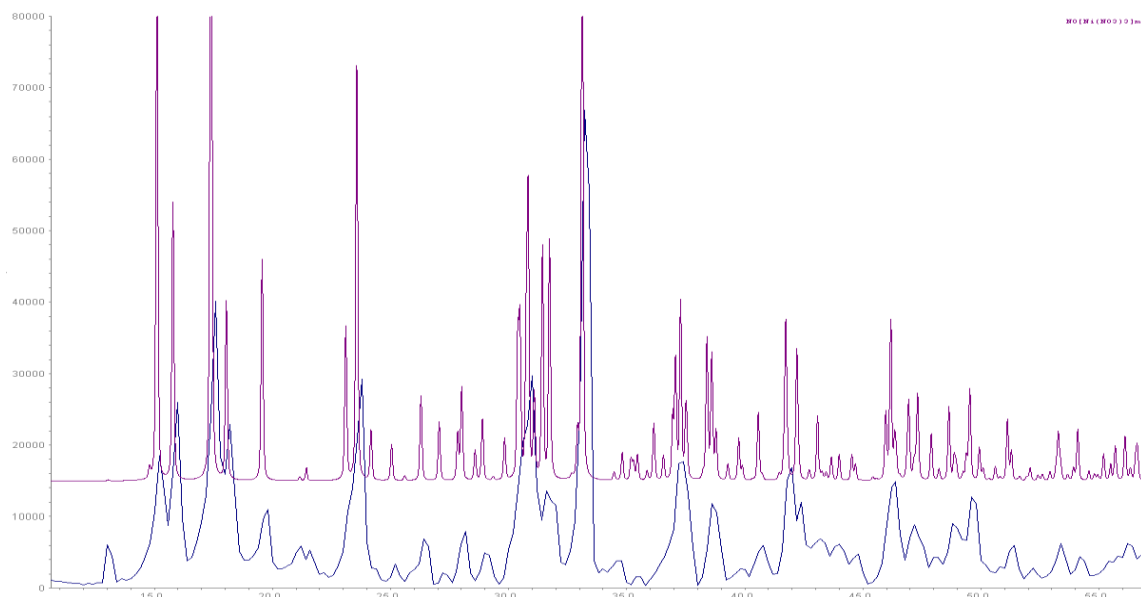


Рис.3.4 Сопоставление экспериментальной рентгенограммы образца $\text{NO}_x[\text{Ni}(\text{NO}_3)_{2+x}]$, полученного кристаллизацией из раствора в запаянной ампуле, с рентгенограммой моноклинной модификации (α -) $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, рассчитанной по данным PCA. Первый пик на рентгенограмме 2θ -13.058 соответствует линии α - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ с $hkl = 011$, такое увеличение интенсивности связано с сильным текстурированием образца. (Экспериментальная рентгенограмма находится снизу).

Другая полиморфная модификация $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, кристаллизующаяся в триклинной сингонии, была получена в аналогичных условиях (эксперимент «Ni4», табл. 3.2, соотношение исходных реагентов $\text{HNO}_3 : \text{Ni} : \text{N}_2\text{O}_4 = 10 : 1 : 4,5$), однако после запайки ампулу с исходной смесью помещали в сосуд Дьюара с теплой водой, нагретой до 40 °С, для получения более крупнокристаллического продукта, чем в первом опыте. Внешне кристаллический продукт очень похож на полученную без нагревания фазу $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, однако сопоставление порошковых рентгенограмм показало, что образовалось новое соединение.

В результате проведенного рентгеноструктурного монокристалльного анализа (PCA) было установлено, что полученное вещество является другой полиморфной модификацией тринитратоникелата нитрозония, а именно, триклинной. Параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в таблице 3.3

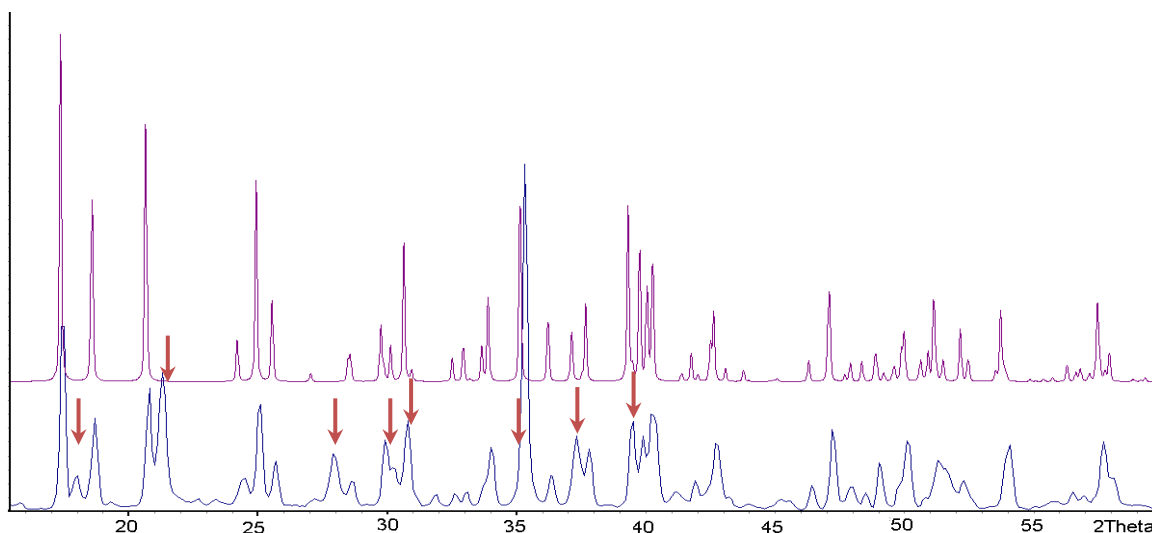


Рис.3.5 Сопоставление экспериментальной рентгенограммы образца $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, полученного в эксперименте «Ni4», с рентгенограммой $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, рассчитанной по данным PCA. Непроиндексированные линии, отмеченные стрелками, соответствуют тетрагидрату $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образовавшемуся в ходе приготовления и съемки образца.

Таблица 3.3 Параметры рентгеноструктурного эксперимента для полиморфных модификаций нитратоникелата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$

	$\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$	$\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$
Сингония	триклинная	моноклинная
Пр.гр.	P -1	P 2 ₁ /c ₁
a, Å	6.8622(4)	7.4035(3)
b, Å	7.1243(4)	10.1944(5)
c, Å	8.4433(4)	9.0757(4)
α , °	114.715(4)	
β , °	94.889(4)	92.605(3)
γ , °	109.114(5)	
V, Å ³	342.22(3)	684.27(5)
Z	2	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2.666	2.667
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.71073	0.71073
Температура, К	295(2)	293(2)
$\theta(\text{max})$, град.	31.99	30.21
Число рефлексов изм. / независимых	2311	1968
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	1867	1354
Число рефлексов / параметров в МНК	140	137
wR ₂	0.0593	0.0969
R ₁	0.0566	0.0387

Получение $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$

Условия проведения данных экспериментов совпадают с вышеописанными опытами по получению $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ за исключением того, что мольное отношение $\text{N}_2\text{O}_4:\text{HNO}_3$ в конечном растворе увеличили с 0.4 до 0.7.

В качестве исходного реагента использовали частично обезвоженный гидрат нитрата никеля, мольные соотношения реагентов приведены в табл. 3.2 (опыт № 3).

Анализ образовавшихся кристаллов показал, что увеличение отношения $v(\text{N}_2\text{O}_4)/v(\text{HNO}_3)$ в опытах № 2 и 3 по сравнению с вышеописанным опытом №1 привело к изменению состава кристаллизующегося из данного раствора вещества (табл. 3.2). В отличие от зеленого мелкокристаллического осадка, полученного в опыте 1, в ходе эксперимента 3 были получены относительно крупные зеленые игольчатые кристаллы. Согласно данным РФА образовавшийся продукт представляет собой смесь тринитратоникелата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$, впервые полученного и структурно изученного в работе [21]. Учитывая низкую термическую устойчивость $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$, можно предположить, что относительное содержание $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ в выпавшем осадке было значительно меньше, но оно существенно увеличилось при растирании образца в ступке в ходе пробоподготовки для проведения РФА (рис. 3.6).

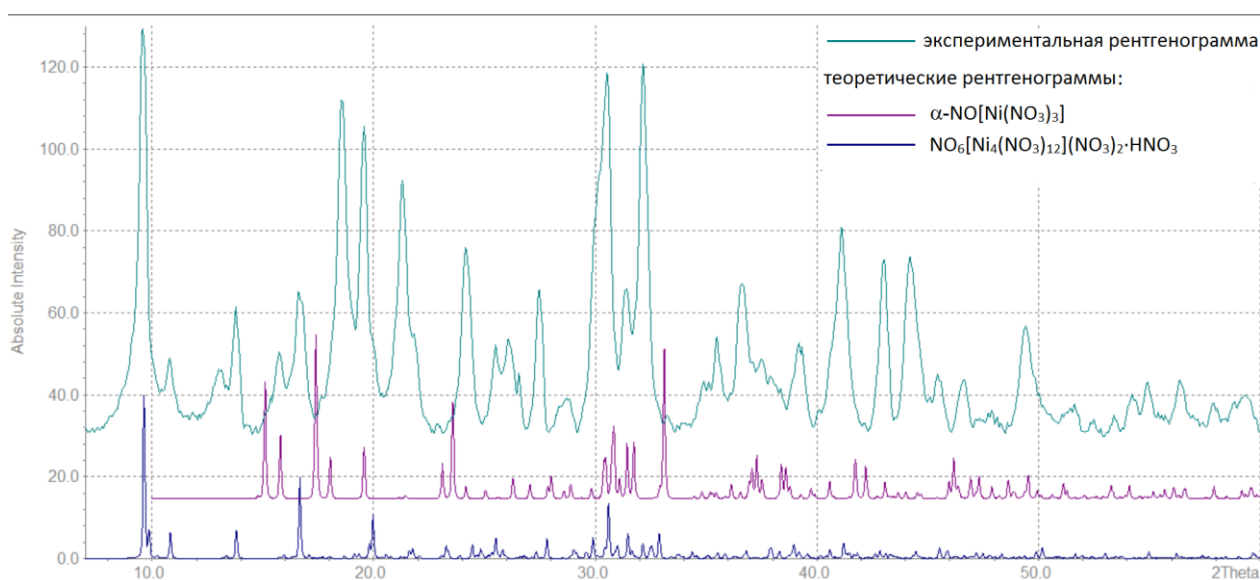


Рис.3.6 Сравнение экспериментальной рентгенограммы поликристаллического образца $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$ (эксперимент «Ni3») с теоретическими, для $\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Получение NO[Co(NO₃)₃]

Для получения NO[Co(NO₃)₃] в качестве исходного реагента использовали порошок металлического Co или частично обезвоженный кристаллогидрат нитрата металла, (брутто-формула Co(NO₃)₂·1.7H₂O), мольное отношение реагентов варьировали в интервалах, указанных в таблице 3.2 и табл. 3 в Приложении.

Смесь охлаждали до 0 °С (на ледяной бане) и перемешивали на магнитной мешалке до завершения растворения металла или кристаллогидрата. Раствор приобретал темно-фиолетовую окраску, при этом заметно понижалась смачивание стенок стеклянного реактора. Полученную смесь запаивали в стеклянную ампулу, которую далее помещали в сосуд Дьюара с горячей водой (температуру варьировали от 40 до 80 °С). Охлаждение до комнатной температуры проходило в течение нескольких дней. Далее ампулу помещали в холодильник и продолжали охлаждение до 0 °С в течение 1 недели, постепенно понижая температуру в холодильнике.

В большинстве проведенных синтезов не удалось закристаллизовать продукт, по-видимому, растворимость комплекса NO[Co(NO₃)₃] в таких условиях крайне высока, кроме того, концентрированный вязкий раствор склонен к переохлаждению. Удаление жидкой фазы в условиях вакуумированного реактора с последующим высаливанием жидким N₂O₄ также не дает положительных результатов. При выпаривании жидкой фазы раствор густеет, становится очень вязким и приобретает консистенцию карамели. При последующем добавлении N₂O₄ наблюдается расслоение, и кристаллизации не происходит. Добавление безводного нитрата кобальта к смеси также не инициирует кристаллизации, так как Co(NO₃)₂ в данных условиях имеет низкую растворимость.

В случае соотношения исходных реагентов Co : N₂O₅ : HNO₃ : N₂O₄ = 1 : 3 : 5.4 : 3.4 (эксперимент «Co2», табл. 3.2) после полного растворения металла и разложения избытка N₂O₅ соотношение компонентов смеси составило Co(NO₃)₂ : HNO₃ : N₂O₄ = 1 : 9.4 : 4.4, по прошествии 10 суток медленного охлаждения смеси до 0°С на дне стеклянной ампулы образовался кристаллический продукт, кристаллы представляли собой объемные сгустки неправильной формы, величиной порядка 3-5 мм. Продукт отделили от раствора декантацией, после чего высушили в эксикаторе над P₂O₅. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный образец не содержал ранее известных фаз, кроме того, полученное вещество реагировало с водой с выделением оксидов азота, что указывало на присутствие в образце соли нитрозония. Состав вещества (NO[Co(NO₃)₃]) был установлен в результате проведенного рентгеноструктурного монокристалльного анализа (РСА). По данным рентгенофазового анализа был получен чистый образец NO[Co(NO₃)₃] (рис. 3.7).

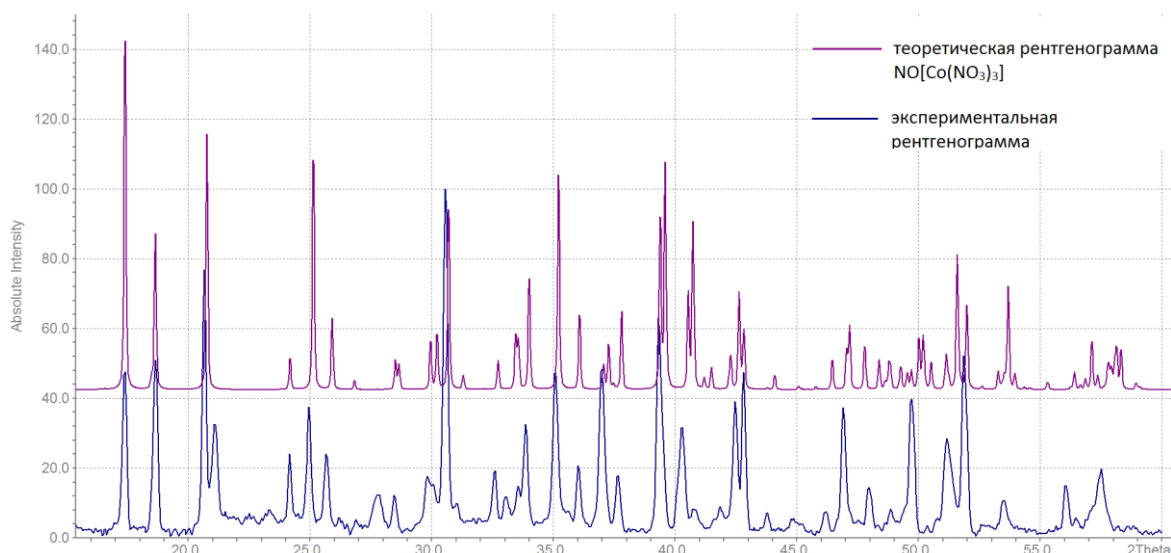


Рис.3.7 Сравнение экспериментальной рентгенограммы образца $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ из эксперимента 2 с теоретической рентгенограммой, построенной по данным рентгеноструктурного анализа.

Подбор условий кристаллизации нитратокобальтата нитрозония, являлся весьма сложной задачей, подходящие условия для кристаллизации комплекса лежат в узком диапазоне концентраций. Мольные соотношения $\text{Co} : \text{N}_2\text{O}_5 : \text{HNO}_3 : \text{N}_2\text{O}_4$ используемые в экспериментах, приведены в таблице 3 Приложения, составы полученных смесей также нанесены на треугольник составов (рис 3.8) Красным цветом обозначен наиболее успешный эксперимент. (Граница расслаивания показана для чистых HNO_3 и N_2O_4).

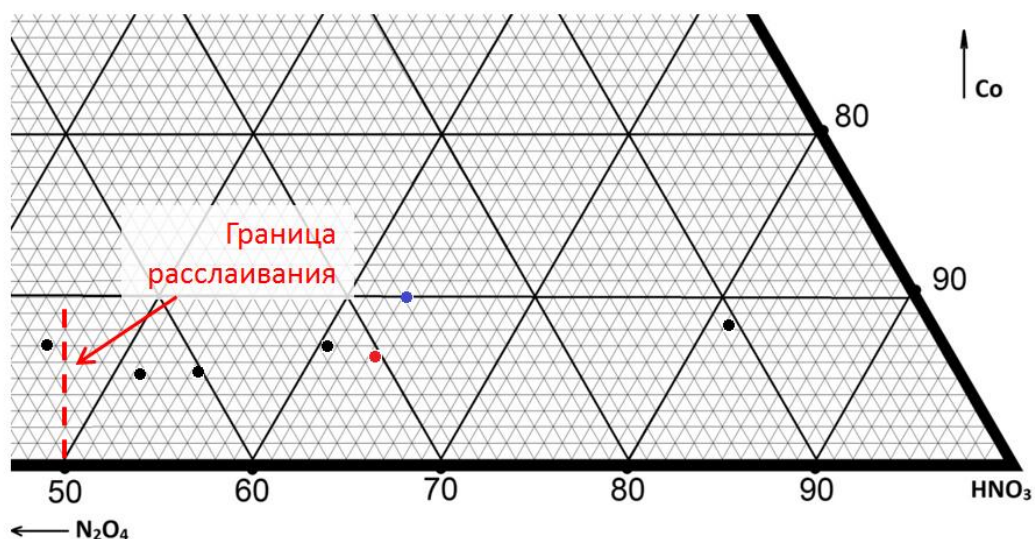


Рис.3.8 Соотношение реагентов в конечном растворе (после завершения реакции). $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ нанесенные на треугольник составов. Красным цветом обозначен наиболее успешный эксперимент. (Граница расслаивания показана для чистых HNO_3 и N_2O_4).

Таблица 3.4. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$

	$\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ tricl
Номер ICDS	427909
Сингония	триклинная
Пр.гр.	<i>P-1</i>
a, Å	6.8429(6)
b, Å	7.1243(4)
c, Å	8.4100(8)
α , °	113.510(7)
β , °	94.909(7)
γ , °	109.772(7)
V, Å ³	339.19(5)
Z	2
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2.692
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.71073
Размер кристалла, мм	0.20×0.15×0.10
Температура, К	100(2)
θ (max), град.	29.12
Число рефлексов изм. / независимых	1769
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	1592
Число параметров в МНК	139
wR ₂	0.0580
R ₁	0.0242

Также была сделана попытка получить данное соединение в условиях эксикатора. Смесь исходного кристаллогидрата с безводной азотной кислотой помещали в эксикатор над P_2O_5 и вакуумировали, по прошествии нескольких суток раствор становится очень густым, темно-фиолетового цвета, консистенции карамели. При взаимодействии с водой продукт активно выделяет NO, что свидетельствует о присутствии целевой фазы. При более глубоком вакуумировании раствор вспенивается по всему объему стакана, Рентгенофазовый анализ показывает наличие в образовавшемся продукте безводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ а также большое количество аморфной фазы.

Несмотря на то, что в таких условиях не удастся получить кристаллический $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, данный продукт может быть использован в качестве исходного реагента для получения безводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, методом термического разложения $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$.

3.2.4.2 Синтез в условиях вакуумированного эксикатора над P_2O_5

Синтез $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$

Нитратоникелат рубидия состава $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ был получен выдерживанием в вакуумированном эксикаторе над фосфорным ангидридом азотнокислого раствора нитрата рубидия $RbNO_3$ (предварительно прокаленного при температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$) и кристаллогидрата нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Мольное соотношение $RbNO_3 : Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 2:1$ превосходило стехиометрическое, так как при использовании стехиометрического состава исходной смеси в качестве побочного продукта реакции выпадает магнитная примесь – фаза $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Рентгенограмма полученного образца $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ представлена на рисунке 3.9.

Целевая и примесная фазы существенно различаются по цвету, что позволяет механически отделить зеленые кристаллы нитратоникеллата рубидия $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ от бесцветной фазы $RbNO_3$.

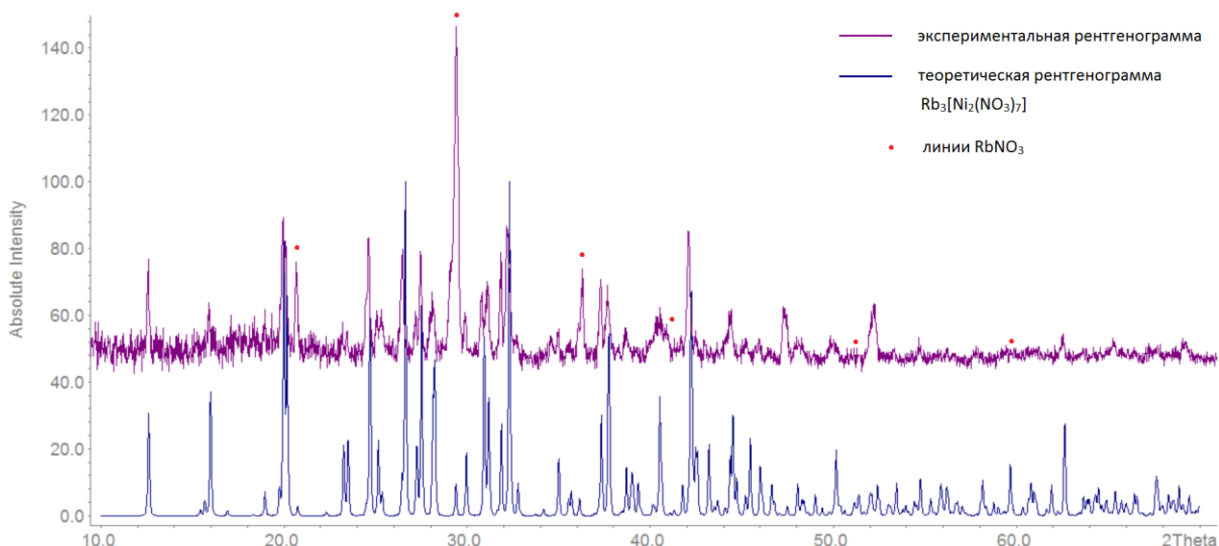


Рис.3.9 Сравнение экспериментальной рентгенограммы поликристаллического образца $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ с теоретической построенной по структурным данным. Красным цветом отмечены рефлекссы, относящиеся к фазе нитрата рубидия.

Оптимизация условий синтеза $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$

Одна из задач работы состояла в разработке метода синтеза акватринитратокупрата калия $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ – соединения впервые полученного в нашей научной группе в качестве побочного продукта синтеза кристаллизацией из азотнокислого раствора $Cu(CF_3COO)_2$ и KCl , в эксикаторе над P_2O_5 .

Для оптимизации условий синтеза с целью уменьшения содержания побочных продуктов, в качестве исходных реагентов использовали нитраты меди и калия $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ и KNO_3 , взятые в стехиометрическом соотношении (1:1). В ходе проведенных экспериментов варьировали растворитель (безводная HNO_3 , трифторуксусная кислота), осушитель (P_2O_5 , H_2SO_4 или их смесь), вводили дополнительный реагент – $LiNO_3$, как источник нитрат-ионов. Состав образующихся продуктов контролировали методами РФА и КР. Условия проведенных экспериментов представлены в таблице 3.5. Для проведения фазового анализа с помощью КР-спектроскопии первоначально получили КР-спектры индивидуальных веществ: KNO_3 , $NO[Cu(NO_3)_3]$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$

Таблица 3.5. Поиск оптимальных условий синтеза акватринитратокупрата калия $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ кристаллизацией из эквимольного раствора $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ и KNO_3 ($v(Cu(NO_3)_2):v(KNO_3)=1:1$) в эксикаторе над различными осушителями.

№	Растворитель	Добавочный реагент*	Осушитель	Кристаллические продукты
1	$HNO_{3(б/в)}$		P_2O_5	$NO[Cu(NO_3)_3]$, KNO_3
2	$HNO_{3(б/в)}$		H_2SO_4	$K_3[Cu(NO_3)_5]$ $Cu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$
3	$HNO_{3(б/в)}$		H_2SO_4 P_2O_5	$K_3[Cu(NO_3)_5]$ $Cu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$ $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$
4	$(CF_3COO)_2O$ с примесью CF_3COOH (5-10%)		P_2O_5	$K_3[Cu(NO_3)_5]$ $Cu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$
5	$HNO_{3(б/в)}$	1 моль $LiNO_3$	H_2SO_4 P_2O_5	$K_3[Cu(NO_3)_5]$, KNO_3 , $LiNO_3$ $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$
6	$HNO_{3(б/в)}$	3 моль $LiNO_3$	H_2SO_4 P_2O_5	$K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ $LiNO_3$ $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$

* - В пересчете на 1 моль Cu .

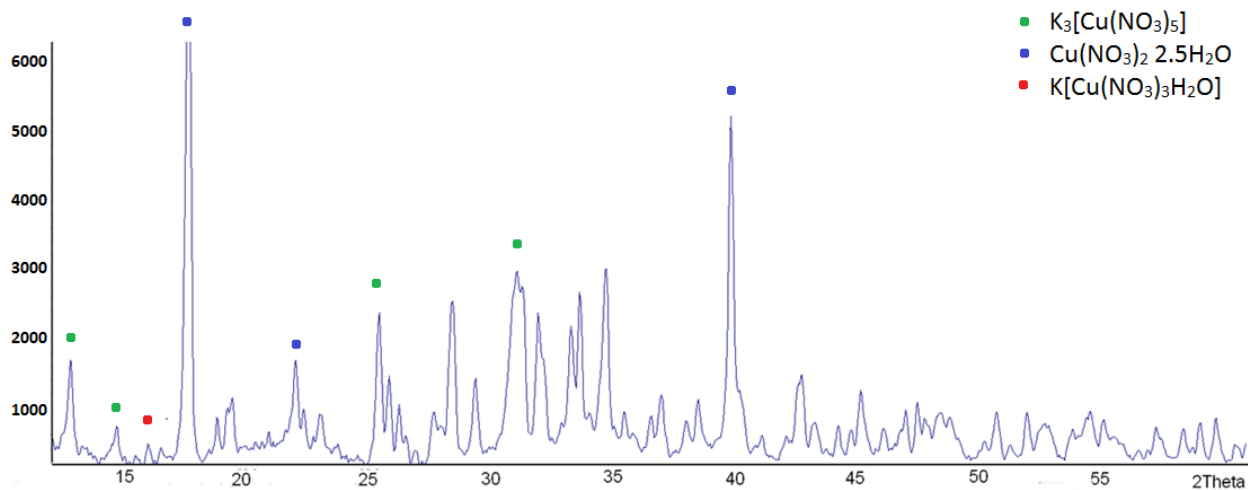


Рис.3.10 Рентгенограмма образца, полученного в опыте 3 (табл. 3.3)

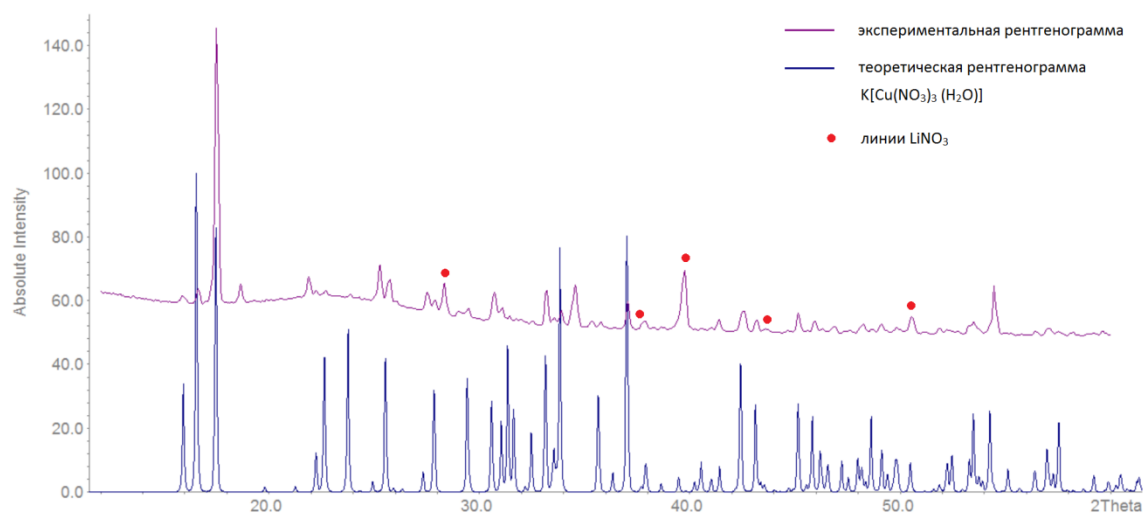


Рис.3.11 Сравнение экспериментальной рентгенограммы, полученного в ходе синтеза поликристаллического образца $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (опыт №6 табл. 3.3) с теоретической, построенной по структурным данным. Красным цветом отмечены рефлексы, относящиеся к фазе нитрата лития.

В результате ряда экспериментов в различных растворителях и при различных условиях (см. раздел 3.2.10.) были получены визуально неоднородные образцы. Ряд образцов содержал KNO_3 в качестве примеси (табл 3.5, например, образцы, выращенные из ангидрида трифторуксусной кислоты). Однако ряд образцов не содержал исходных соединений KNO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

В образцах, полученных в ходе экспериментов 2-4 можно выделить наличие кристаллов двух типов – темно-синих относительно крупных и светло-голубых, гораздо более мелких. Для каждого из типов кристаллов был зарегистрирован КР спектр (рис. 3.12). На полученных спектрах видно, что катион NO^+ не входит в состав этих

соединений, кроме того, более светлая фаза не содержит в своем составе воду, а более темная содержит. Также из Рис. 3.12 следует, что линии, отвечающие нитратной группе, расщеплены и существенно различаются для кристаллов различных типов, что говорит о различной координации нитратной группы в этих структурах, а следовательно о том, что это две различные фазы.

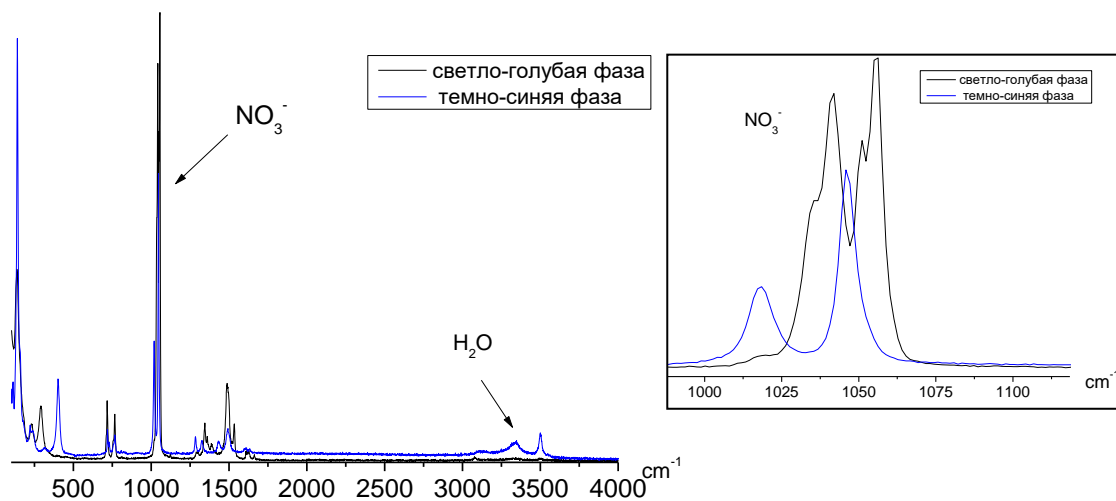


Рис.3.12 КР спектры светло-голубой и темно-синей фаз

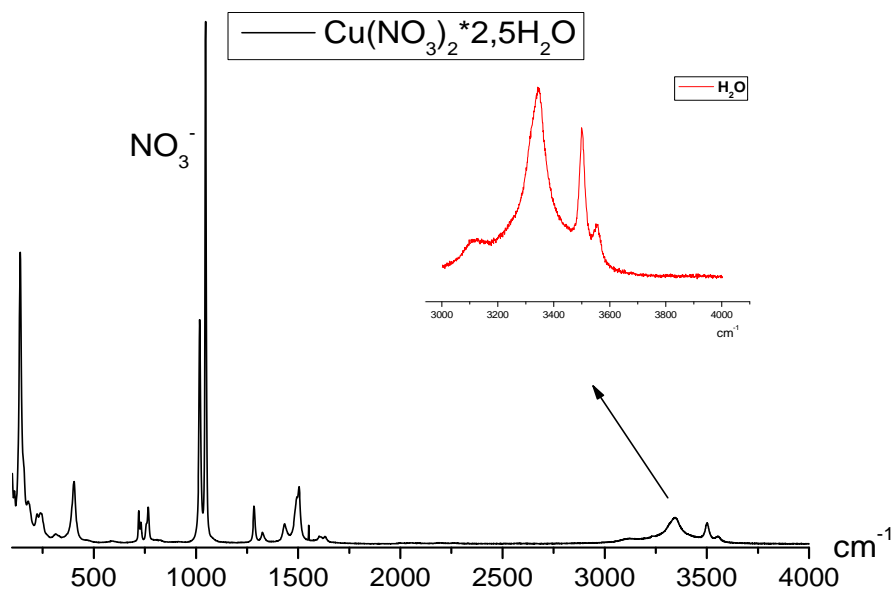


Рис.3.13 КР-спектр Cu(NO₃)₂·2.5H₂O.

Таким образом, было установлено, что светло-голубые кристаллы являются нежелательной фазой K₃[Cu(NO₃)₅], а темно-синие кристаллы представляют собой фазу

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Для полученного в эксперименте 6 образца акванитратакупрата калия $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ также был зарегистрирован КР-спектр (Рис 3.14), на представленном спектре присутствует широкий рефлекс в области 3500 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии в структуре координированной H_2O .

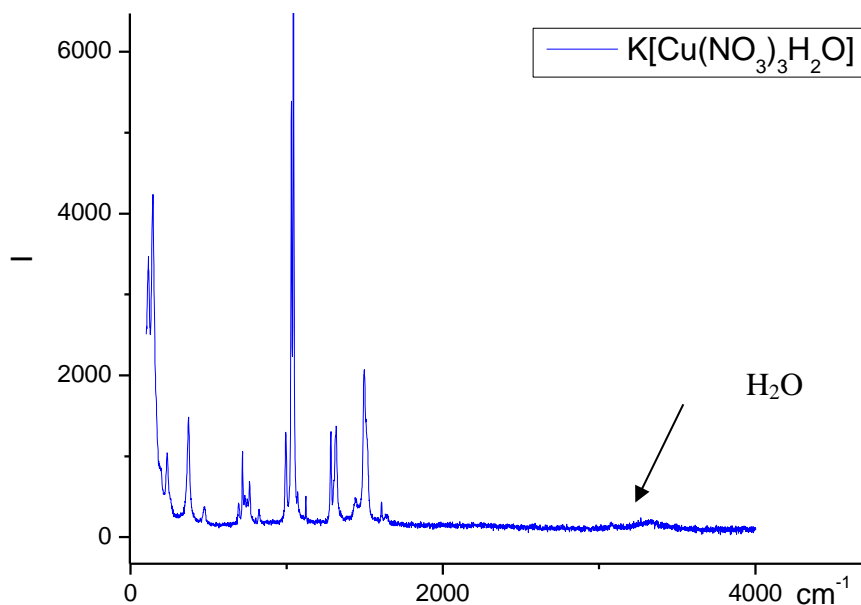


Рис.3.14 КР-спектр образца $\text{K}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (полученного в ходе эксперимента 6)

Таким образом, с помощью твердотельной КР-спектроскопии удается идентифицировать кристаллы нужной фазы в многофазном образце, что делает возможным отбирать кристаллы нужной фазы из смеси. В отличие от монокристаллов $\text{K}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_5$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллы целевой фазы имеют более светлую окраску и игольчатую форму.

3.2.5 Синтез несольватированных нитратов $TM(NO_3)_2$, $TM = Co, Ni, Cu$

3.2.5.1 Получение безводного $Cu(NO_3)_2$

Всего было проведено 3 эксперимента по получению безводного нитрата меди.

1. Навеску нитратокупрата нитрозония поместили на дно кварцевого реактора, сверху помещали небольшое количество стекловаты. Реактор вакуумировали и нагревали в трубчатой печи до температуры 160 °С, синтез производился в течение 2ч. Предполагалось что возгоняющийся нитрат меди(II) будет оседать на холодных стенках кварцевого реактора, а стекловата послужит разделителем зоны нагрева и зоны роста монокристаллов, что позволит свободно извлечь продукт, не загрязненный невозогнанными остатками (следует отметить, что и в этом, и в последующих экспериментах по окончании возгонки на дне ампулы оставалось некоторое количество черно-зеленого невозогнанного остатка). По завершении опыта реактор с возгоном охлаждали в динамическом вакууме и заполняли аргоном. Полученные кристаллы отбирали в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Оказалось, что стекловата, находившаяся в ампуле-реакторе не помогла отделению возгона от невозогнанного остатка: возгонка продукта происходила преимущественно на волокнах стекловаты, что существенно осложнило процесс отделения продукта.
2. Во втором опыте использовались те же экспериментальные условия, что и в первом. Различие заключалось в том, что для удобства извлечения возгона со стенок ампулы без их загрязнения невозогнанным остатком, стекловату больше не использовали, а в ампулу вставили кусок танталовой фольги длиной 4 см так, что он плотно прижался к ее стенкам. В ходе синтеза кристаллы возгонялись непосредственно на поверхность фольги, что позволило легко отделить полученный продукт от невозогнанного остатка. По завершению опыта реактор охладили и заполнили аргоном, полученные кристаллы отбирали в атмосфере аргона в перчаточном боксе. Количественной возгонки в данных условиях добиться не удалось, как и в первом случае, на дне реактора остается порошок зеленого цвета. Вид дифрактограммы отличен от ранее известных фаз, для полученного образца был проведен рентгеноструктурный анализ. Сравнение рентгенограммы полученного продукта с теоретической для $\beta-Cu(NO_3)_2$, а так же с теоретической, построенной по данным проведенного рентгеноструктурного анализа, представлено на рисунке 3.15.
3. Эксперимент 3 проводили при атмосферном давлении. На дно реактора поместили навеску $NO[Cu(NO_3)_3]$. Реактор представлял собой длинную кварцевую трубку со

шлифом, реактор сообщался с атмосферой через длинную осушительную колонку с P_2O_5 , чтобы предотвратить доступ влаги воздуха. Реактор помещали в трубчатую печь, и постепенно доводили температуру до 165 °С. Возгонку кристаллического продукта на холодные стенки реактора проводили в течение трех недель. По завершению синтеза удалось получить кристаллы размерами 1×0,5×0,5 мм. На дне реактора осталось большое количество невозгонного остатка, который после растворения в воде давал нерастворимый осадок черного цвета. Рентгенограммы возгона и остатка представлены на рисунке 3.16.

Кристаллы, полученные в ходе трех экспериментов, были отобраны для проведения рентгеноструктурных исследований, параметры эксперимента указаны в таблице 3.6. Кроме того, был приготовлен образец для изучения температурной зависимости магнитной восприимчивости.



Рис.3.15 Сравнение дифрактограммы возгона полученного во втором опыте по получению безводного нитрата меди термическим разложением $NO[Cu(NO_3)_3]$ с теоретическими рентгенограммами для β - $Cu(NO_3)_2$ и новой модификации γ - $Cu(NO_3)_2$.

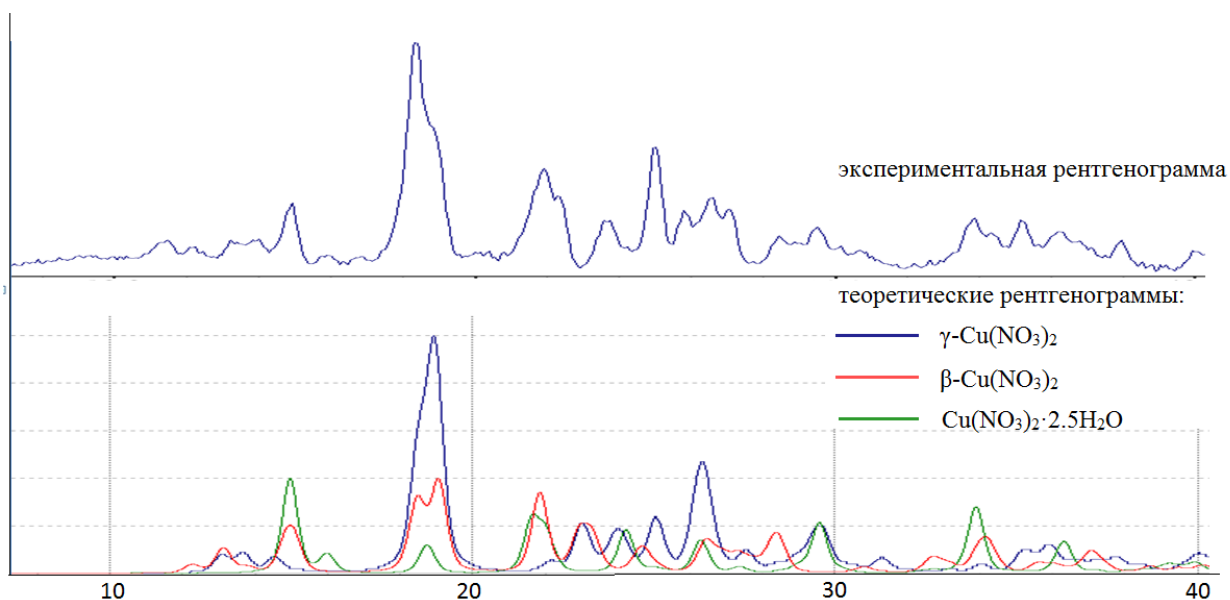


Рис.3.16 Дифрактограмма возгона (а) и невозогнанного продукта разложения (б) в третьем опыте по получению безводного нитрата меди термическим разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Таблица. 3.6. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$

	$\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$
Сингония	моноклинная
Пр.гр.	$P 2_1/c$
a, Å	13.3720(10)
b, Å	7.4268(8)
c, Å	13.6860(10)
β , °	91.280(10)
V, Å ³	1358.8(2)
Z	12
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2.750
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.71073
Температура, К	250(2)
Размер кристаллов, мм	0.18×0.15×0.09
$\theta(\text{max})$, град.	28.70
Число рефлексов изм. / независимых	2960
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	1863
Число параметров в МНК	245
wR ₂	0.3665
R ₁	0.1647

3.2.5.2 Получение безводного нитрата никеля

Безводный нитрат никеля получали двумя способами:

1. Выдерживанием азотнокислого раствора гидрата нитрата никеля в эксикаторе над P_2O_5 ;
2. Термическим разложением нитратоникелатов нитрозония.

Синтез в эксикаторе

Навеску $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ заливали безводной азотной кислотой и помещали в вакуумированный эксикатор над P_2O_5 . После полного высыхания жидкости (примерно через 4 недели), вещество потеряло 12.4 % по массе, что соответствует потере двух молекул воды. Полученный тетрагидрат нитрата никеля повторно заливали безводной азотной кислотой и помещали в эксикатор. Выдерживание в течение трех недель привело к образованию мелкокристаллического светло-зеленого порошка, для которого потеря массы соответствовала образованию смеси дигидрата нитрата никеля с безводным нитратом. Полученные результаты были подтверждены с помощью РФА (рис. 3.17.).

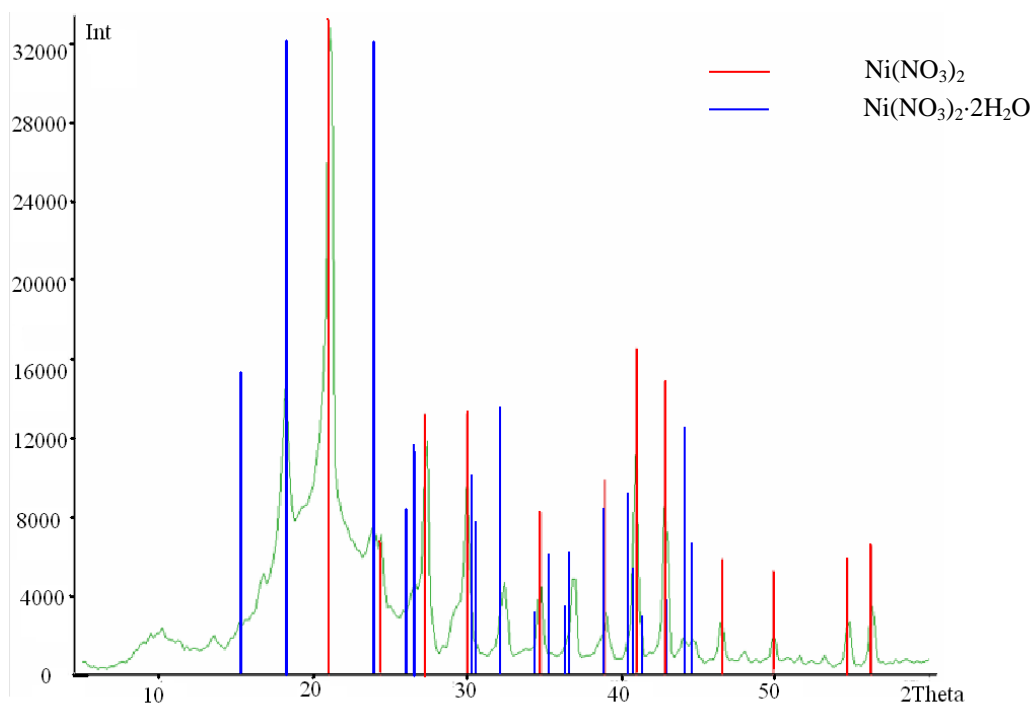


Рис.3.17 Рентгенограмма образца $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, полученного выдерживанием азотнокислого раствора в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Получение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ термическим разложением нитратоникелатов нитрозония

Для получения безводного нитрата никеля образец $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, синтезированный в опыте 3.2.6., нагревали от 25 до 130 °С в течение трех часов в вакуумируемой ампуле в условиях динамического вакуума. Температура разложения составила 115-125 °С. В результате был получен светло-зеленый мелкокристаллический порошок, который, согласно данным РФА (рис. 3.18), представляет собой однофазный образец безводного нитрата никеля. В соответствии с литературными данными [32], полученная рентгенограмма была проиндексирована в пространственной группе $R\bar{3}$ с параметрами $a = 10.334(4)$, $c = 12.69(1)$ Å, $V = 1173(1)$ Å³ (см. приложение 3). Ампулу с полученным веществом в виде светло-зеленого мелкокристаллического порошка заполнили аргоном и запаяли.

Однофазный образец $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ был также получен и при термическом разложении в условиях динамического вакуума образца нитратоникелата нитрозония, полученного в опыте 3 (табл. 3.2).

Полученные образцы были использованы для проведения измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости, теплоемкости, и для изучения ряда других физических свойств.

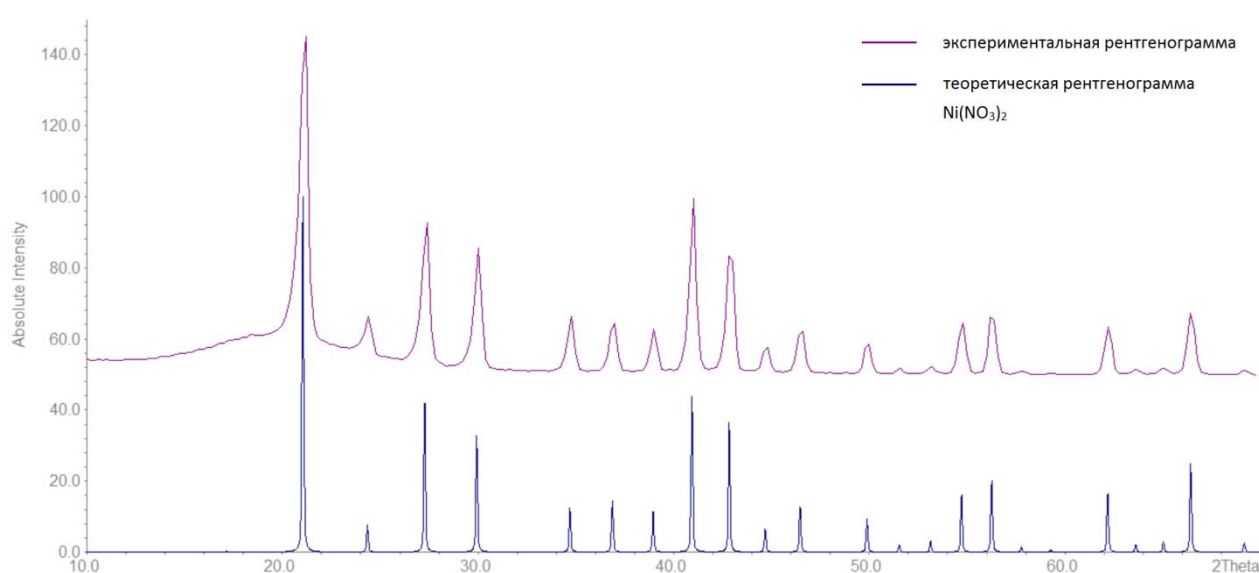


Рис.3.18 Рентгенограмма поликристаллического образца безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

3.2.6 Получение нитратных комплексов 4f-элементов

Отдельным ответвлением в работе было получение протяженных нитратных комплексов редкоземельных элементов различными методами, данные по проведенным экспериментам сведены в таблицу 3.7.

Таблица. 3.7. Проведенные эксперименты по получению нитратных комплексов редкоземельных элементов различными методами синтеза.

РЗЭ	Исходные реагенты	Метод синтеза	Продукты реакции и наблюдения
Pr	$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Термическое разложение	Мелкокристаллический порошок телесного цвета PrONO_3 Светло-зеленый порошок $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$
	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	PrONO_3	Кристаллизация в эксикаторе над P_2O_5	Реакция не идет, Не наблюдалось растворения в б/в HNO_3
	PrONO_3	Ампульный синтез $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2\text{O}_5$	Мелкокристаллический порошок телесного цвета $\text{NO}_x[\text{Pr}(\text{NO}_3)_{3+x}]$
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация в эксикаторе	$(\text{NO})_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$
	$(\text{NO})_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$	Ампульный синтез с $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{IL}$ $\text{IL} = \text{BIm}(\text{N}(\text{CN})_2)$	наблюдалась бурная реакция выделение NO_2 густая смолистая масса красно-коричневого цвета
Eu	Eu	Ампульный синтез с $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{IL}$ $\text{IL} = \text{BIm}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	Светлые, желтоватые кристаллы $(\text{NO})_3[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_9]$
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация в эксикаторе над смесью $\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$	Ранее неизвестный $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Gd_2O_3	Ампульный синтез $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2\text{O}_5$	Получено светло-желтое мелкокристаллическое вещество, состав и строение не установлены

Для получения оксонитратов а также безводных нитратов РЗЭ применяют метод термического разложения, подробное описание условий синтеза приведено в работах [105].

Нами были получены образцы оксонитрата празеодима методом термического разложения гексагидрата нитрата празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и аммонийной соли состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, термолиз проводили в трубчатой печи на воздухе и в условиях динамического вакуума.

Полученный образец оксонитрата празеодима представлял собой порошок телесного цвета. В работе [106] исследовано строение оксонитратов лантаноидного ряда, показано, что PrONO_3 изоструктурен YONO_3 , однако в структурном банке данных ICSD на сегодняшний момент структура PrONO_3 отсутствует. На основании данных, представленных в работе [107], нами была построена теоретическая рентгенограмма для образца PrONO_3 . Сравнение теоретической и экспериментальной рентгенограмм показывает, что в ходе синтеза была получена чистая фаза PrONO_3 . Для полученного образца была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

Взаимодействие полученного оксонитрата празеодима с безводной кислотой в условиях эксикатора не наблюдалось, поэтому нами было принято решение попробовать растворить его в условиях запаянной ампулы в присутствии свежеполученного N_2O_5 . Через несколько дней в ампуле появился мелкокристаллический желтый порошок. Рентгенофазовый анализ полученного образца не выявил наличия известных фаз. Полученный осадок взаимодействует с водой с бурным выделением NO , что свидетельствует о наличии катионов нитрозония, предположительно произошло образование нитратного комплекса состава $-\text{NO}_x[\text{Pr}(\text{NO}_3)_{3+x}]$.

3.2.6.1 Получение $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Методом кристаллизации в условиях вакуумированного эксикатора гексагидрата нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был получен ранее неизвестный тригидрат нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После растворения гидрата в безводной азотной кислоте с последующей кристаллизацией из азотнокислого раствора в вакуумированном эксикаторе над осушителем в виде смеси $\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$, был получен кристаллический продукт, который при взаимодействии с водой не давал образования газообразного NO , что свидетельствовало об отсутствии NO^+ в системе. Рентгенофазовый анализ не выявил наличие известных фаз.

Размеры кристаллов были достаточны для проведения монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента, параметры эксперимента приведены в таблице 3.8. Установлено, что новое соединение является тригидратом нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сравнение экспериментальной и теоретической (построенной по данным

рентгеноструктурного анализа) рентгенограмм показало, что в ходе синтеза был получен однофазный образец (Рис. 3.19).

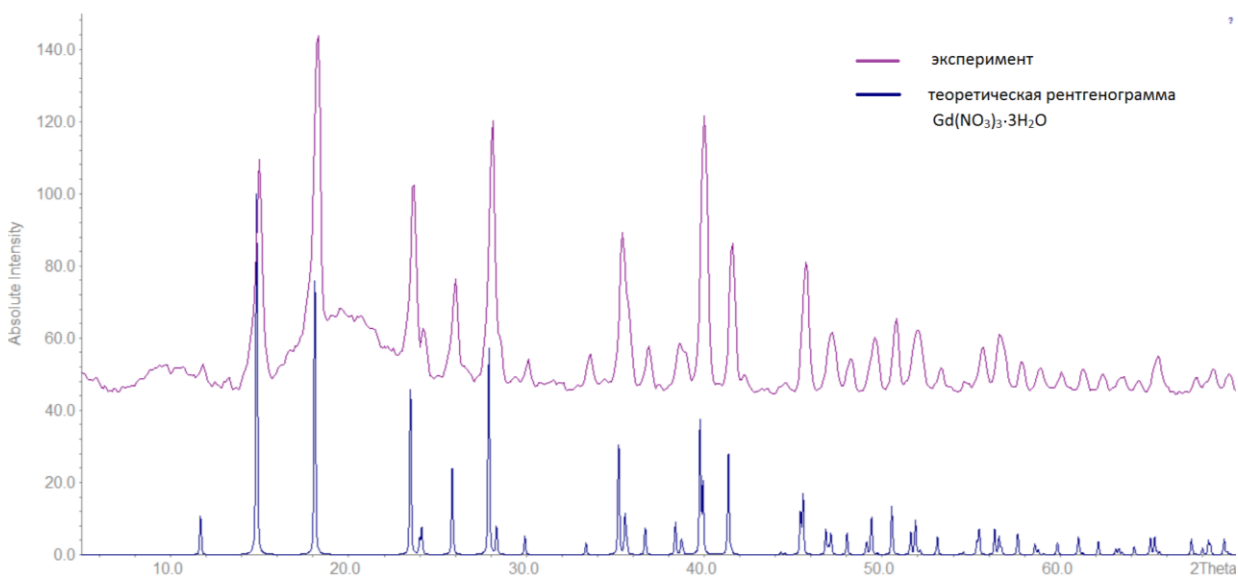


Рис.3.19 Сравнение экспериментальной и теоретической рентгенограмм для образца $Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.

Таблица. 3.8. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для $Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

	$Gd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
Сингония	Тригональная
Пр.гр.	$R \bar{3}$
a, Å	11.9390(10)
b, Å	11.9390(10)
c, Å	11.1180(10)
α , °	90.00
β , °	90.00
γ , °	120.00
V, Å ³	1372.4(2)
Z	6
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2.906
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.71073
Температура, К	293(2)
θ (max), град.	31.99
Число рефлексов изм. / независимых	1140 / 1071
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	1020
Число параметров в МНК	58
wR ₂	0.0450
R ₁	0.0230

3.2.7 Растворение металлов в N₂O₄ в среде ионных жидкостей

Перспективным способом синтеза нитратных комплексов представляется взаимодействие металла с N₂O₄ в присутствии ионных жидкостей (ИЛ), - соединений с ионным характером связи, находящихся при комнатной температуре в расплавленном состоянии. На первой стадии такого взаимодействия происходит образование раствора нитрата в ИЛ, из которого в дальнейшем возможна кристаллизация разнообразных продуктов

В связи с этим, цель работы состояла в исследовании взаимодействия металлов и нитратов переходных металлов (Cu(II), Ni(II) (s=1), Nd (s=3/2)) с различными ионными жидкостями – солями 1-бутил-3-метилимидазолия.

3.2.7.1 Растворение N₂O₄ в ионных жидкостях. Синтез NO[BF₄]

На первом этапе было изучено взаимодействие N₂O₄ с рядом ИЛ: BMIm(CF₃SO₂)₂N (ИЛ1), BMIm(CF₃COO) (ИЛ2), BMIm(BF₄) (ИЛ3). N₂O₄ и ИЛ предварительно охлаждали и приливали к ИЛ в объемном соотношении 1:1. Оказалось, что во всех случаях образуются растворы, а в случае ИЛ3 наблюдалось образование осадка. В дальнейшем методом РФА было показано, что образуется NO[BF₄]. Далее этот эксперимент был воспроизведен количественно. Тетрафторборат нитрозония получали взаимодействием N₂O₄ с тетрафтороборатом BMIm[BF₄] (ИЛ1). К охлажденному 1.5 мл (2.1 г) N₂O₄ добавляли 1.06 г ионной жидкости BMIm[BF₄], синтез проводили в стеклянной ампуле, снабженной магнитным мешальником, после чего ампулу запаивали. Образовался ярко-голубой раствор, который со временем при перемешивании и охлаждении в ледяной бане приобрел зеленую окраску и помутнел (кристаллическая взвесь белого цвета). Содержимое ампул в течение нескольких часов перемешивали на магнитной мешалке, далее оставляли в сосуде Дьюара, заполненном теплой водой при температуре 35-45 °С, на двое суток. По прошествии двух дней раствор стал прозрачным и приобрел более насыщенную зеленую окраску, для последующей кристаллизации продукта ампулу поместили в холодильник. При охлаждении до 0 °С раствор становится густым и вязким и приобретает выраженную голубую окраску. Так как при охлаждении значительной кристаллизации продукта не наблюдалось, было принято решение ввести дополнительное количество N₂O₄, с целью высаливания продукта. Вторичное введение N₂O₄ проводили при охлаждении порциями по 0.9 г, при введении второй порции N₂O₄ наблюдалось выпадение белого осадка, наблюдалось расслоение смеси, которое со временем пропало. Конечное соотношение реагентов с смеси: m(ИЛ) = 1.06 г, m (N₂O₄) = 3.893, что

соответствует мольному соотношению $\text{L} : \text{N}_2\text{O}_4 = 0.005 : 0.042 = 1 : 8.4$). В результате выдерживания при температуре около 40°C в течение 2 месяцев произошло укрупнение кристаллов до размеров, пригодных для проведения рентгеноструктурного эксперимента. Бесцветные кристаллы $\text{NO}[\text{BF}_4]$ пластинчатой формы на воздухе быстро разлагаются под действием влаги, в воде растворяются с выделением газообразных оксидов азота NO и NO_2 , что характерно для солей нитрозония. Состав вещества был установлен методом РСА. Структурные данные и параметры эксперимента представлены в таблице 3.10.

3.2.7.2 Синтез $(\text{BMIM})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$.

В ряде случаев получение нитрата металла проводили *in situ* непосредственно в растворе ионной жидкости. Для этого к переходным металлам (Cu , Ni , Ln), помещенным в стеклянные ампулы, добавляли диоксид азота (IV) N_2O_4 и ионные жидкости. К ампулам герметично присоединяли хлоркальциевые трубки, заполненные фосфорным ангидридом, и помещали в сосуд Дьюара со льдом. Во всех случаях наблюдалось растворение металла, сопровождавшееся выделением бесцветного газа, бурящего на воздухе. В течение нескольких суток растворение металла заканчивалось, после чего охлаждение реакционной смеси прекращали. Далее уже при комнатной температуре в течение нескольких дней из растворов удалялся избыток диоксида азота. После этого ампулы запаивали и оставляли для кристаллизации. Основные результаты изучения взаимодействия нитратов металлов с ионными жидкостями сведены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9. Параметры экспериментов взаимодействия металлов и нитратов металлов с ионными жидкостями: BMIm(CF₃SO₂)₂N (IL1), BMIm(CF₃COO) (IL2), BMIm(BF₄) (IL3) и BMImN(CN)₂ (IL4)

Металл	IL	Масса исходных реагентов, г.				Т, сут.	Продукт	
		Металл	Нитрат	N ₂ O ₄	IL		Внешний вид	Состав
Cu	IL1	0.4736		3.404	23.874	7	Сине-зеленые кристаллы	NO[Cu(NO) ₃]
	IL2	0.08		0.575	4.39	30	Синие иглы в вязком синем растворе	(BMIM) ₂ [Cu ₂ (TFA) ₆]
	IL3		0.412		11.639	7	Бесцветные кристаллы	NO[BF ₄]
	IL4		0.811		20.780	7	Зеленая густая смолистая масса	-
Ni	IL2	0.0598		0.0429	3.3559	Реакции не произошло		
Eu	IL1	0.1124		0.808	5.901		Светлые, желтоватые кристаллы	(NO) ₃ Eu ₂ (NO ₃) ₉
Nd	IL4		0.675		7.687		густая смолистая масса красно-коричневого цвета	

В случае ионной жидкости BMIm(CF₃SO₂)₂N через семь суток образовались сине-зеленые кристаллы, которые согласно данным РФА, представляли собой нитратокупрат нитрозония NO[Cu(NO₃)₃].

Для получения (BMIM)₂[Cu₂(TFA)₆] смесь порошка металлической меди и BMIm(CF₃COO) помещали в стеклянный реактор с выходом на колонку с P₂O₅, добавляли избыток N₂O₄, и оставляли в сосуде Дьюара, заполненном льдом, на двое суток. При этом металл быстро растворялся и раствор приобрел сине-зеленую окраску. По прошествии двух суток раствор стал более густой, окраска насыщенная зелено-синяя. Для удаления остатков непрореагировавшего N₂O₄ раствор перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение часа, после чего смесь помещали в стеклянную ампулу и запаивали. В течение недели из раствора выпали синие игольчатые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Часть кристаллов была отобрана в сухом боксе для

проведения РСА. Согласно результатам РСА, кристаллы представляют собой новый биядерный комплекс меди- трифтороацетат $(\text{BMIm})_2\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6$. Структурные данные и параметры эксперимента представлены в таблице 3.10.

Таблица. 3.10. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для

	$(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	NOBF_4
Сингония	моноклинная	орторомбическая
Пр.гр.	$P 2_1/n$	$Pnma$
a, Å	16.466(3)	8.856(2)
b, Å	15.871(3)	5.6314(14)
c, Å	17.043(3)	6.8410(16)
α , °	90.00	90.00
β , °	117.32(3)	90.00
γ , °	90.00	90.00
V, Å ³	3957.08(140)	341.17(14)
Z	8	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.81884	2.274
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.71073	0.71073
Размер кристалла, мм	0.6×0.11×0.08	0.5×0.5×0.2
Температура, К	100(2)	150(2)
θ (max), град.	29.18	28.48
Число рефлексов изм. / независимых	27526 / 10646	3097 / 458
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	6311	417
Число рефлексов / параметров в МНК		37
wR ₂	0.0743	0.0529
R ₁	0.0755	0.0240

3.3 Физические измерения

3.3.1 Проведение физических измерений $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

Полученные образцы были использованы для измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости. Также были проведены измерения по неупругому рассеянию нейтронов и измерения методом мюонной спектроскопии.

3.3.1.1 Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов

Крупные монокристаллы, полученные в ходе нескольких синтезов, были отобраны для проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (эксперимент и последующая обработка данных были выполнены коллегами из Helmholtz-Zentrum (Берлин, Германия), Dr. Ch. Balz и V. Lake). Так как данный метод требует использования образцов большой массы (обычно около 1 г), то для проведения измерений полученные монокристаллы были соосно закреплены на специальном держателе (рис 3.20а). Всего было проведено три эксперимента, главная задача которых заключалась в установлении величины обменного взаимодействия вдоль цепи, а также обменных взаимодействий по рангу и диагонали, характеризующих взаимодействие между цепями.

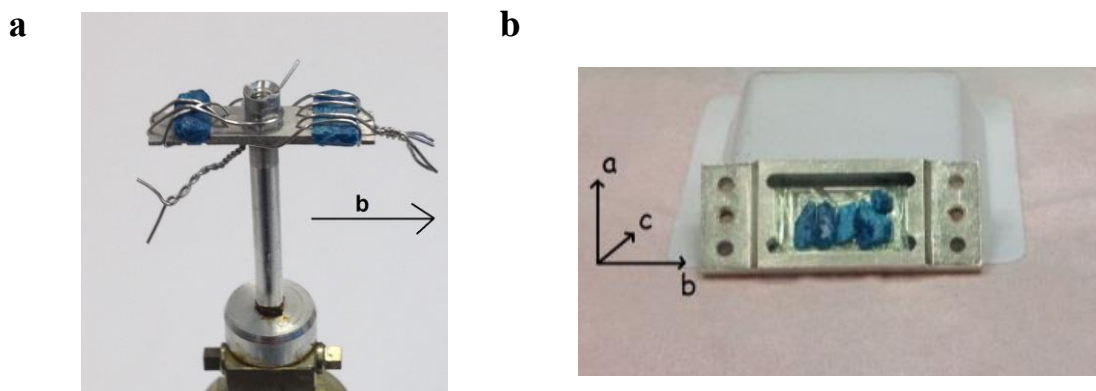


Рис.3.20 Монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, полученные в ходе эксперимента 1 (а) и 4(б) а) закрепленные на держателе, для проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов; б) на серебряной пластинке для проведения μSR -спектроскопии.

Для правильной ориентации кристаллов на пластине, использовали рентгеновский метод Лауэ – спектроскопии. Лауэграмма образца для проведения эксперимента по неупругому рассеиванию нейтронов приведена на рисунке 3.21.

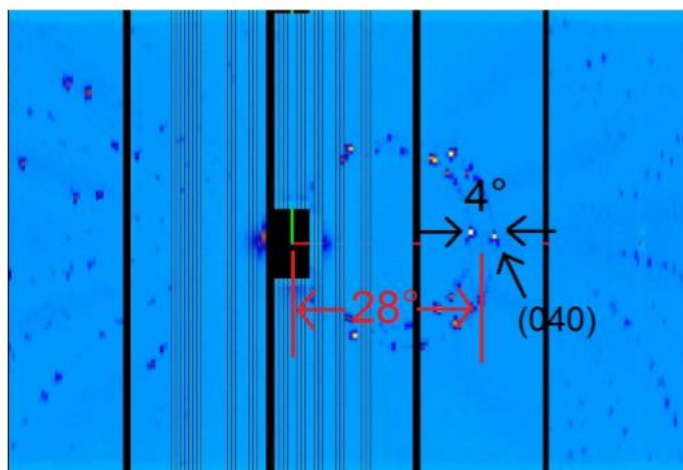


Рис.3.21 Лауэграмма образца $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ для проведения эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов.

3.3.1.2 Измерения методом мюонной спектроскопии (μSR -спектроскопии)

Для установления температуры трехмерного антиферромагнитного упорядочения, а также выявления природы этого перехода, проводили эксперименты по μSR -спектроскопии. Для проведения μSR -спектроскопии было отобрано 5 монокристаллов с общей массой 133 мг, которые были смонтированы соосно на серебряную пластину и ориентированы таким образом, что кристаллографическая ось b была расположена параллельно пластине, а c располагалась вертикально (рис. 3.20 б).

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Стратегия поиска нитратов с протяженной структурой

Следует отметить, что нитратная группа является лигандом относительно слабого поля, кроме того, она не склонна к проявлению мостиковой функции [1]. Поэтому для получения нитратных комплексов d-элементов с протяженной структурой необходимо соблюдать ряд условий, а именно:

1) в реакционной среде должны отсутствовать лиганды более сильного поля (включая молекулы воды), или их количество должно быть значительно ограничено.

2) необходимо создавать условия для кристаллизации соединений, в которых на один атом металла приходится относительно небольшое количество нитратных групп. В этом случае для насыщения координационной сферы атома-комплексобразователя нитратная группа должна проявлять повышенную суммарную дентатность, что приводит к образованию протяженных структур.

Легко видеть, что для двухзарядных атомов-комплексобразователей при отсутствии других лигандов наименьшее значение $\alpha = (\text{число NO}_3\text{-групп})/(\text{число атомов металла}) = 2$ достигается в несольватированных нитратах $TM(NO_3)_2$. Они характеризуются каркасным строением. Тринитратометаллаты ($\alpha = 3$), представленные в основном солями нитрозония $NO[TM(NO_3)_3]$, также характеризуются протяженными структурами независимо от природы катиона TM^{2+} . При дальнейшем увеличении α начинает проявляться индивидуальность атома-комплексобразователя. Так, например, среди известных тетранитратокупратов, в которых на один атом меди приходится четыре NO_3 – группы ($\alpha=4$) нет ни одного соединения, содержащего мостиковые нитратные группы. Все они включают в свой состав изолированные анионы $[Cu(NO_3)_4]^{2-}$, в случае никеля критическое значение α больше (таблица 4.1). Среди известных тетранитратоникелатов с $\alpha = 4$ есть как островные, так и цепочечные структуры. Для смешаннолигандных нитратных комплексов меди(II), в которых в ближайшую координационную сферу центрального атома наряду с двумя или тремя нитратными группами входят и другие лиганды, характерно образование бесконечных цепочечных структур. Так, например, бесконечные цепи состава $Cu(NO_3)_2(H_2O)_2$ присутствуют в кристаллической структуре $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (кристаллохимическая формула $[Cu(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O$), а в структурах $Cu(NO_3)_2(H_2O)$ и $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ присутствуют бесконечные цепи состава $Cu(NO_3)_3(H_2O)$.

Таблица 4.1. Тип структуры ряда нитратных комплексов меди и никеля состава $A_x[M_m(NO_3)_l]$ в зависимости от количества NO_3 -групп, приходящихся на 1 атом металла α . $= l/m$.

α	$M=Cu$	Тип структуры*	$M=Ni$	Тип структуры
2	$\beta, \gamma-Cu(NO_3)_2$ [7]	3D/3D	$Ni(NO_3)_2(H_2O)_2$ [53]	2D
	$\alpha-Cu(NO_3)_2$ [6]	2D/3D	$Ni(NO_3)_2$ [35]	3D
	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	0D/1D		
	$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [47]	1D/2D		
3	$NO[Cu(NO_3)_3]$ [26]	1D/2D	$NO[Ni(NO_3)_3]$	3D
	$K[Cu(NO_3)_3H_2O]$ [50]	0D/1D	$(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2HNO_3$ [21]	1D (ленты)
3.5	_____		$A_3[Ni_2(NO_3)_7]$ $A = Rb$ [27], NH_4^+	1D (ленты)
4	$A_2[Cu(NO_3)_4]$, $A=Na-Cs, NH_4, Ag$	0D/0D	$K_2[Ni(NO_3)_4]$ [13]	1D
			$K_2[Ni(NO_3)_4] \cdot HNO_3$ [27]	1D
			$Cs_2[Ni(NO_3)_4]$	0D

* Для производных меди(II) характер протяженности указан без/с учетом дополнительных (удлиненных) связей.

Поэтому для получения комплексов желаемой размерности необходимо не только тщательно подбирать условия синтеза и соотношение реагентов, но и учитывать природу атома-комплексообразователя.

4.1.1 Сопоставление методов синтеза НК с протяженной структурой, применявшиеся в работе

В работе были использованы четыре синтетических подхода:

- 1) Кристаллизация из азотнокислых растворов в условиях вакуумированного эксикатора при использовании в качестве осушителя P_2O_5 или H_2SO_4 .
- 2) Ампульный синтез из смеси $HNO_3 + N_2O_4 + N_2O_5$
- 3) Взаимодействие металла с N_2O_4 в среде ионной жидкости; обменные реакции в ионных жидкостях.
- 4) Получение несольватированных нитратов методом термического разложения нитратометаллатов нитрозония $NO[M(NO_3)_3]$

Данные синтетические подходы позволяют проводить направленный синтез соединений желаемой размерности: безводных нитратов, нитратометаллатов нитрозония, гидратов нитратов и некоторых нитратоникелатов (таблица 4.2).

Таблица 4.2. Методы синтеза, использованные в работе (серым цветом отмечены новые соединения или соединения, для которых в ходе данной работы было впервые установлено кристаллическое строение).

Ампульный синтез	Кристаллизация в эксикаторе	Разложение в вакууме	$M + N_2O_4 + IL$
$NO[M(NO_3)_x]$	$A[M(NO_3)_x]$	$M(NO_3)_2$	
$NO[Cu(NO_3)_3]$	$K[Cu(NO_3)_3] \cdot H_2O$	$\gamma-Cu(NO_3)_2$	$NO[Cu(NO_3)_3]$
			$NO[Co(NO_3)_3]$
$\alpha-, \beta- NO[Ni(NO_3)_3]$	$Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$	$Ni(NO_3)_2$	$NOBF_4$
$(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ (HNO_3)		$Co(NO_3)_2$	$(BMIm)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$
$NO[Co(NO_3)_3]$		$Pr(NO_3)_3$	
$NO_x[Pr(NO_3)_{3+x}]$		$PrO(NO_3)$	
	$Gd(NO_3)_3(H_2O)_3$		

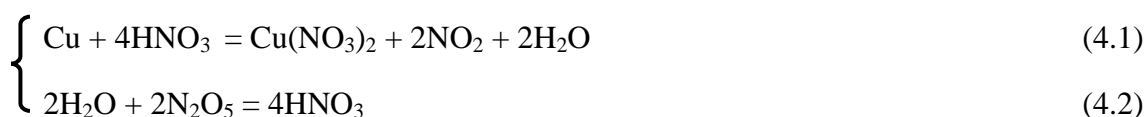
Метод синтеза нитратных комплексов в вакуумированном эксикаторе над P_2O_5 , был разработан в нашей лаборатории ранее. Как было показано в разделе 2.3.3, в ходе выдерживания азотнокислых растворов реагентов в реакторе-эксикаторе над фосфорным ангидридом [26], азотная кислота из раствора постепенно испаряется и реагирует с P_2O_5 , образуя при этом оксиды азота N_2O_5 и N_2O_4 поглощаются исходным азотнокислым раствором, выполняя роль источника катионов нитрония и нитрозония, а также выполняя дегидратирующую функцию. С помощью этого метода в нашей работе были получены нитратоникелат рубидия $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$, и два гидрата $Gd(NO_3)_3(H_2O)_3$ и $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$ (для получения последнего методика была модифицирована).

По сравнению с классическим подходом, состоящем в использовании жидкого N_2O_4 в присутствии полярных органических растворителей, способ синтеза нитратных комплексов в реакторе-эксикаторе имеет явные преимущества, заключающиеся в разнообразии получаемых продуктов и простоте экспериментального оформления. Немаловажно также и то, что кристаллизацией в эксикаторе удается получить однофазные сухие образцы в виде относительно крупных монокристаллов, в то время как синтез с использованием жидкого N_2O_4 обычно приводит к получению поликристаллического

образца, который необходимо тщательно промывать от примеси органического растворителя.

Однако у этого метода есть ряд недостатков. К ним относится невозможность воспроизводимо получать смеси с определенным, достаточно высоким содержанием оксидов азота, из-за чего, в частности, из раствора может кристаллизоваться не только $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, но и моногидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$. Вторым недостатком – длительность эксперимента (обычно 3-4 недели), из-за чего за время синтеза в растворе может накапливаться некоторое количество примесей – нерастворимых продуктов взаимодействия летучих оксидов азота и паров азотной кислоты с компонентами вакуумной смазки. Как правило, количество этих примесей невелико, но, по-видимому, именно они препятствуют формированию достаточно крупных (с размерами до 1 см) монокристаллов.

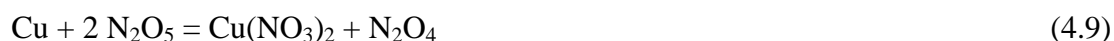
Ампульный метод развивает метод синтеза нитратных комплексов в эксикаторе над P_2O_5 . Этот метод был разработан нами впервые в ходе решения одной из экспериментальных задач: получении крупных монокристаллических образцов нитратокупрата нитрозония для проведения физических измерений. В отличие от синтеза 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. Оксиды азота необходимы для того, чтобы химически связать воду, образующуюся при растворении меди (4.1), и подавить нежелательное образование воды, которое происходит за счет равновесия дегидратации азотной кислоты (4.6):



При этом уравнения (4.4) и (4.5) – обратимы, поэтому для образования нитратометаллатного комплекса необходимо поддерживать высокую концентрацию N_2O_4 . Кроме того, четырехокись азота служит источником катионов нитрозония.

Растворение меди можно описать и по-другому:





Этот вариант, по-видимому, лучше отражает истинный механизм процесса, однако, в любом случае, растворение меди приводит к расходованию азотного ангидрида и накоплению N_2O_4 .

Количество металлической меди подбирали таким образом, чтобы образовавшийся нитрат меди при повышенной температуре образовывал истинный раствор, а при постепенном охлаждении раствор становился насыщенным, и начиналась кристаллизация $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Рост кристаллов при таком способе синтеза происходит в запаянной ампуле за счет охлаждения горячего раствора. Таким образом, никакие примеси в закрытую систему попасть не могут, что сокращает количество центров зародышеобразования и способствует получению крупных монокристаллов.

Ампульный метод синтеза близок к хорошо известному синтетическому подходу, согласно которому металл, хлорид металла или его гидратированный нитрат выдерживают в избытке азотного ангидрида N_2O_5 при атмосферном давлении [5] или в запаянной ампуле [21]. С помощью такого подхода авторам указанных работ удалось получить ряд нитратометаллатов нитрозония, в том числе $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ и $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Однако авторы [21] не могут управлять соотношением реагентов. Так, при описании эксперимента они упоминают, что взаимодействие металла происходило с «жидким» азотным ангидридом, однако в чистом состоянии N_2O_5 представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, наличие «жидкого» N_2O_5 при комнатной температуре и состав полученных продуктов $((\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3)$ свидетельствует о присутствии в системе азотной кислоты и оксида азота (IV), которые могли образоваться в результате разложения полученного N_2O_5 (период полураспада N_2O_5 при комнатной температуре составляет 10 часов [18]), и взаимодействии его с влагой воздуха. Кроме того, азотная кислота могла попасть в реакционную смесь непосредственно в ходе получения N_2O_5 при взаимодействии азотной кислоты с фосфорным ангидридом. Таким образом, описанный в литературе метод не позволяет контролировать состав реакционной смеси, и, тем самым, воспроизводимо получать однофазные образцы нитратных комплексов определенного состава. Кроме того, исследователи [9] сразу запаивают реакционную смесь, содержащую металл и избыток азотного ангидрида, в стеклянные ампулы, что может привести к взрыву, так как N_2O_5 быстро разлагается при комнатной температуре с выделением кислорода, что приводит к росту давления внутри ампулы. (см. раздел 2.3.1.). По этой

причине в ходе отработки нового синтетического подхода было установлено, что следует избегать большого избытка азотного ангидрида: обычно его количество превышало стехиометрически необходимое не более, чем на 20-30%.

Примененный синтетический подход полностью себя оправдал. Данным методом удалось вырастить крупные монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ массой до 500 мг (Рис. 4.1.a), что позволило провести прецизионные эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов и μSR -спектроскопии. Также с помощью данного метода удалось получить крупнокристаллический образец $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$, и ранее неизвестные полиморфные модификации нитатоникеллатов нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ в виде однофазных поликристаллических образцов.

Призматические кристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ сине-зеленого цвета вытянуты вдоль направления b , грани гладкие с выраженным углом моноклинности, размеры полученных кристаллов достигали 1 см. Ярко-зеленые игольчатые кристаллы $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$ достигали в длину 1.5 см, имели призматическую уплощенную форму, ширина игл около 1 мм (рис. 4.1b). В случае нитратоникеллатов нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ не было получено крупнокристаллических образцов, по-видимому, из-за низкой растворимости комплекса в азотнокислом растворе, кристаллы обоеих модификаций представляли собой объемные призмы с размерами кристаллов около 0.5 – 1 мм, на стенках ампулы кристаллизовалось несколько более крупных кристаллов с размерами до 2 мм. Триклинный нитратокобальтат нитрозония $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ кристаллизовался в виде объемных кристаллов темно-фиолетового цвета, форма кристаллов призматическая.

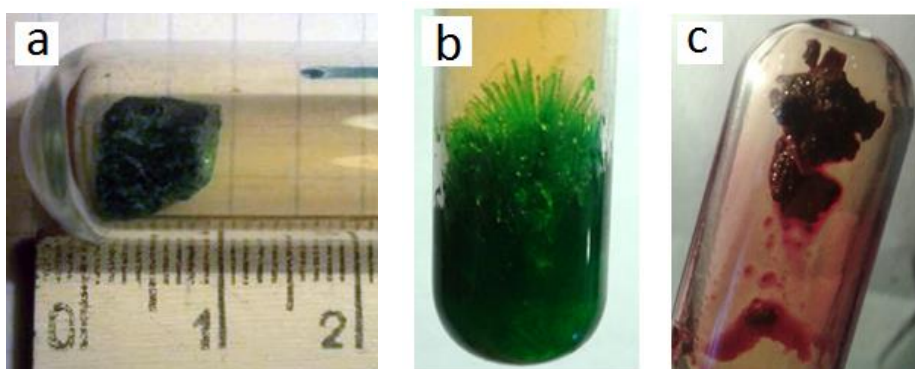


Рис.4.1 Кристаллы, выращенные из смеси $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-N}_2\text{O}_5\text{-M}(\text{NO}_3)_2$ в запаянной ампуле а) $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (табл.3.1., опыт 6); б) $\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$ (табл.3.2. , опыт 3) в) $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$.

4.1.2 Оптимизация состава реакционной смеси $N_2O_5 + HNO_3 + N_2O_4$

Одно из преимуществ нового синтетического подхода состоит в том, что состав реакционной смеси можно целенаправленно изменять, создавая условия для кристаллизации тех или иных продуктов. Так, например, в таблице 4.3. представлены массовые соотношения реагентов в исходных смесях, а также в конечных смесях после прохождения реакции с порошком меди и разложения избыточного количества N_2O_5 .

Таблица 4.3. Начальные (ω_1) и конечные (ω_2) концентрации (в массовых %) компонентов реакционной смеси для синтеза $NO[Cu(NO_3)_3]$ (без учета содержания меди в растворе), а также мольные соотношения компонентов конечной смеси n , нормированные на 1 моль $Cu(NO_3)_2$.

Реагент	HNO_3			N_2O_5	N_2O_4		
	ω_1	ω_2	n	ω_1	ω_2	n	
1	31.18	35.5	5.3	56.35	12.47	64.5	6.6
2	21.38	25.4	3.6	50.7	27.91	74.6	7.26
3	20.77	63.3	6.25	14.00	65.23	36.7	2.48
4	45.72	51.5	8.39	23.26	31.02	48.5	5.4
5	36.16	29	3.23	23.01	40.88	71	5.4
6	42.06	49.8	5.35	27.04	30.1	50.1	3.69

В конечном растворе, из которого происходит рост кристаллов, N_2O_5 отсутствует, так как он связывает образовавшуюся воду, вступает в реакцию с металлической медью, а после быстро разлагается, образуя N_2O_4 . Поэтому количество N_2O_4 в растворе возрастает (таблица 4.3. колонки выделенные серым). На фазовой диаграмме двухкомпонентной системы $N_2O_4 - HNO_3$ нанесены составы конечных смесей, область, в которой проводилась кристаллизация продукта, отмечена на диаграмме красным прямоугольником (рис. 4.2.). При высоких концентрациях N_2O_4 наблюдается уменьшение растворимости $NO[Cu(NO_3)_3]$, что способствует кристаллизации.

Однако при концентрации N_2O_4 выше 50% наблюдается расслаивание раствора. Кроме того, при температуре выше 80 °C кристаллическая фаза $NO[Cu(NO_3)_3]$ согласно [10] разлагается до $Cu(NO_3)_2$ с образованием вязкого, склонного к пересыщению раствора. Поэтому кристаллизацию тринитратокупрата нитрозония целесообразно проводить в области концентраций N_2O_4 от 20 до 50% и температурах не выше 60 °C (опыты № 3, 4, 6, табл. 4.3.).

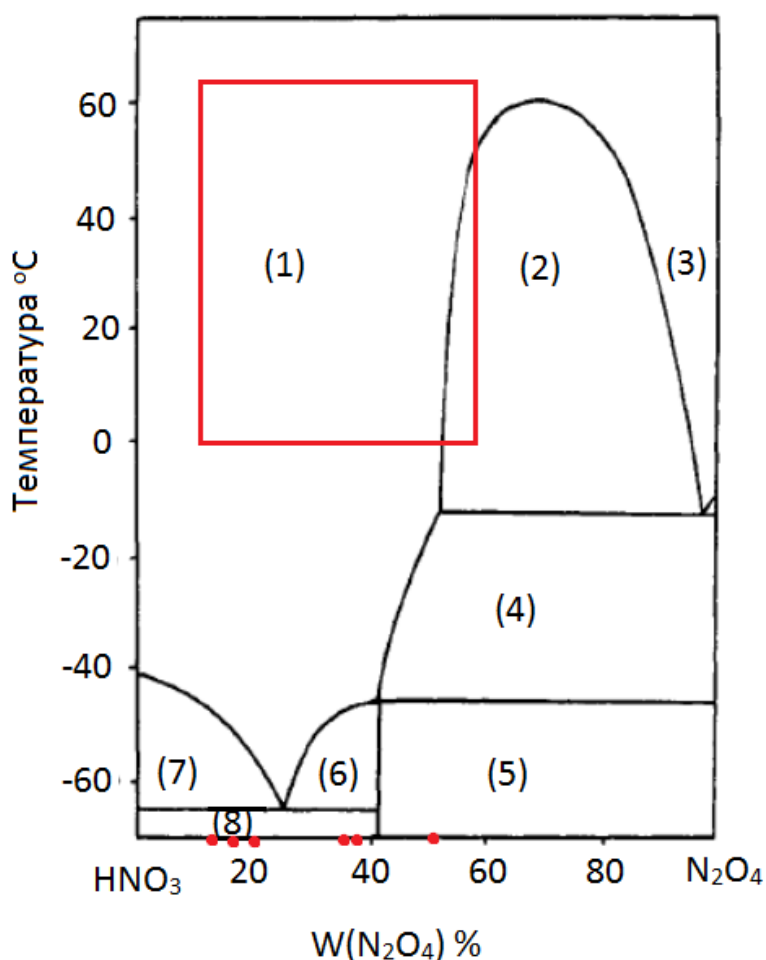
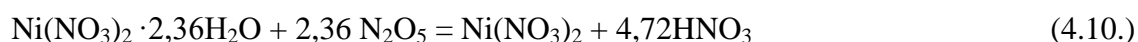


Рис.4.2 Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$ с указанием концентрационной области проведения кристаллизации $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Красные точки – массовая доля N_2O_4 в конечных растворах, красный прямоугольник – область составов и температур, которая соответствует проведению синтеза. (1) – область раствора N_2O_4 в HNO_3 : жидкая фаза А; (2) – область расслоения 2 жидкие фазы А и В; (3) – жидкая фаза В: раствор HNO_3 в N_2O_4 ; (4) – твердый N_2O_4 + жидкая фаза А; (5) – твердый N_2O_4 + твердый $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$; (6) – твердый $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ + жидкая фаза А; (7) – жидкая фаза А + твердая HNO_3 ; (8) – твердая HNO_3 + твердый $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$

Также ампульный метод применяли для синтеза нитратоникелатов нитрозония. Был получен кристаллический образец $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, размеры полученных кристаллов позволили провести рентгеноструктурные исследования и впервые установить кристаллическое строение данного соединения. В этом случае мольное соотношение $\text{Ni}:\text{N}_2\text{O}_5=1:3$ было выбрано с учётом следующих равновесий:



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, их синтезировали взаимодействием жидкого N_2O_4 с металлом или хлоридом металла в присутствии полярного органического растворителя, например, этилацетата. При этом образуется мелкокристаллический $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ [5], а также $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ [12]. Для получения $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ образовавшийся тетранитратокобальтат необходимо разложить в вакууме при температуре около $50\text{ }^\circ\text{C}$ [36]. Однако, кристаллическое строение этих соединений и наличие полиморфных модификаций оставалось неизвестным. Это объясняется тем, что крайне гигроскопичные и высокореакционноспособные нитратометаллаты нитрозония трудно получить в виде однофазных хорошо закристаллизованных образцов, используя «классические» методы синтеза.

В аналогичных условиях были также выращены кристаллы $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$ (рис. 4.1. б). Взаимодействие протекает по схеме:

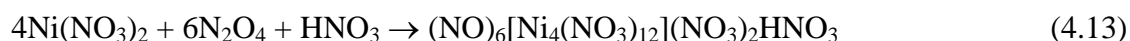
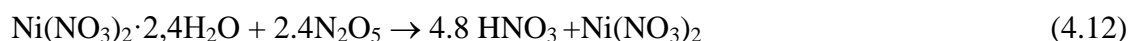


Таблица 4.4. Условия синтеза нитратоникелатов нитрозония в запаянной ампуле.

мольные соотношения реагентов v/v(Ni)			$\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$	продукты
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	N_2O_4	HNO_3		
1	3.92	10.7	0,366	$\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$
1	7.3	11.1	0,658	$(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2\text{HNO}_3$

Рассмотрение равновесия (4.14) показывает, что увеличение концентрации N_2O_4 способствует образованию $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$:

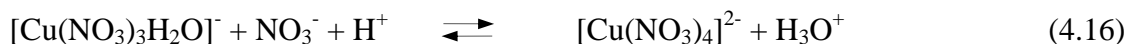
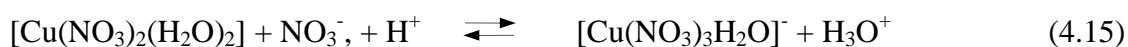


Действительно, при увеличении количества N_2O_4 (таблица 4.4.) продуктом кристаллизации является соединение $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$, впервые полученное в работе [21]. В отличие от нашей работы, вещество было получено в результате

взаимодействия порошка металлического никеля со свежеприготовленным азотным ангидридом N_2O_5 в запаянной стеклянной ампуле. Так как авторы [21] не вводили в реакционную смесь ни HNO_3 , ни N_2O_4 , то получение монокристаллов $NO_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2(HNO_3)$ в их работе можно рассматривать как в определённой степени случайный результат. Примененный нами метод позволяет получать это вещество, как и другие нитратоникелаты нитрозония, целенаправленно, в качестве однофазного образца.

4.1.2.2 Синтез $K[Cu(NO_3)_3 \cdot H_2O]$

В ходе оптимизации условий синтеза акванитратокупрата калия азотнокислый раствор, содержащий стехиометрическую смесь нитратов калия и меди выдерживали в условиях вакуумированного эксикатора над осушителем. Использование в качестве осушителя фосфорного ангидрида приводило к накоплению в растворе катионов нитрозония NO^+ с последующей кристаллизацией $NO[Cu(NO_3)_3]$. При использовании в качестве осушителя концентрированной H_2SO_4 вместо фосфорного ангидрида создаются менее жесткие условия дегидратации, так как серная кислота лишь обратимо поглощает пары HNO_3 (без образования N_2O_5), и не препятствует частичной диссоциации HNO_3 с образованием H_2O . Однако использование концентрированной серной кислоты в качестве осушителя приводит к образованию смеси $K_3[Cu(NO_3)_5]$ и $Cu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$. Поэтому в качестве осушителя была выбрана смесь H_2SO_4 с P_2O_5 . В этих условиях устанавливается равновесие между искомым продуктом $K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$, в котором в координационном окружении меди находится одна молекула H_2O , и кристаллогидратом $Cu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$, в котором атом меди координирует две молекулы воды, а также безводным $K_3[Cu(NO_3)_5]$, содержащим анионы $[Cu(NO_3)_4]^{2-}$:



Для смещения равновесия (4.15) вправо необходимо увеличить концентрацию нитратных групп NO_3^- , что было сделано в эксперименте 6 (см раздел 3.2.9.) за счет добавления нитрата лития. Нитрат лития был выбран потому, что в отличие от других щелочных металлов, для катионов лития нехарактерно образование нитратометаллатов с участием 3d-металлов [26].

4.1.3 Синтез с использованием ионных жидкостей

В данной работе проводилось изучение возможности использования ионных жидкостей в качестве реакционной среды для растворения металлов под действием жидкого N_2O_4 . В качестве ионных жидкостей были выбраны достаточно устойчивые к окислению и нитрованию соли бутилметилимидазолия (*BMIm*)A с анионами $A^- = [BF_4]^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, CF_3COO^- .

На первой стадии исследования было изучено отношение ионных жидкостей к жидкому тетраоксиду азота. Установлено что при взаимодействии жидкого N_2O_4 с тетрафтороборатом бутилметилимидазолия *BMIm*[BF_4] выпадает мелкокристаллический осадок, который представляет собой тетрафтороборат нитрозония $NO[BF_4]$. Образование катиона нитрозония в системе свидетельствует о протекании диссоциации N_2O_4 , взаимодействие проходит по следующей схеме:



Данные эксперимента являются прямым подтверждением того, что ионные жидкости действительно способствуют гетеролитической диссоциации жидкого тетраоксида азота.

В случае растворения N_2O_4 в других исследованных нами ионных жидкостях *BMIm*A образование осадка не наблюдалось. Проведенный эксперимент продемонстрировал достаточно высокую химическую устойчивость катиона *BMIm*⁺ по отношению к оксиду азота(IV) – сильному окислителю, а также нитрующему и нитрозирующему агенту. После выдерживания смеси *BMIm*[BF_4] с N_2O_4 в запаянной ампуле при температуре 35-40 °С в течение двух недель каких-либо заметных изменений, свидетельствующих об образовании побочных продуктов, обнаружено не было.

Кроме того, в данных условиях синтеза удалось получить кристаллический образец $NO[BF_4]$ с размерами кристаллов, пригодными для проведения рентгеноструктурного эксперимента. Несмотря на то, что первое структурное исследование $NO[BF_4]$ было проведено еще в 1937 г, имеющиеся структурные данные недостаточно точны и не были внесены в структурный банк данных [108].

4.1.3.1 Взаимодействие металлов с N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей.

На следующем этапе было проведено изучение взаимодействия металлов с жидким N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей. (Результаты проведенных экспериментов указаны в таблице 3.8, в раздел 3.2.7.)

Наиболее интересные результаты были получены в случае меди. При использовании ионной жидкости $BMIIm(CF_3SO_2)_2N$ через семь суток образовались сине-зеленые кристаллы, которые согласно данным РФА, представляли собой нитратокупрат нитрозония $NO[Cu(NO_3)_3]$ [26]. В опыте с участием $BMIIm[BF_4]$ в течение такого же времени образовался мелкокристаллический осадок $NO[BF_4]$. В случае использования трифторацетата бутилметилимидазолия $BMIImCF_3COO$ образовался расплывающийся на воздухе осадок, состоящий из синих игл, который, согласно данным РФА, не соответствовал каким-либо известным фазам. В течение месяца кристаллы укрупнились до размеров, пригодных для проведения рентгеноструктурного эксперимента, в результате которого состав полученного вещества был идентифицирован как $(BMIIm)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$. Сходство порошковой дифрактограммы с теоретической подтвердило однофазность полученного образца.

4.2 Рентгеноструктурные исследования

4.2.1 Кристаллическое строение нитратометаллатов нитрозония $\text{NO}[M(\text{NO}_3)_3]$ (где $M = \text{Ni}, \text{Co}$)

С помощью ампульного синтеза были получены 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 β - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$.

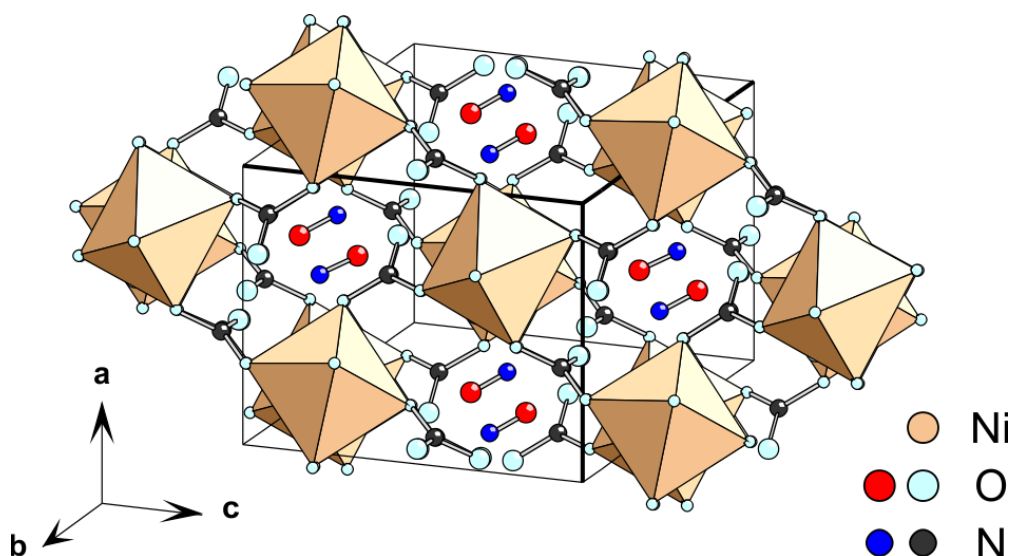


Рис.4.3 Кристаллическое строение триклинной модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. (Атомы N и O катионов нитрозония для наглядности показаны другим цветом)

Рентгеноструктурный анализ показал, что моноклинная α - и триклинная 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. 4.3). 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.

В структуре α - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ расстояния Ni-O изменяются в пределах от 2.041 до 2.084 Å (среднее 2.065 Å), шесть валентных углов O-Ni-O, опирающихся на ребра октаэдра, изменяются в пределах от 80 до 105 град (таблица 4.5). В триклинной

модификации имеется два структурно независимых атома никеля, каждый из которых находится в локальном центре инверсии. Окружение атома Ni1 искажено несколько сильнее (расстояния Ni-O составляют от 2.054 до 2.105 Å), шесть валентных углов O-Ni-O, опирающихся на противоположные грани октаэдра, составляют 80, 80 и 83°, в то время, как октаэдрический полиэдр атома Ni2 менее искажен: расстояния Ni-O составляют 2.070, 2.072 и 2.073 Å, углы, опирающиеся на ребра октаэдра, отклоняются от 90° не более чем на 6° (таблицы 4.5, 4.6).

И в триклинной и в моноклинной модификациях можно выделить бесконечные цепи, в которых атомы никеля, связаны между собой кристаллографически эквивалентными нитратными группами, занимающими транс-вершины октаэдрического полиэдра [NiO₆]. Через каждый атом никеля проходит три таких цепи (рис. 4.4). Их рассмотрение позволяет выявить различия в кристаллическом строении двух полиморфных модификаций NO[Ni(NO₃)₃]. Так, цепи с наибольшим расстоянием Ni···Ni (5.987 и 6.059 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно) имеют сходное строение. Мостиковые NO₃-группы на основе атома N3 и N1 в структурах α- и β- модификаций соответственно связывают атомы Ni по анти-анти-типу, при этом атомы Ni и N, входящие в такие цепи, лежат, практически, на одной прямой, а направление концевых связей N-O в соседних звеньях цепи изменяется на противоположное (рис. 4.4. а). Интересно отметить, что в соединении (NO)₆[Ni₄(NO₃)₁₂](NO₃)₂·HNO₃ присутствует анион [Ni₄(NO₃)₁₂]⁴⁻ в виде лестницы, направляющие которой по своему строению напоминают цепи этого типа.

Цепи с более коротким расстоянием Ni···Ni (5.727 и 5.661 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно) также как и вышеописанные цепи, содержат мостиковые нитратные группы, проявляющие анти-анти- тип связывания (рис. 4.4. б). Атомы никеля, формирующие эти цепи, лежат на одной прямой, однако, атомы N (N1 и N3 в структурах α- и β- модификаций) от этой прямой заметно отклоняются. Можно также отметить, что в силу центросимметричности окружения атомов никеля в триклинной модификации, концевые атомы O соседних мостиковых нитратных групп направлены в противоположные стороны (торсионный угол O9N3···N3'O9' равен 180°), в то время как в моноклинной модификации торсионный угол O1N2···N2'O1' составляет 58°.

Наибольшие различия наблюдаются в строении цепей с минимальным расстоянием Ni···Ni (5.247 и 5.207 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно), в которых мостиковая NO₃-группа связывает атомы никеля по син-анти- типу. Так, в структуре m-NO[Ni(NO₃)₃] в окружении каждого атома Ni одна NO₃-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. 4.4 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.

Учитывая наиболее короткие расстояния Ni···Ni, в триклинной и моноклинной модификациях, можно выделить слои, построенные из цепей второго и третьего типа (рис. 4.5). В этих слоях атомы никеля образуют четырехугольную сетку, напоминающую слои в дигидрате Ni(NO₃)₂(H₂O)₂, с той разницей, что все цепи, которые можно выделить в дигидрате, имеют такое же строение, что и цепи третьего типа в триклинной модификации NO[Ni(NO₃)₃].

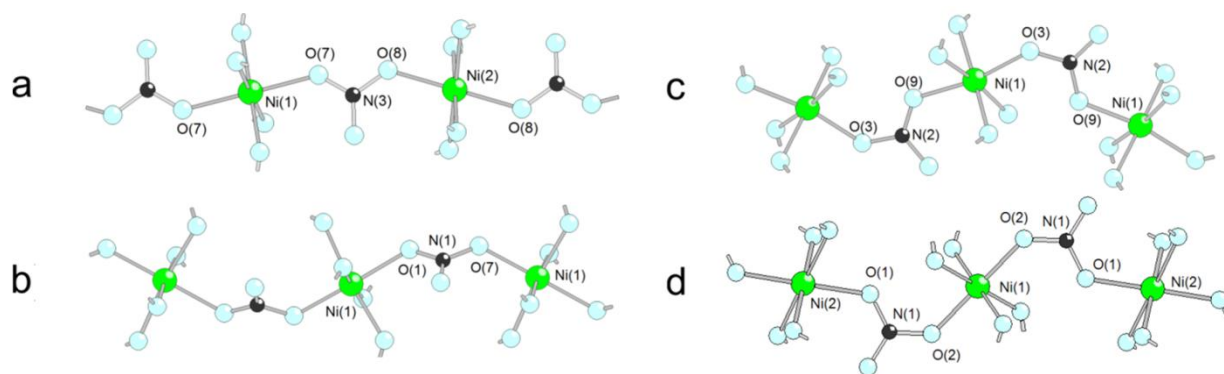


Рис.4.4 Строение цепей в полиморфных модификациях NO[Ni(NO₃)₃]. Цепи с анти-анти типом связывания NO₃- групп: (а) цепи первого типа для моноклинной модификации и (b) – цепи второго типа для триклинной модификации; цепи с син-анти способом связывания NO₃- группа: (с) цепи третьего типа для моноклинной модификации и (d) цепи третьего типа для триклинной модификации.

Интересно отметить, что в соединении K₂[Ni(NO₃)₄] также присутствуют бесконечные цепи [Ni(NO₃)₄]²⁻, однако, в отличие от рассматриваемых структур две син-анти- мостиковые нитратные группы в этих цепях занимают цис-позиции в окружении атомов никеля.

В отличие от дигидрата, в котором слои [Ni(NO₃)₂(H₂O)₂] объединяются между собой с помощью водородных связей, в структурах тринитратоникелатов нитрозония слои объединены в трехмерный каркас с помощью мостиковых нитратных групп анти-анти-типа, связывающих атомы никеля из разных слоев на расстоянии около 6 Å, как указано на рисунке 4.6.,. Учитывая, что цепи первого типа, связывающие слои, в обеих

модификациях по своему строению очень похожи, можно предположить, что в ходе фазового перехода из одной модификации в другую, изменения затрагивают только рассмотренные выше слои, причем наибольшие изменения должны произойти в цепях третьего типа. Можно также предположить, что структурное превращение не сопряжено с разрывом каких-либо связей, а лишь с определенным согласованным поворотом некоторых мостиковых нитратных групп, а также смещением атомов никеля и катионов нитрозония. К сожалению, в ходе нашего исследования нам не удалось зафиксировать фазовое превращение из одной модификации в другую. Сопоставление объема, приходящегося на одну формульную единицу в каждой из этих структур (171.1 и 171.0 Å для моноклинной и триклинной модификаций соответственно) не позволяет выявить низкотемпературную модификацию. Не удалось также однозначно выявить экспериментальные условия синтеза, позволяющие воспроизводимо получать ту или иную модификацию. В подавляющем большинстве случаев в результате синтеза образовывался однофазный образец с триклинной сингонией. Этот факт, а также то, что в случае кобальта удалось получить только триклинный аналог, может свидетельствовать, что триклинная модификация является более устойчивой.

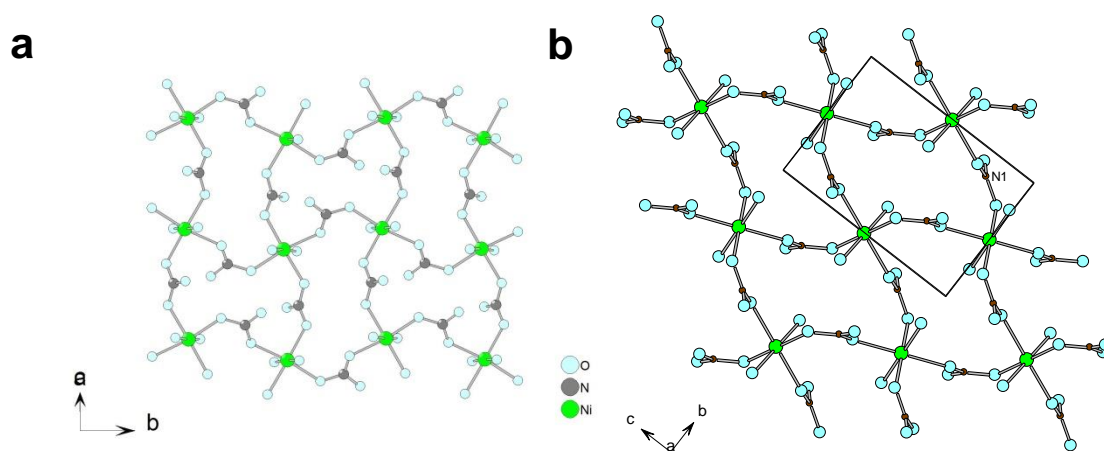


Рис.4.5 а) строение слоя $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]^-$ структуры $(\text{NO})[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. Для наглядности нитратные группы NO_3^- , связывающие слои между собой, не приведены. б) строение слоя $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ структуры $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Катионы нитрозония размещаются в полостях каркаса, причем они смещены из центра полости (рис. 4.6.). Длина связи N-O (0.99 и 1.05 Å в α - и β - модификациях соответственно) является типичной для катиона нитрозония [26]. Нитрозильный атом азота образует более прочные контакты с окружающими атомами O нитратных групп. Так, в структуре β - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ имеется 4 контакта $\text{N}\cdots\text{O}$ на расстояниях от 2.44 до 2.66

Å и еще 4 контакта на расстояниях от 2.91 до 3.17 Å. Контакты O···O с участием нитрозильного атома O заметно слабее (9 контактов на расстояниях от 2.72 до 3.14 Å), причем, примерно половина относится к тем же самым атомам O, с которыми контактирует атом N. Аналогичная тенденция наблюдается и в структуре моноклинной модификации: катион нитрозония образует 7 контактов N···O длиной от 2.49 до 3.07 Å и 9 контактов O···O длиной от 2.73 до 3.16 Å

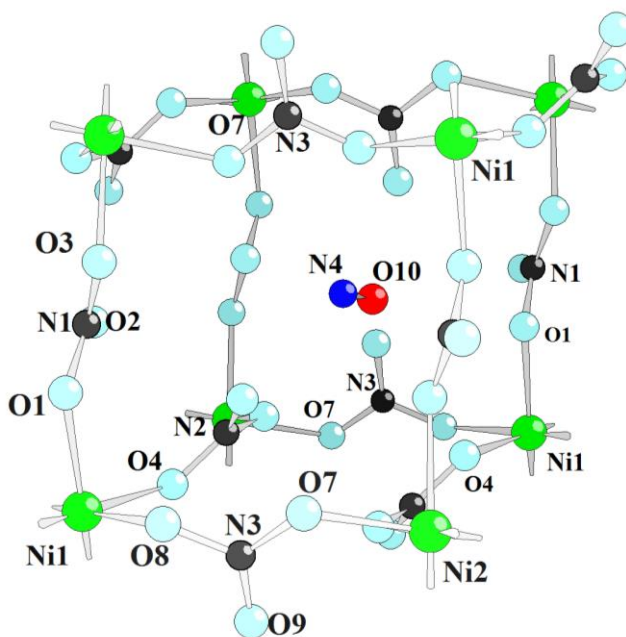


Рис.4.6 Фрагмент кристаллической структуры триклинной модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$.

Тринитратокобальтат нитрозония триклинной сингонии изоструктурен производному никеля. Так как рентгеноструктурный эксперимент для нитратокобальтата был выполнен при температуре 100 К, а обе модификации тринитратоникелатов изучались при комнатной температуре, то близость объемов производных кобальта и никеля означает, что при комнатной температуре объем элементарной ячейки соединения кобальта будет больше, чем никеля. Это согласуется с уменьшением эффективного ионного радиуса при переходе от $\text{Co}(\text{II})$ к $\text{Ni}(\text{II})$. Сопоставление длин связей и валентных углов в структурах $\beta\text{-NO}[\text{TM}(\text{NO}_3)_3]$ свидетельствует, что, структуры обоих соединений очень похожи.

Из-за различий в способе связывания мостиковых нитратных групп изменяется взаимное расположение атомов металла, что может существенно влиять на характер обменного взаимодействия. Поэтому небольшие различия в строении цепей могут

привести к существенным различиям магнитной подсистемы, что делает данные соединения интересными объектами для изучения их магнитных свойств.

Таблица 4.5. Избранные углы и расстояния для моноклинной модификации нитратоникелата нитрозония α -NO[Ni(NO₃)₃] (номер депонирования в базу данных кристаллических структур неорганических соединений - ICSD 427984)

	Длина связи, Å		Валентный угол, °
Ni1 – O2	2.0725(16)	O1 – Ni1 – O7'	180.000
Ni1 – O5	2.0742(15)	O5 – Ni1 – O7	84.277(55)
Ni1 – O7	2.0728(10)	O5' – Ni1 – O7	95.723(55)
Ni2 – O1	2.0609(16)	O5 – Ni1 – O5'	180.000
Ni2 – O4	2.1049(15)	O5 – Ni1 – O2	87.403(54)
Ni2 – O8	2.0549(13)	O5' – Ni1 – O2	92.597(54)
N1 – O1	1.2629(17)	O2 – Ni1 – O7	84.587(55)
N1 – O2	1.2703(23)	O2' – Ni1 – O7	95.413(55)
N1 – O3	1.2286(22)	O2 – Ni1 – O2	180.000
N2 – O4	1.2829(22)	O1 – Ni2 – O1'	180.000
N2 – O5	1.2616(19)	O1 – Ni2 – O4	83.202(54)
N2 – O6	1.2215(19)	O1' – Ni2 – O4	96.798(54)
N3 – O7	1.2656(20)	O4 – Ni2 – O4'	180.000
N3 – O8	1.2840(14)	O1 – Ni2 – O8	80.091(55)
N3 – O9	1.2130(23)	O1' – Ni2 – O8	99.909(55)
N4 – O10	1.0294(43)	O4 – Ni2 – O8	80.165(56)
		O4' – Ni2 – O8	99.835(56)
		O8 – Ni2 – O8'	180.000
		O2 – N1 – O1	119.087(130)
		O2 – N1 – O3	119.376(150)
		O1 – N1 – O3	121.518(144)
		O4 – N2 – O5	116.537(135)
		O4 – N2 – O6	120.849(157)
		O5 – N2 – O6	122.612(151)
		O7 – N3 – O8	114.210(137)
		O7 – N3 – O9	123.711(156)
		O8 – N3 – O9	122.069(146)

Таблица 4.6. Избранные углы и расстояния для триклинной модификации нитратоникелата нитрозония β -NO[Ni(NO₃)₃] (номер депонирования в базу данных кристаллических структур неорганических соединений - ICSD 427894), а так же изоструктурного нитратокобальтата нитрозония NO[Co(NO₃)₃] (номер депонирования в базу данных кристаллических структур неорганических соединений - ICSD 427909)

	Длина связи, Å			Валентный угол, °	
	Co	Ni		Co	Ni
M1 – O2	2.21104(2)	2.0725(16)	O7 – Co1 – O7'	180.000	180.000
M1 – O5	2.1104(2)	2.0742(15)	O5 – Co1 – O7	83.739(4)	84.277(55)
M1 – O7	2.0827(3)	2.0728(10)	O5' – Co1 – O7	96.261(5)	95.723(55)
M2 – O1	2.0987(2)	2.0609(16)	O5 – Co1 – O5'	180.000	180.000
M2 – O4	2.1095(2)	2.1049(15)	O5 – Co1 – O2	86.898(4)	87.403(54)
M2 – O8	2.0825(2)	2.0549(13)	O5' – Co1 – O2	93.102(4)	92.597(54)
N1 – O1	1.2627(2)	1.2629(17)	O2 – Co1 – O7	94.651(4)	84.587(55)
N1 – O2	1.2686(1)	1.2703(23)	O2' – Co1 – O7	85.394(4)	95.413(55)
N1 – O3	1.2328(1)	1.2286(22)	O2 – Co1 – O2	180.000	180.000
N2 – O4	1.2831(1)	1.2829(22)	O1 – Co2 – O1'	180.000	180.000
N2 – O5	1.2635(1)	1.2616(19)	O1 – Co2 – O4	96.184(4)	83.202(54)
N2 – O6	1.2686(1)	1.2215(19)	O1' – Co2 – O4	83.816(4)	96.798(54)
N3 – O7	1.2717(1)	1.2656(20)	O4 – Co2 – O4'	180.000	180.000
N3 – O8	1.2855(2)	1.2840(14)	O1 – Co2 – O8	79.319(4)	80.091(55)
N3 – O9	1.2102(1)	1.2130(23)	O1' – Co2 – O8	100.681(5)	99.909(55)
N4 – O10	1.0636(1)	1.0294(43)	O4 – Co2 – O8	79.559(4)	80.165(56)
			O4' – Co2 – O8	100.441(4)	99.835(56)
			O8 – Co2 – O8'	180.000	180.000
			O2 – N1 – O1	118.962(8)	119.087(130)
			O2 – N1 – O3	119.420(7)	119.376(150)
			O1 – N1 – O3	121.593(8)	121.518(144)
			O4 – N2 – O5	116.461(7)	116.537(135)
			O4 – N2 – O6	120.893(10)	120.849(157)
			O5 – N2 – O6	122.643(9)	122.612(151)
			O7 – N3 – O8	114.265(8)	114.210(137)
			O7 – N3 – O9	123.627(7)	123.711(156)
			O8 – N3 – O9	122.094(7)	122.069(146)

4.2.2 Кристаллическое строение новой модификации безводного нитрата меди γ -Cu(NO₃)₂

В литературе описано две модификации Cu(NO₃)₂, их кристаллическое строение и методы получения представлены в разделах 2.4 и 2.6. В нашем случае условия синтеза по сравнению с литературными были изменены: получение кристаллического возгона Cu(NO₃)₂ проводилось при атмосферном давлении в течение длительного времени (примерно месяца). В результате по данным рентгеноструктурного анализа была получена ранее неизвестная модификация безводного нитрата меди(II) Cu(NO₃)₂. (обозначим ее γ -). При решении этой структуры возникли серьезные трудности, связанные с так называемым, полисинтетическим двойникованием, когда ориентация растущего кристалла изменяется послойно. Однако, практически, идентичные параметры были установлены независимо в трех рентгеноструктурных экспериментах. Надежным подтверждением существования γ -Cu(NO₃)₂ была бы качественная рентгенограмма поликристаллического образца. К сожалению, получение качественной рентгенограммы представляет трудную задачу, так как вещество демонстрирует исключительную гигроскопичность: несмотря на применяемые меры предосторожности в ходе съемки дифрактограммы происходит обводнение образца. На лучшей из имеющихся рентгенограмм (рис. 3.16) можно видеть линии, отвечающие β - и γ -Cu(NO₃)₂, а также линии тригидрата.

Строение полученного соединения очень похоже на уже известную β -модификацию, структура представляет собой трехмерный каркас (рис. 4.7).

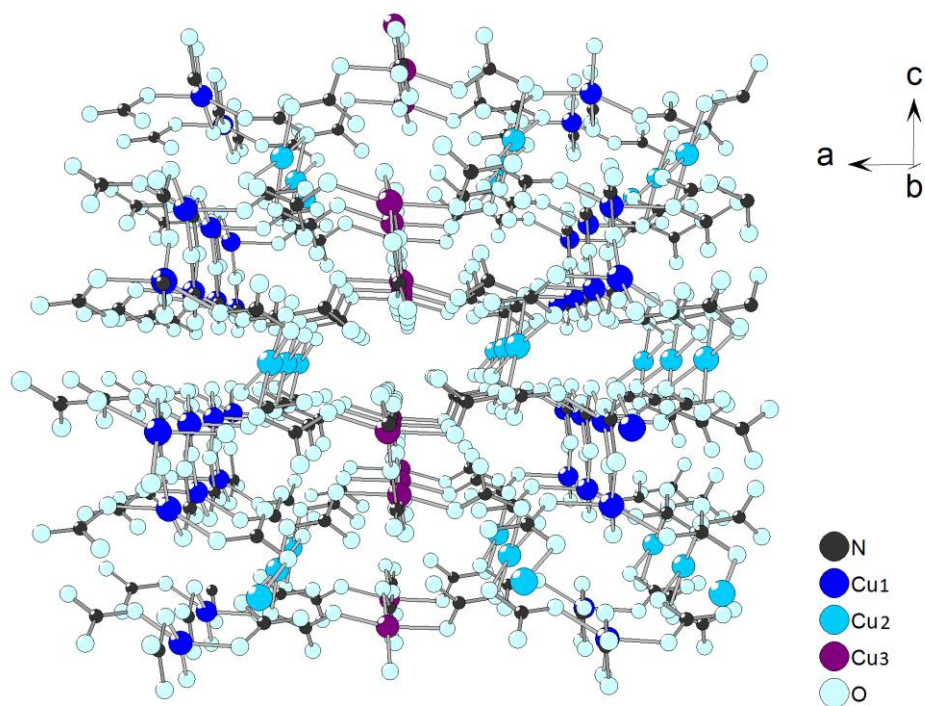


Рис.4.7 Кристаллическое строение γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (атомы Cu показаны разным цветом для наглядности).

В отличие от β -модификации, в которой присутствует 2 кристаллографически неэквивалентных атома меди, в состав γ - модификации входят три кристаллографически независимых атома меди, каждый из которых координирует 4 нитратные группы. Каждая из нитратных групп образует с атомом меди одну прочную связь длиной около 2.0 Å, в результате чего, формируется искаженный квадратный полиэдр $[\text{CuO}_4]$. Две нитратные группы, занимающие транс-позиции, размещаются по одну сторону относительно плоскости этого квадрата, а две другие – по разные (рис. 4.8a). Две нитратные группы в цис-позициях, образуют дополнительные удлинённые связи с этим же атомом меди на расстояниях 2.4-2.6 Å. Таблица углов и расстояний представлена в приложении 4. Следует отметить, что координационное окружение атомов меди структуре β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ значительно более симметрично. Так, атом Cu(1) находится в локальном центре симметрии, атом Cu(2) образует типичное псевдододекаэдрическое окружение (см. рис. 4.8 b)

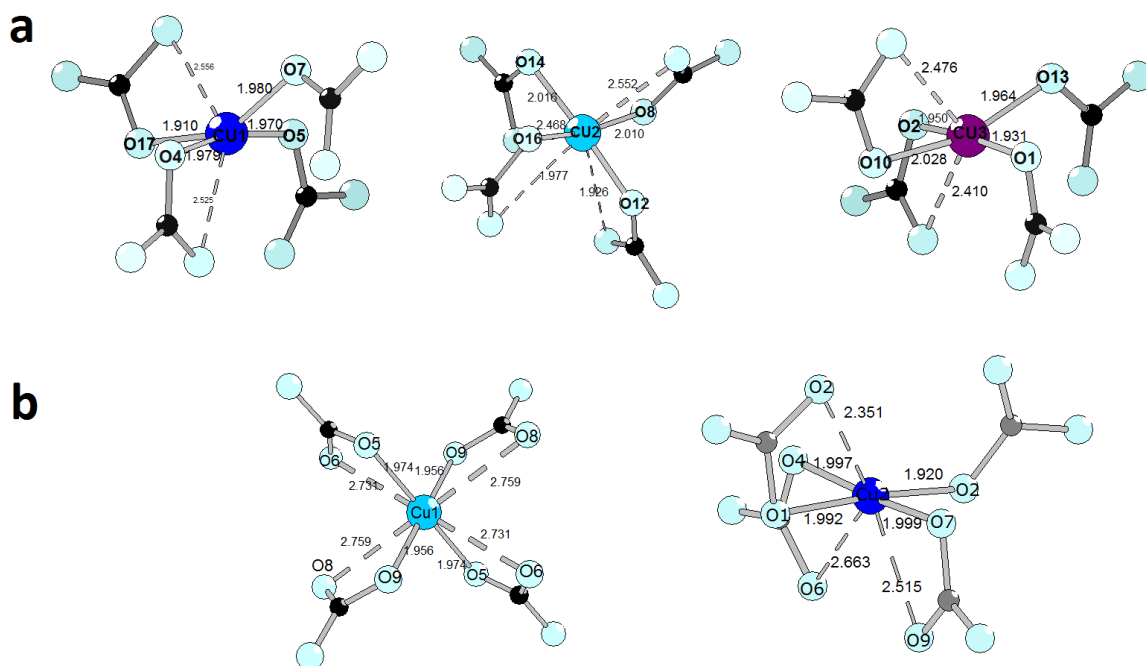


Рис.4.8 Окружение атомов меди а) в структуре γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; б) в структуре β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. С указанием длин соответствующих связей в Å.

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, направленные вдоль оси b . Строение этих цепей в обеих структурах очень похоже, что отражается в близости параметров b этих структур: 7.516 и 7.392 Å соответственно в β - и γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ модификациях (рис. 4.9).

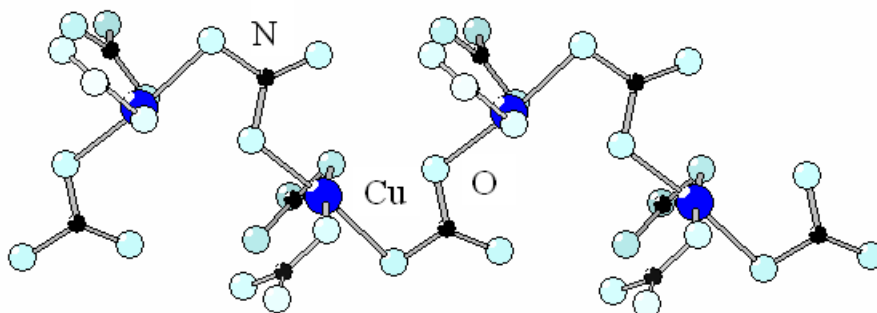


Рис.4.9 Строение цепей на основе атомов Cu(1) и Cu (3) в структуре γ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Цепи, направленные вдоль оси *b*, скреплены между собой при помощи атомов меди другого типа. В β -модификации эту роль выполняют атомы Cu(1), а в γ -Cu(NO₃)₂ – атомы Cu(2). Каждый из таких атомов с помощью мостиковых нитратных групп соединен с четырьмя вышерассмотренными цепями. Причем, в обеих модификациях две цепи присоединяются к центральному квадрату [CuO₄] по одну сторону относительно его плоскости, а две – по другую. Различие состоит в том, что в β -модификации цепи, присоединенные с одной стороны, связаны с цис-вершинами центрального квадрата [CuO₄], а в γ -Cu(NO₃)₂ – с транс-вершинами. Это приводит к различному строению образующихся трехмерных каркасов. Так, в структуре γ -Cu(NO₃)₂ вдоль оси *a* образуется ажурные цепочки, включающие чередующиеся «кольца» из четырех атомов меди (рис. 4.11). В β -Cu(NO₃)₂ модификации строение таких цепочек другое (рис. 4.12). Сопоставление объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну формульную единицу ($V(\alpha) > V(\beta) > V(\gamma)$), позволяет сделать вывод, что γ -модификация является самой устойчивой. Это соответствует условиям синтеза этих полиморфных форм, Действительно, α -модификация образуется при осторожном разложении NO[Cu(NO₃)₃], β -форма – при относительно быстром возгоне α -формы в вакууме, а кристаллы γ -модификации выращивали в течение 3-4 недель при атмосферном давлении, т.е. в условиях, наиболее близких к равновесным.

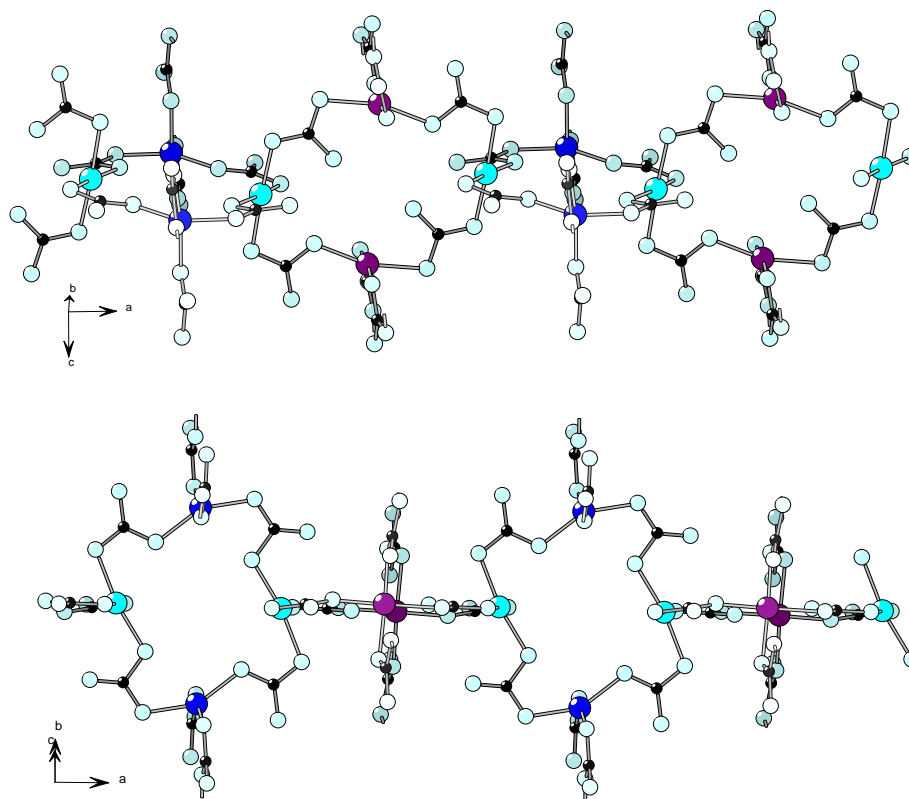


Рис.4.10 Кольца в структуре γ -Cu(NO₃)₂. Две различные проекции.

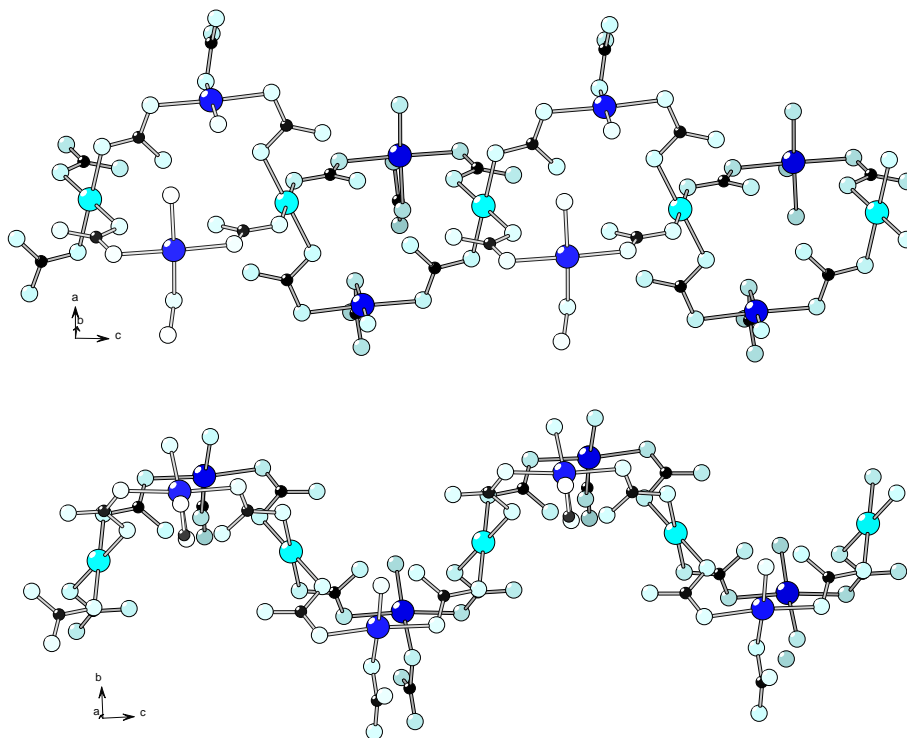


Рис.4.11 Кольца в структуре β - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Две различные проекции.

Для образца, полученного в эксперименте 2 (см. раздел 3.2.5.), были проведены исследования зависимости магнитной восприимчивости от температуры (рис. 4.12.), которые показали вероятное наличие фазового перехода первого рода при температуре 230К, однако природу перехода установить пока не удалось.

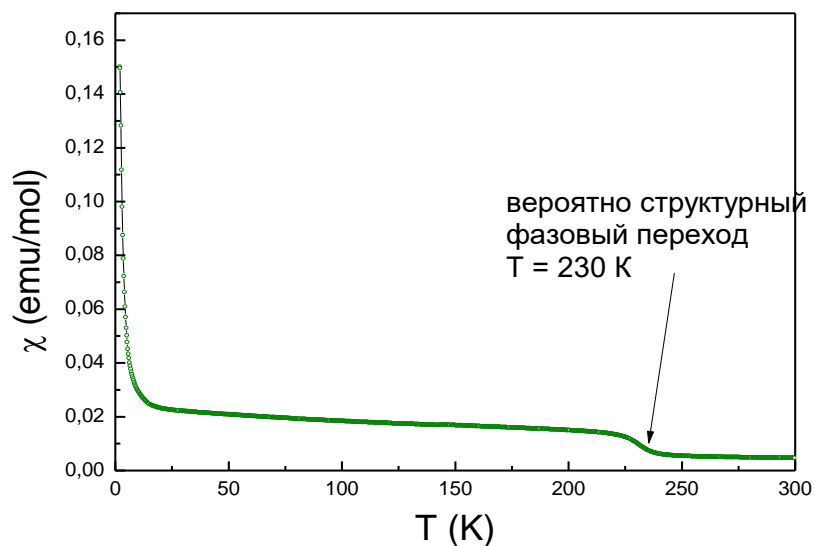


Рис.4.12 Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ полученного в ходе эксперимента 2.

4.2.3 Кристаллическое строение $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В ходе выдерживания азотнокислого раствора гексагидрата нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вакуумированном эксикаторе над P_2O_5 образовался крупнокристаллический продукт, не содержащий катионов нитрозония NO^+ , который по данным РФА представлял собой ранее неизвестный нитратный комплекс гадолиния.

В результате проведения РСА было установлено, что получено новое вещество $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, изоструктурное изученному ранее тригидрату нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [106]. Соединение имеет молекулярное островное строение, атом гадолиния в структуре 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. 4.13): три атома кислорода, которые находятся над центрами трех вертикальных граней (т.е. шапочные вершины) удалены от центрального атома на большее расстояние по сравнению с атомами О, которые находятся в призме (рис. 4.14).

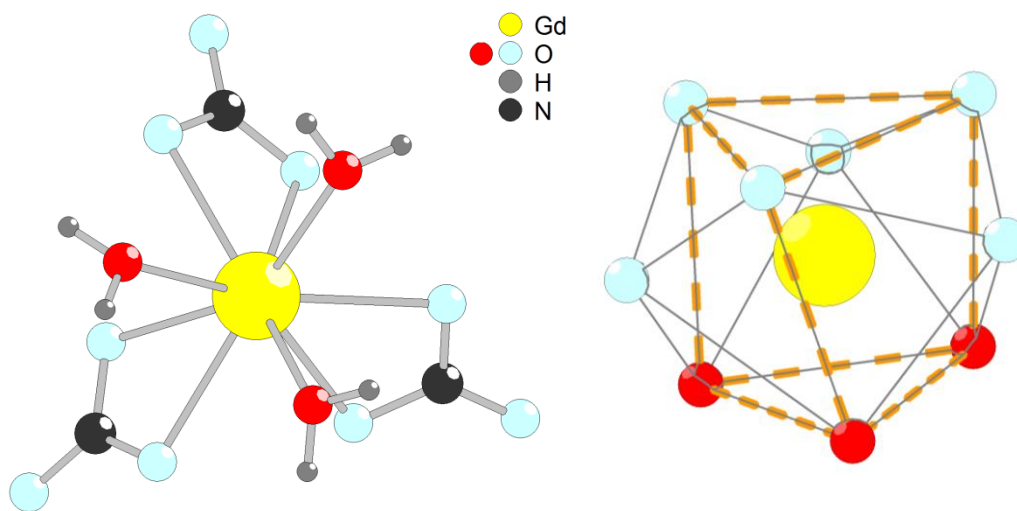


Рис.4.13 Строение молекулы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (слева), строение полиэдра $[\text{GdO}_9]$ (трехшапочная тригональная призма) (справа), для наглядности грани призмы указаны дополнительными пунктирными линиями.

Молекулы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ упакованы в тригональную ячейку, число молекулярных единиц в элементарной ячейке $Z = 6$ (рис. 4.14). Таблица валентных углов и расстояний представлена в приложении 7.

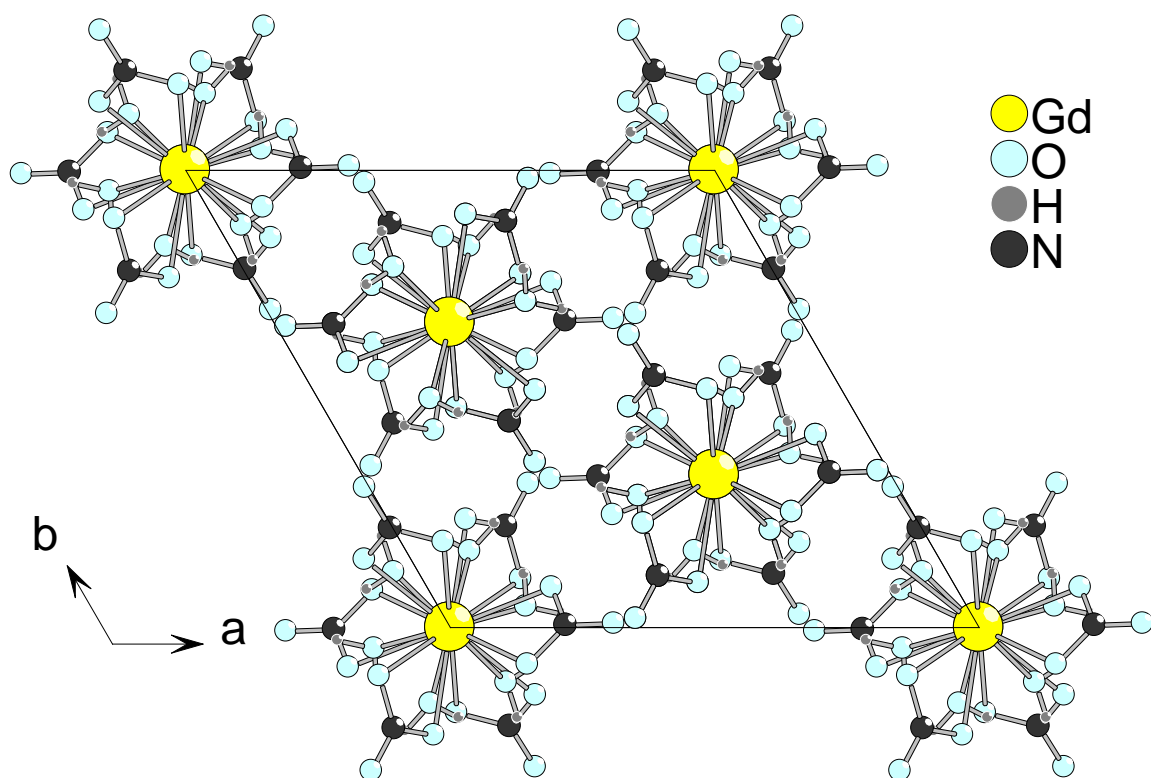


Рис.4.14 Проекция кристаллической структуры $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab .

4.2.4 Кристаллическое строение $\text{NO}[\text{BF}_4]$

Структура $(\text{NO})[\text{BF}_4]$ состоит из катионов нитрозония и тетрафторборат анионов. Окружение атома бора представляет собой слабо искаженный тетраэдр из четырех атомов фтора. Два расстояния B-F (1.385(1), 1.386(1) Å) несколько короче двух других ($2 \times 1.406(1)$ Å), величины углов F-B-F составляют от $108.43(9)^\circ$ до $111.25(9)^\circ$ (Рис. 4.12). Таблица углов и расстояний представлена в приложении 8.

Длина связи в разупорядоченном катионе NO^+ составляет 1.017(2) Å, что, согласно литературным данным, соответствует типичному для нитрозония расстоянию N-O [109], при этом позиции атомов N и O кристаллографически неразличимы. Каждый катион NO^+ образует контакты с атомами фтора семи окружающих его тетраэдров $[\text{BF}_4]$ на расстояниях $\text{N}(\text{O}) \cdots \text{F}$ 2.62–2.92 Å.

Островная структура $(\text{NO})[\text{BF}_4]$ изотипна сульфату бария, такое же строение имеют тетрафторбораты щелочных металлов $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ [110]. Таким образом, можно видеть, что эффективный размер катиона NO^+ близок к размерам катионов K^+ и Rb^+ .

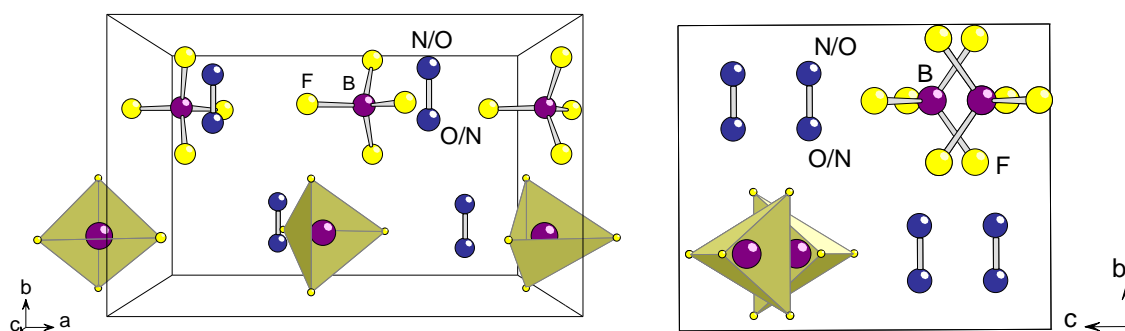


Рис.4.15 Кристаллическая структура $(\text{NO})[\text{BF}_4]$ (часть анионов BF_4^- изображена в виде тетраэдров): проекция вдоль оси c (слева), проекция вдоль оси a (справа).

В отличие от данного соединения, структуры тринитратометаллатов нитрозония не имеют аналогов среди нитратометаллатов щелочных металлов. Таким образом, в ряде структур катион NO^+ проявляет свою кристаллохимическую индивидуальность, отличающую его от других однозарядных катионов.

4.2.5 Кристаллическое строение $(BmIm)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$.

Согласно результатам РСА, кристаллы $(BmIm)_2[Cu_2(CF_3COO)_6]$ представляют собой новый биядерный комплекс меди (II) – трифторацетатокупрат бутилметилимидазолия. Он состоит из катионов 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия ($BmIm^+$) (в одном из двух кристаллографически независимых катионов $BmIm^+$ частично разупорядочена бутильная группа) и димерных анионов $[Cu_2(CF_3COO)_6]^{2-}$, 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 (рис. 4.16). Координационный полиэдр атома Cu(2) – искаженная тригональная бипирамида (рис. 4.16), образованная пятью атомами O пяти трифторацетатных групп. Атомы O(2), O(5) и Cu(2) образуют аксиальную ось (величина угла O(2)-Cu(2)-O(5) составляет 175.2°), почти перпендикулярную плоскости основания (валентные углы O-Cu-O с участием аксиальной вершины O(2) и экваториальных атомов O(4), O(8), O(11) близки к 90°). Углы в экваториальной плоскости заметно отличаются от идеального (86 , 134 и 140° по сравнению с идеальным углом 120°). Таблица избранных углов и расстояний представлена в приложении 9.

Концевая CF_3COO^- -группа в окружении атома Cu(1) разупорядочена по двум наборам позиций, отличающимся поворотом вокруг оси, проходящей через атом C(9) перпендикулярно плоскости карбоксилатной группы, в результате чего, карбоксилатная группа координируется за счет то одного, то второго атома кислорода. В основном варианте (атом O(9), заселенность 0.653) эта карбоксилатная группа является монодентатной (расстояния Cu-O составляют 1.976 и 2.791Å), тогда как для второго варианта с заселенностью 0.347 карбоксилатная группа имеет характер ассиметричной бидентатной (расстояния до атомов O(9A) и O(10A) составляют соответственно $2.19(3)$ и $2.41(3)$ Å). Основному варианту разупорядочения соответствует тригонально-бипирамидальная координация Cu(1), сходная с координацией атома Cu(2), тогда как для минорного варианта можно говорить об искаженной тетрагонально-бипирамидальной координации Cu(1). Без учета слабой дополнительной связи Cu-O(10A) геометрия полиэдра Cu(1) для основного и минорного вариантов упорядочения различается не так существенно: главное отличие состоит в удлинении связи Cu-O(9A), по сравнению со связью Cu-O(9), однако величины валентных углов близки (таблица 4.). Тригонально – бипирамидальные полиэдры атомов Cu(1) и Cu(2) весьма схожи. Можно видеть, что аксиальные связи Cu-O короче экваториальных, кроме того, один из трех углов в экваториальной плоскости (89.5 и 86.4° в окружении атомов Cu1 и Cu2, соответственно)

существенно меньше двух других (133.7, 135,7° и 133.7, 139.9°). Следует отметить, что для известных случаев тригонально-бипирамидальной координации меди(II) пятью атомами О наблюдаются сходные геометрические особенности (укороченность аксиальной оси и неравномерность углов и длин связей в экваториальной плоскости), что можно, по-видимому, объяснить проявлением эффекта Яна-Теллера. Так, в кислородном тригонально-бипирамидальном окружении атома Cu(2) структуры Cu₂OSO₄ [111] средние длины аксиальных и экваториальных связей весьма близки к соответствующим расстояниям, найденным в структуре (BIm)₂[Cu₂(CF₃COO)₆], однако валентные углы несколько различаются: между аксиальной осью и экваториальной плоскостью сильнее отклоняются от 90°, а в самой плоскости все три угла ближе к 120°, чем в описываемой структуре.

За счет мостиковых CF₃COO⁻-групп атомы меди объединяются в характерные димеры типа «китайский фонарик» (Рис. 4.16). Расстояние Cu···Cu аномально велико (3.15 Å), что, по-видимому, связано с электроноакцепторным действием трифторацетатного заместителя в аксиальной позиции. Для сравнения в кристаллической структуре нейтрального комплекса Cu₂(CF₃COO)₄(CH₃CN)₂ в котором аксиальную позицию в димерном «фонарике» занимают молекулы ацетонитрила, координационный полиэдр атома меди – тетрагональная пирамида, расстояние Cu···Cu составляет 2.77 Å [112]. Следует отметить, что переход от тетрагонально-пирамидальной к тригонально-бипирамидальной координации атома Cu как раз и приводит к удлинению расстояния Cu···Cu в димере. Действительно, обычно в димере квадратные пирамиды [CuO₅] развернуты друг к другу своими квадратными основаниями, что и позволяет им сближаться. В то время, как в структуре (BIm)₂[Cu₂(CF₃COO)₆] одна из диагоналей [OCuO] квадратного основания сохраняется (она становится аксиальной осью тригональной бипирамиды), но при этом выходит из плоскости основания, удаляясь от соседнего атома Cu. Интересно отметить, что димерный фрагмент типа «китайский фонарик» в структуре безводного трифторацетата меди(II) Cu(CF₃COO)₂ с расстоянием Cu···Cu 3.10 Å [112] занимает промежуточное положение между «классическим» китайским фонариком и трифторацетатным комплексом, изученным в нашей работе. В структуре Cu(CF₃COO)₂ координационное окружение атома меди также можно описать как искаженное тригонально-бипирамидальное, а аксиальные позиции занимают мостиковые трифторацетатные группы, за счет которых димеры связаны в бесконечную цепь [112]. Однако авторы [113] интерпретируют полиэдр атома Cu как искаженный квадратно-пирамидальный. Основанием к этому является удаление одного из «экваториальных» атомов О на расстояние 2.44 Å.

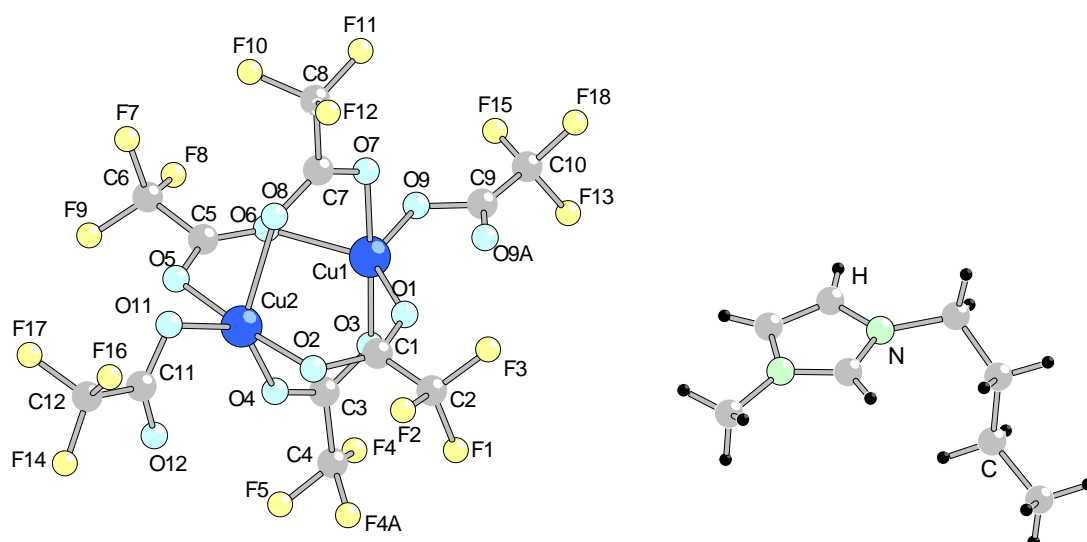


Рис.4.16 Строение биядерного аниона $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]^-$ (слева); строение катиона BMIm^+ (справа) в кристаллической структуре $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$.

Таблица 4.7. Избранные углы и расстояния для трифторацетатокупрата бутилметилимидазолия $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$.

	Длина связи, Å		Валентный угол, °
Cu1 – O1	2.072(2)	O1 – Cu1 – O6	134.71(8)
Cu1 – O3	1.937(2)	O1 – Cu1 – O9	135.8(3)
Cu1 – O6	2.154(2)	O6 – Cu1 – O9	89.5(3)
Cu1 – O7	1.9252(19)	O7 – Cu1 – O6	88.24(8)
Cu1 – O9	1.976(6)	O7 – Cu1 – O9	92.3(3)
Cu2 – O2	1.939(2)	O7 – Cu1 – O1	89.74(9)
Cu2 – O4	2.019(2)	O3 – Cu1 – O1	88.45(8)
Cu2 – O5	1.934(2)	O3 – Cu1 – O9	90.9(3)
Cu2 – O8	2.254(2)	O3 – Cu1 – O6	91.12(8)
Cu2 – O11	2.000(2)	O2 – Cu2 – O11	92.07(9)
C5 – O5	1.2592(35)	O2 – Cu2 – O5	175.16(9)
C5 – O6	1.2351(37)	O11 – Cu2 – O5	91.36(9)
C7 – O7	1.2613(29)	O5 – Cu2 – O8	87.18(8)
C7 – O8	1.2284(34)	O2 – Cu2 – O8	89.62(8)
C3 – O3	1.2452(35)	O11 – Cu2 – O8	86.42(8)
C3 – O4	1.2362(37)	O4 – Cu2 – O2	88.99(8)
		O4 – Cu2 – O8	133.70(7)
		O4 – Cu2 – O11	139.88(9)

4.3 Магнитные исследования нитратных комплексов с протяженной структурой

4.3.1 Магнитные свойства $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

В кристаллической структуре тринитратокупрата нитрозония $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, подробно описанной в разделе 2.2.2., вдоль оси b можно выделить бесконечные цепи квадратов $[\text{CuO}_4]$, связанных мостиковыми NO_3 -группами. За счет дополнительных связей Cu-O цепи объединяются в анионные слои $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$, связанные между собой катионами NO^+ . Проведенные ранее исследования [85] показали, что обменное взаимодействие J вдоль цепей примерно на два порядка сильнее взаимодействий между цепями, причем взаимодействие по рангу J' и диагонали J_2 относятся как $J':J_2=2:1$ (рис 4.17.), такое соотношение может достигаться за счет высокой симметрии структуры: обменное взаимодействие J_2 передается через катионы нитрозония, кроме того через NO^+ - группу проходит плоскость симметрии, а обменное взаимодействие J' передается за счет двух симметрично расположенных нитратных групп. [85] Такая топология магнитной подсистемы предотвращает формирование дальнего магнитного порядка и, возможно, является первым примером реализации двумерной модели «флага конфедераций» [69]. Однако, как обсуждалось в разделе 3.8.4 обзора литературы, эта модель была предложена на основании измерений до $T = 2\text{K}$ и в работе [86] данное предположение было подвергнуто критике. Поэтому в нашей работе стояла задача провести высокоточные низкотемпературные эксперименты на монокристалльных образцах для установления температуры трехмерного магнитного перехода и установления значений магнитных интегралов.

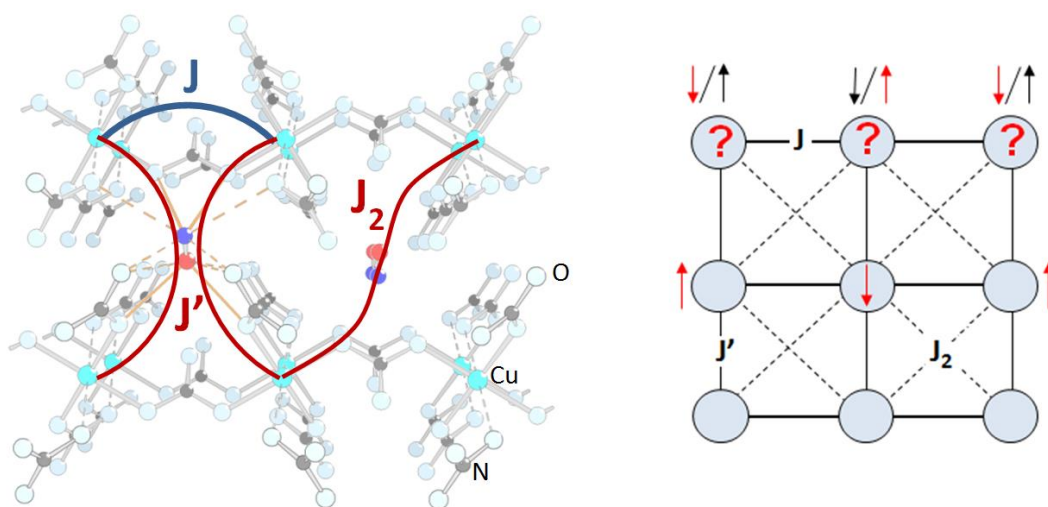


Рис.4.17 Схематическое изображение модели Нерсеяна-Цвелика в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

4.3.1.2 μ SR-спектроскопия

Проведенные мюонные исследования показали, что при температуре 580 мК наблюдается переход в трехмерное упорядоченное состояние, о чем свидетельствует увеличение амплитуды прецессии мюонов (рис. 4.18). При температуре, близкой к фазовому переходу, спектр характеризуется широкой экспоненциальной линией. Так же на рисунке 4.18 приведена температурная зависимость величины наведенного магнитного поля.

Полученные данные хорошо согласуются с измерениями температурной зависимости теплоемкости (рис. 4.19), в результате которых был обнаружен фазовый переход второго рода при температуре 0.58 К, обусловленный переходом в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние.

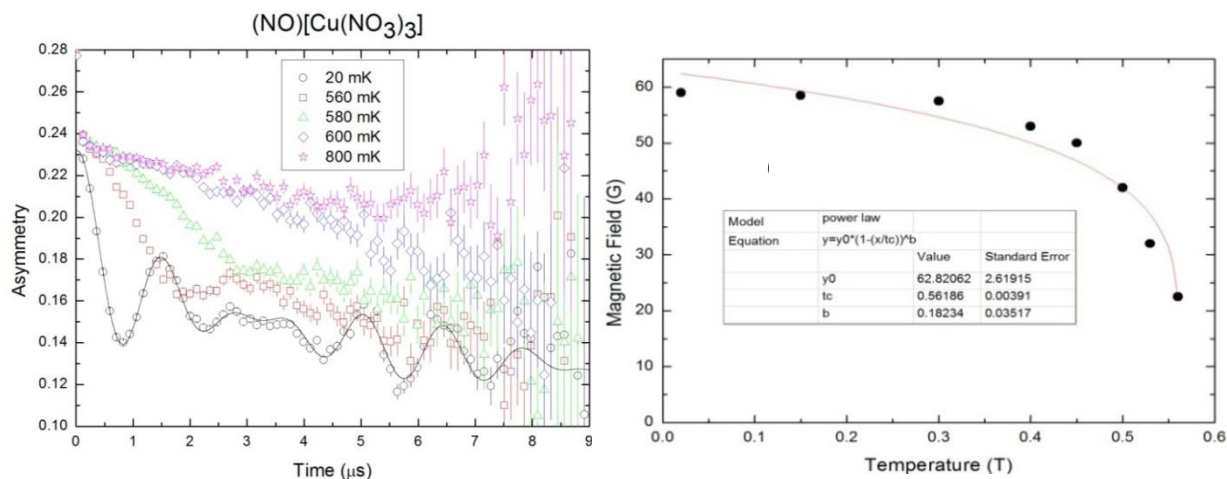


Рис.4.18 μ SR-спектроскопия для $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. Эксперимент проводился в температурном диапазоне от 900 до 100 мК. Температурная зависимость частоты прецессии мюонов (слева); температурная зависимость величины наведенного магнитного поля (справа).

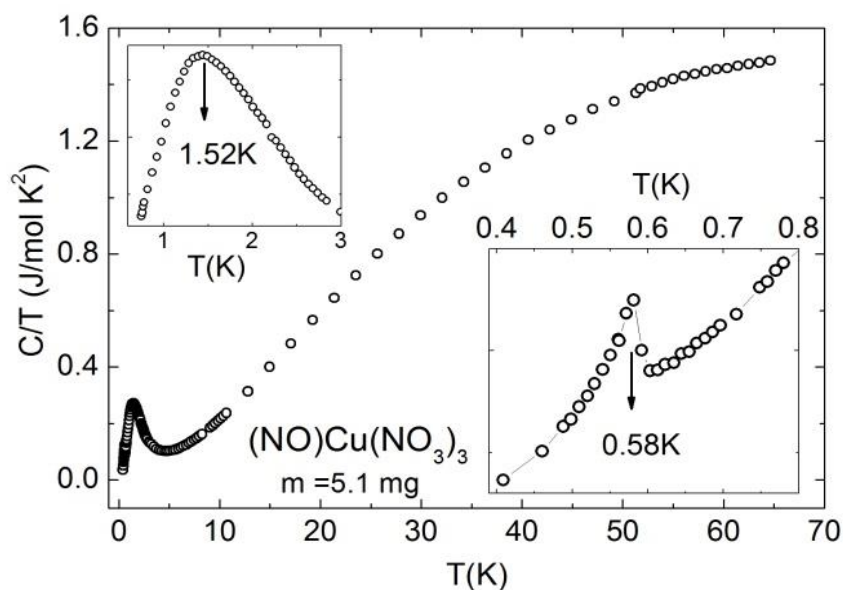


Рис.4.19 Измерение температурной зависимости теплоемкости для $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. На нижней вставке показан фрагмент, соответствующий фазовому переходу второго рода.

4.3.1.3 Неупругое рассеяние нейтронов.

Методом неупругого рассеяния нейтронов удалось установить, что, несмотря на слоистое строение этого вещества, обменное взаимодействие неспаренных спинов катионов меди (II) наблюдается почти исключительно вдоль цепей, параллельных оси b . По данным спектроскопии неупругого нейтронного рассеяния величина обменного взаимодействия атомов меди в этих цепях составила $J = -142(3)\text{K}$ (рис 4.20.).

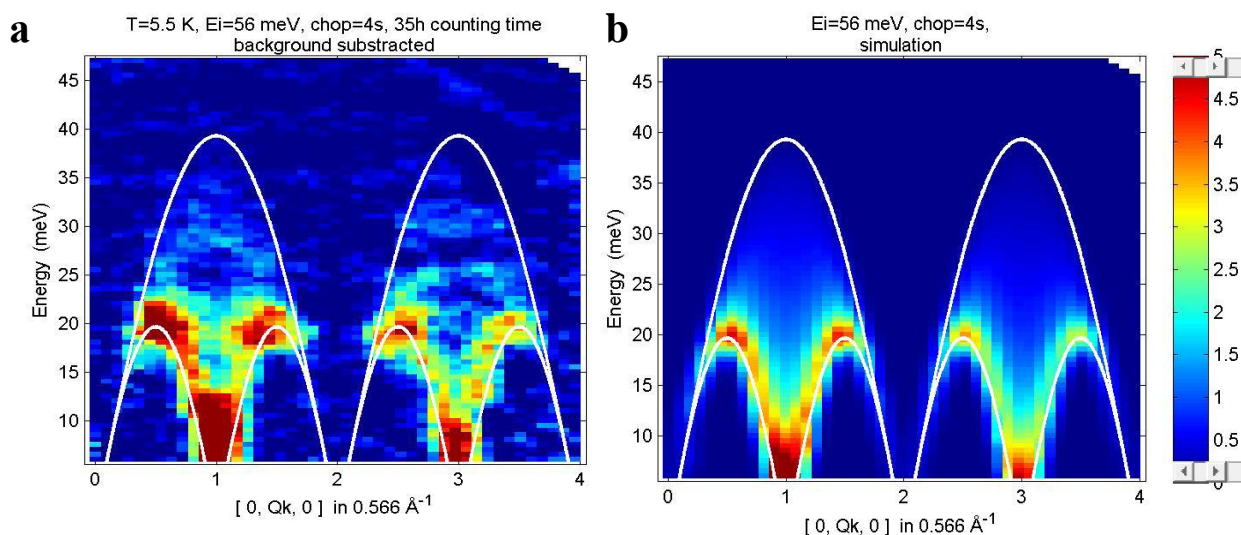


Рис.4.20 Данные неупругого рассеяния нейтронов для образца $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, измеренные вдоль оси b а) экспериментальная зависимость, полученная при температуре 5.5 К; б) теоретическая зависимость, построенная для данной модели, без учета температурного вклада.

Вдоль других направлений величины обменных взаимодействий этим методом установить не удалось (рис 4.21). Грубая оценка величины обменного взаимодействия между цепями: $T_N^2 = J_1 \cdot J_2$ ($T_N = 0.58\text{ K}$ (по данным мюонных исследований), $J = -138\text{ K} \Rightarrow$ ожидаемое значение $J_2 \sim -0.2\text{ K}$ (200 mK), такие низкие значения температур в проведенных экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов достигнуты не были (эксперимент проводили при температуре 20 mK).

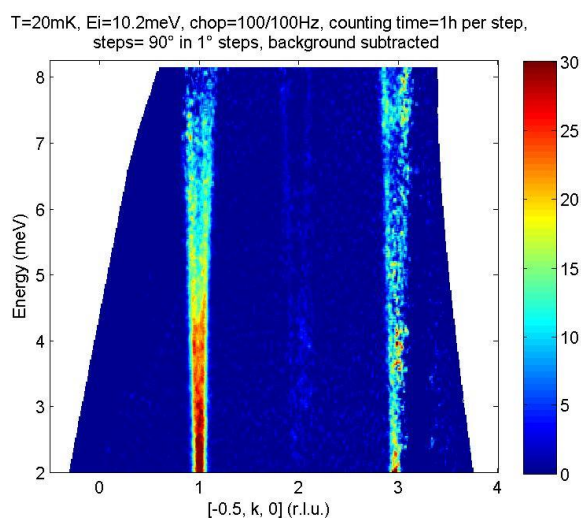


Рис.4.21 Данные неупругого рассеяния нейтронов для образца $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ для взаимодействий между цепями.

Таким образом $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, проявляет свойства ярко выраженного одномерного магнетика, содержащего цепи Гейзенберга со спином $1/2$ с интегралом АФ обменного взаимодействия $J = -142(3)$ К. Температура установления трехмерного АФ упорядочения T_N сильно понижена ($585(5)$ мК), большая величина отношения $|J|/T_N = 243$ демонстрирует сильное подавление магнитного порядка. Согласно данным μSR спектроскопии, между цепями наблюдаются конкурирующие обменные взаимодействия, о чем свидетельствует несоразмерный характер волн спиновой плотности в этом направлении. Таким образом, наблюдается фрустрация межцепочечных взаимодействий, которая соответствует модели Флага конфедераций с конечными (хотя и весьма небольшими) конкурирующими значениями J' и J_2 . При этом величина отношения J'/J_2 и близость системы к критической точке Нерсесяна-Цвелика остаются неизвестными.

4.3.2 Магнитные свойства $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Как было описано выше в разделе 2.2.6.1, В структуре $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ имеется две кристаллографически независимые позиции атомов никеля – Ni(1) и Ni(2), находящиеся в количественном соотношении Ni(1) :Ni(2)= 3:1. В каждом слое атомы Ni(1) формируют решетки типа кагоме, а атомы Ni(2) занимают ее гексагональные пустоты (Рис 4.22.).

Тот факт, что в данном соединении, как уже было сказано в разделе 3.8.4, наблюдается ферримагнитное упорядочение, является весьма необычным, так как решетки типа кагоме со спином $S = 1$ обычно демонстрируют либо отсутствие дальнего порядка, либо антиферромагнитное состояние спиновой жидкости, что типично для систем с геометрической фрустрацией. Для выяснения природы наблюдаемого магнитного поведения были проведены дополнительные измерения.

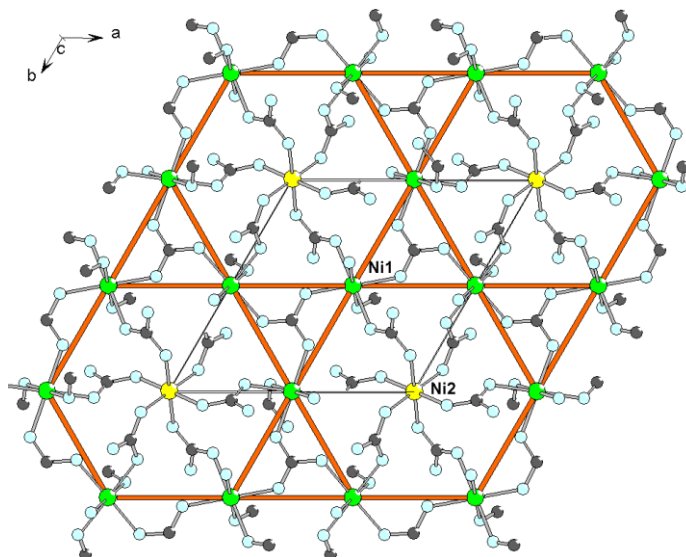


Рис.4.22 Кристаллическое строение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Проекция на ось c . Зеленым цветом выделены атомы Ni1, формирующие сетку типа кагоме, желтым – атомы Ni2.

Для однофазного поликристаллического образца нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Вещество проявляет свойства ферримагнетика с температурой перехода в ферримагнитное состояние около 5.5 К (рис 4.23).

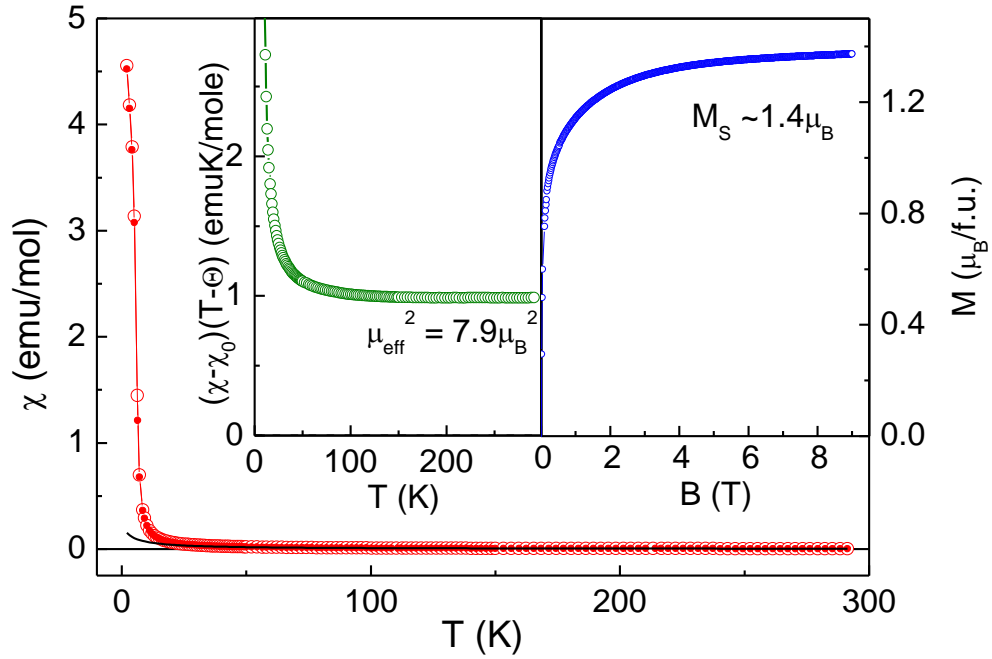


Рис.4.23 Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Левая вставка соответствует температурной зависимости $(\chi-\chi_0)(T-\theta)$. Правая вставка представляет собой полевою зависимость намагниченности при температуре $T = 2$ К.

Из аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейса ($\chi_{\text{CW}} = \chi_0 + C/(T - \theta)$) следует, что температурно-независящий вклад равен $\chi_0 = -5 \cdot 10^{-5}$ emu/mol, константа Кюри $C = 0.99$ (emu·K)/mol и температура Вейса $\theta = -4.5$ К. Оценка величины квадрата эффективного магнитного момента, сделанная на основании этих данных, составляет $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}2} = 7.9 \mu_B^2$. Это значение также может быть рассчитано теоретически по формуле $\mu_{\text{eff}}^2 = ng^2S(S+1)\mu_B^2$ ($g(\text{Ni}) = 2.15$), теоретическое значение μ_{eff}^2 составляет $9.2 \mu_B^2$, что существенно превышает экспериментальное значение. Наблюдаемое несоответствие могло бы быть объяснено тем, что, по крайней мере, часть атомов никеля находится в низкоспиновом состоянии. Чтобы определить спиновое состояние никеля был применен метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

4.3.2.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Спиновое состояние атомов никеля в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ изучали методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, на краю поглощения $L_{2,3}$, в качестве соединения сравнения использовали NiO , в котором атомы никеля находятся в октаэдрическом кислородном окружении $[\text{NiO}_6]$ в высокоспиновом состоянии, а также проводили аппроксимацию теоретической зависимостью для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ для атомов никеля в высокоспиновом состоянии. На кривой поглощения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ наблюдаются два участка поглощения при энергиях фотона 853.35eV (Ni-L_3) и 873 eV (Ni-L_2) (см. рис. 4.24). Согласно полученным результатам, весь никель находится в высокоспиновом состоянии.

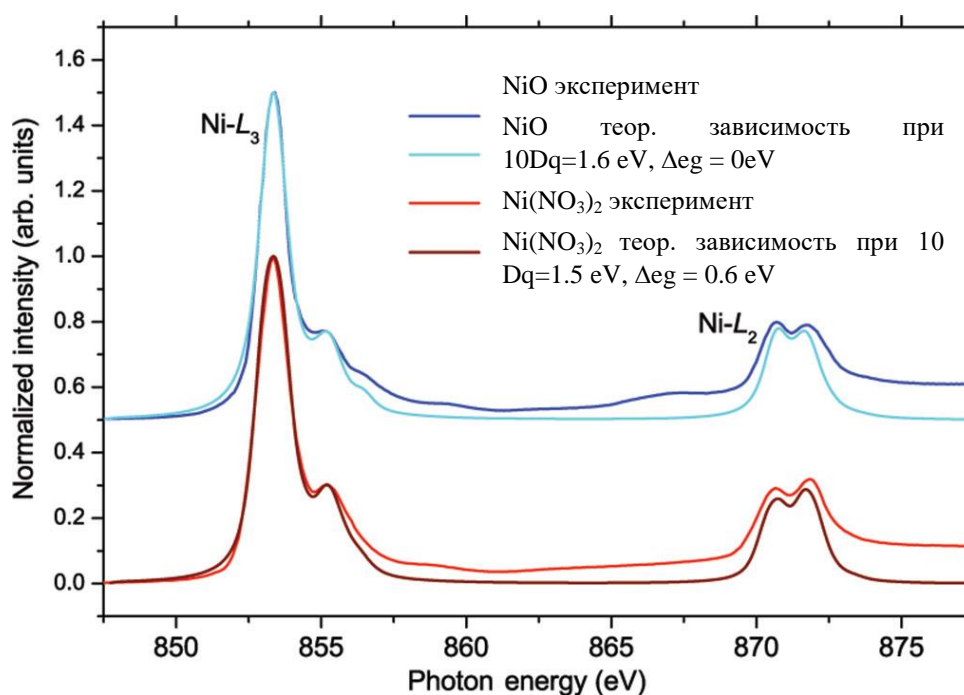


Рис.4.24 Рентгеновская адсорбционная спектроскопия (XAS) для образца $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

4.3.2.3 Теоретические расчеты

На основании структурных данных проведены первопринципные расчеты методами аппроксимации локальной спиновой плотности LSDA (local spin density approximation) [114], [115], с дополнительным рассмотрением кулоновских взаимодействий (LSDA + U) [116] в приближении Хартри-Фока (HF).

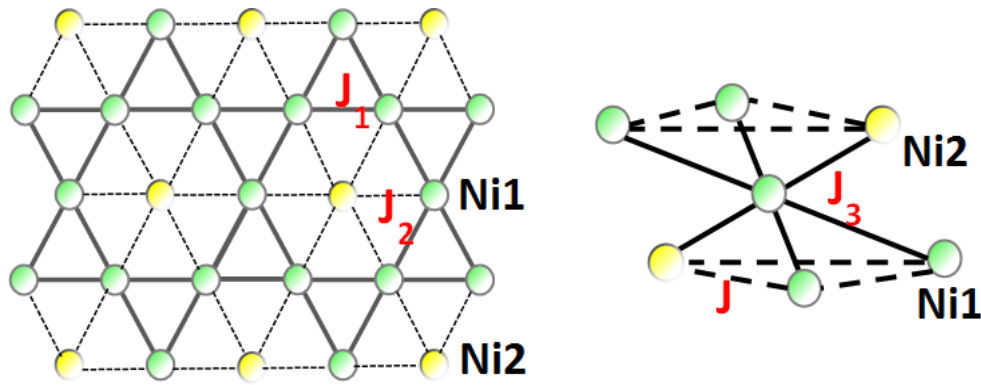


Рис.4.25 Схема обменных взаимодействий в структуре $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в слое (слева) и между слоями (справа). Здесь J_1 – показаны сплошными линиями, а J_2 – пунктирными.

В таблице 4.8 представлены теоретически рассчитанные значения интегралов обменного взаимодействия. В системе присутствуют четыре типа обменных взаимодействий (рис. 4.25). Рассчитанные значения интегралов обменных взаимодействий в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ представлены в таблице 4.5. Видно, что наиболее сильными являются антиферромагнитные взаимодействия J_1 между атомами никеля Ni(1) внутри слоя в подрешетке «кагоме» $J_1 = -5.1$ К, однако, такая система фрустрирована, и обмен полностью подавляется, более слабое взаимодействие в слое между атомами Ni1 и Ni2 – $J_2 = -2.4$ К. Между слоями устанавливается антиферромагнитный обмен: $J_3 = -2.8$ К и $J_4 = -1.2$ К. При температуре 5.5 К соединение претерпевает переход в трехмерноупорядоченное ферромагнитное состояние.

Таблица 4.8. Значения интегралов обменных взаимодействий в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

	Ni(1) - Ni(1)	Ni(1) - Ni(2)
В слое	$J_1 = -5.1$ К	$J_2 = -2.4$ К
Между слоями	$J_3 = -2.8$ К	$J_4 = -1.2$ К

Таким образом, соответствии с расчетами данную систему можно описать как низкотемпературный неколлинеарный ферромагнетик.

4.3.3 Безводный нитрат кобальта

Для безводного нитрата кобальта, изоструктурного безводному нитрату никеля, который проявляет свойства низкоразмерного магнетика, и претерпевает ферромагнитное упорядочение при $T = 5.5$ К, была получена температурная зависимость магнитной восприимчивости, вид зависимости сходный с аналогичной для $Ni(NO_3)_2$ (рис. 4.26), однако температура Вейса θ значительно отличается $\theta = -22$ К, тогда как для безводного $Ni(NO_3)_2$ температура Вейса θ пренебрежимо мала порядка ± 1 К.

Для дальнейшего изучения магнитного поведения образца были проведены измерения ЭПР – для определения g-фактора, температурные зависимости теплоемкости – для установления температуры и характера перехода в упорядоченное состояние

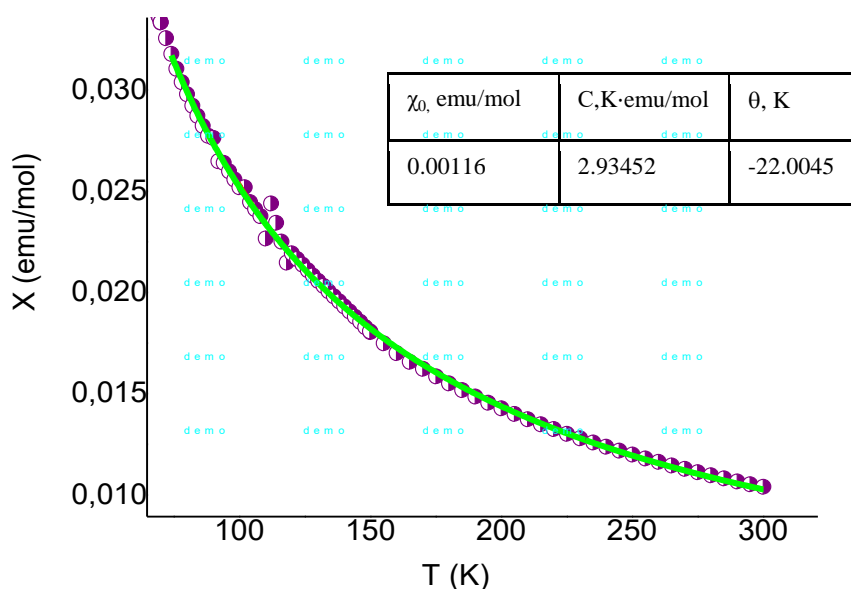


Рис.4.26 Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца $Co(NO_3)_2$ (фиолетовая кривая) и аппроксимация зависимостью Кюри-Вейса (сплошная линия зеленого цвета) На вставке приведены параметры аппроксимации зависимости Кюри-Вейса в температурном диапазоне $T = 300 - 74$ К

4.3.3.2 ЭПР для $Co(NO_3)_2$

В соответствии со структурными данными две резонансные моды могут быть приписаны двум различным кристаллографическим позициям атомов Co^{2+} в кристаллической структуре $Co(NO_3)_2$.

Вид ЭПР кривой поглощения представляет собой суперпозицию двух асимметричных мод, обозначенных L_N и L_W на рисунке 4.27. Природу каждого

компонента спектра L_N и L_W , можно отнести к переходам между основными состояниями Крамеровских дублетов с анизотропным g -фактором, возникающих от участия возбужденного дублета с эффективным спином $3/2$ [117]. Сильные различия значений резонансных полей для L_N и L_W мод однозначно указывают на наличие двух различных типов ионов Co^{2+} в $Co(NO_3)_2$ с различным расщеплением энергетических уровней в кристаллическом поле лигандов. На рисунке 4.27 представлена аппроксимация двух участков экспериментальной ЭПР кривой.

Таким образом, значение g -фактора для позиции Co1 (L_N мода) было найдено как сумма $g_{\perp} = 4.01(3)$ и $g_{\parallel} = 4.16(2)$ компонент ($2g_{\perp} + g_{\parallel} \approx 12.2$), что находится в очень хорошем соответствии с теоретическим значением ~ 13 , предложенном в работе [118] для высокоспинового Co^{2+} ($S=3/2$) в симметричном октаэдрическом кислородном окружении.

В то время как, значение g -фактора для позиции Co2 (L_W мода) складывается из $g_1 = 2.33(6)$, $g_2 = 2.17(6)$ и $g_3 = 2.03(1)$, что приводит к среднему значению $g = 2.18 \pm 0.01$, что указывает на менее симметричное окружение лигандов в этой позиции и хорошо соотносится со структурными данными.

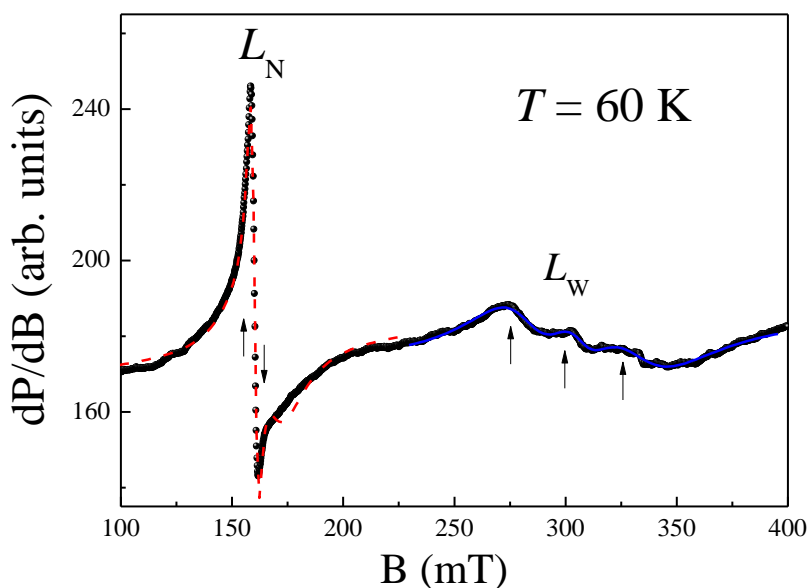


Рис.4.27 ЭПР спектр для образца $Co(NO_3)_2$, черной кривой показаны экспериментальные данные, красным пунктиром и синей линией – результат аппроксимации теоретической моделью.

4.3.4 Нитратоникелат рубидия $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$

Кристаллическое строение нитратоникелата рубидия подробно рассматривается в разделе 2.5 литературного обзора, на рисунке 4.28 представлен фрагмент ленты $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]^{3-}$, а также схематическая модель обменных взаимодействий. В структуре соединения можно выделить бесконечные цепи из атомов никеля, связанные между собой мостиковыми нитратными группами син-анти типа. Атомы никеля из соседних цепей попарно связаны между собой за счет мостиковых NO_3 -групп анти-анти типа с образованием лестницы. Таким образом, в структуре можно выделить цепи – направляющие лестницы и димеры – перекладины. На рисунке обменное взаимодействие в димере обозначено как J_1 , а в цепи – как J_2 (рис. 4.29). Наличие широкого максимума на кривой $\chi(T)$ не противоречит наличию обоих типов взаимодействий.

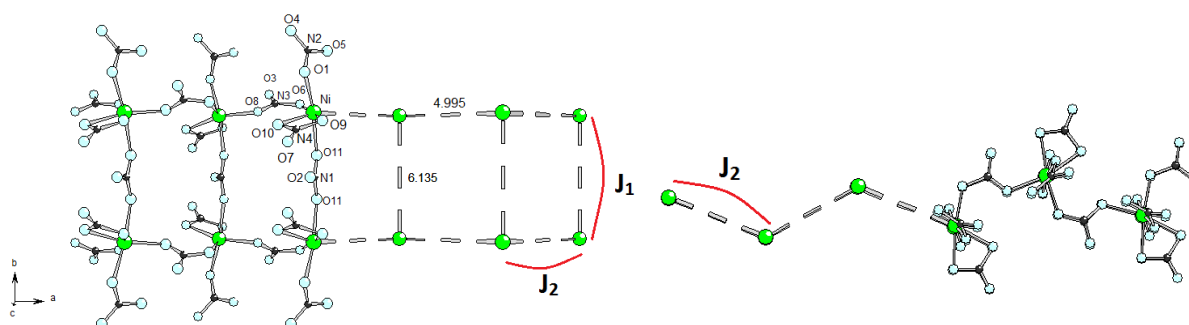


Рис.4.28 Строение лент $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]^{3-}$: слева - проекция на плоскость (110) справа – проекция на плоскость 101. Часть нитратных групп не показана для демонстрации обменных взаимодействий.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ нитратоникелата рубидия $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$, измеренные в режимах охлаждения в поле и без поля, $H = 0.1$ Т, представлены на рис. 4.29. Зависимость $\chi(T)$ демонстрирует широкий максимум при $T_M \sim 11$ К. При дальнейшем понижении температуры зависимость $\chi(T)$ демонстрирует излом при $T_N \sim 4$ К, после которого магнитная восприимчивость резко уменьшается практически до нуля, как показано на верхней вставке рисунка 4.29. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса, что отражается в линейном ходе температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости, представленной на нижней вставке рисунка 4.29. Обработка температурной зависимости магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейса $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$ в температурном диапазоне 50 – 300К позволяет определить температурно-независимый вклад $\chi_0 = 6.6 \cdot 10^{-4}$ emu/mol,

константу Кюри $C = 2.028 \text{ (emu}\cdot\text{K)/mol}$ и температуру Вейса $\theta = -10.9 \text{ K}$. Из выражения для эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}^2 = ng^2S(S + 1)\mu_B^2$ можно вычислить g-фактор (величину эффективного магнитного момента можно выразить из константы Кюри $C = N_A/3k_B \cdot \mu_{\text{eff}}^2$), таким образом, значение g-фактора для ионов Ni^{2+} ($n=2, S=1$) равно $g = 2.01$. Отрицательное значение температуры Вейса говорит о наличии доминирующих антиферромагнитных взаимодействий в системе.

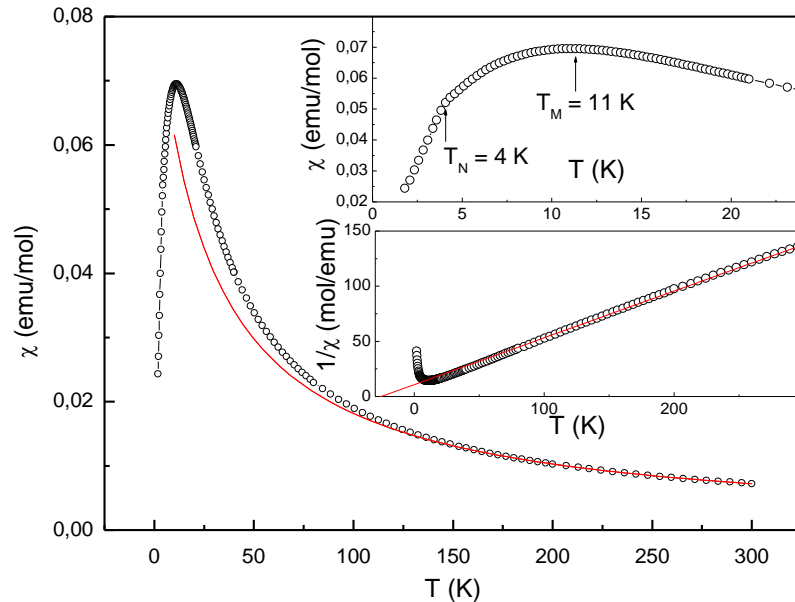


Рис.4.29 Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, измеренная в магнитном поле 0.1 Т. Линией показана высокотемпературная аппроксимация законом Кюри-Вейса. На верхней вставке изображена низкотемпературная часть магнитной восприимчивости. На нижней вставке показана зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры и ее линейная аппроксимация.

Из температуры максимума T_M на кривой намагничивания можно определить величину обменного взаимодействия вдоль цепочки по формуле: $T_M = 1.35J_2$ [39], которая составляет $J_2 \sim -8 \text{ K}$. Оценка на величину межцепочечного обменного взаимодействия составляет $J_1 \sim -0.3 \text{ K}$, поэтому в первом приближении можно считать, что цепочки слабо взаимодействуют между собой. Величина обменного интеграла для внутридимерного взаимодействия определяется как $J_1 = -11 \text{ K}$.

На полевой зависимости намагничивания (Рис. 4.30), измеренной при $T = 2.4 \text{ K}$ (рис. 4.30), наблюдается медленный рост и перегиб в районе $B_C = 10 \text{ T}$. Красной линией представлена полевая зависимость намагничивания (правая координатная ось, рис. 4.30). В модели несвязанных димеров со спином $S = 1$ магнитному полю необходимо преодолеть энергетическую щель Δ ($\Delta_{\text{димер}} = J_{\text{димер}}$) равную $g\mu_B B = \Delta$ или $B = 8.1 \text{ T}$, что

довольно близко к экспериментальному значению B_C . В то время как для цепочечной модели с $S = 1$ энергетическая щель синглет-триплетного состояния определяется как $\Delta_{цепи} = 0,4J_{цепи}$, соответственно значение $B = 2.4$ Т. На рисунке 4.30 пунктирной линией нанесены теоретические кривые намагниченности рассчитанной для предельного случая, модели димеров для $S = 1$

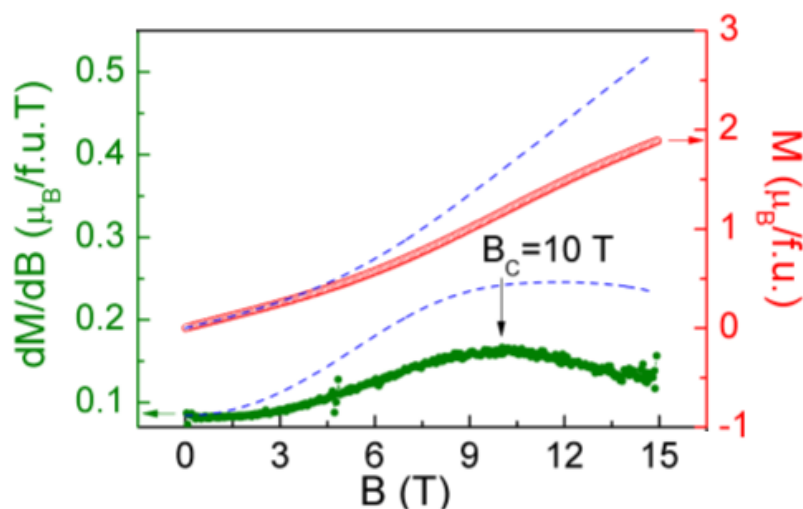


Рис.4.30 Кривая намагничивания для поликристаллов $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$, измеренная при $T = 2.4$ К красная линия – полевая зависимость (правая ось), зеленая линия – ее производная (левая ось).

Электронная структура $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ была рассчитана методами TB-LMTO-ASA [8] и VASP [9]. Произведена оценка магнитного момента для атома Ni $1.87 \mu_B$ и величины энергии щели в спектре магнитных возбуждений $\Delta = 2.06$ eV.

На рисунке схематически показаны все возможные обменные взаимодействия в системе, где J_1 и J_2 интегралы соответствуют обменным взаимодействиям внутри лестницы, а J_3 и J_4 отвечают межлестничным взаимодействиям (рис. 4.31). В рамках данной модели были рассчитаны значения этих интегралов: $J_1 = -11$ К, $J_2 = -1.6$ К, $J_3 = 0$ К, $J_4 = -0.07$ К. Все обменные взаимодействия антиферромагнитны. Поскольку межлестничными взаимодействиями можно пренебречь $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ классифицируется как лестница с двумя ножками, соотношение $J_2/J_1 = 0.15$ указывает на относительно сильные взаимодействия по рангу.

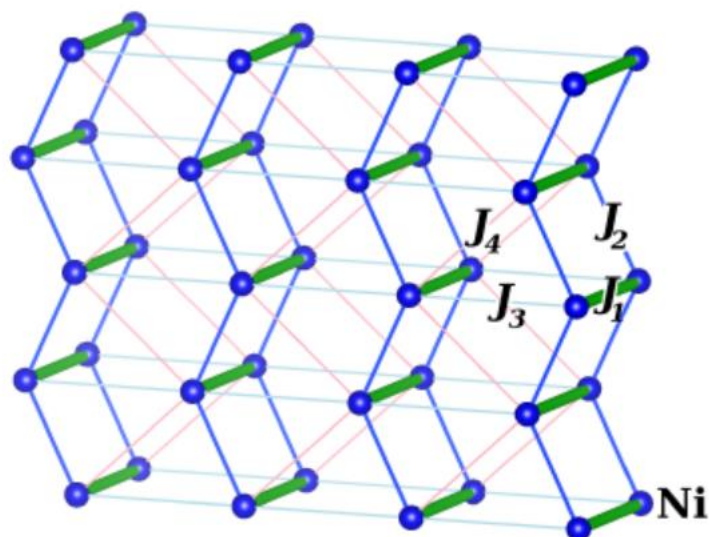


Рис.4.31 Схема возможных обменных взаимодействий в структуре $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$

Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными методом Монте-Карло в соответствии с Гейзенберговской моделью для лестницы, используя рассчитанные значения обменных интегралов показано на рисунке. Видно, что экспериментальная зависимость хорошо описывается в рамках лестничной модели со значениями обменных интегралов $J_1 = -11\text{ К}$ – по рангу, $J_2 = -1.6\text{ К}$ – в цепях.

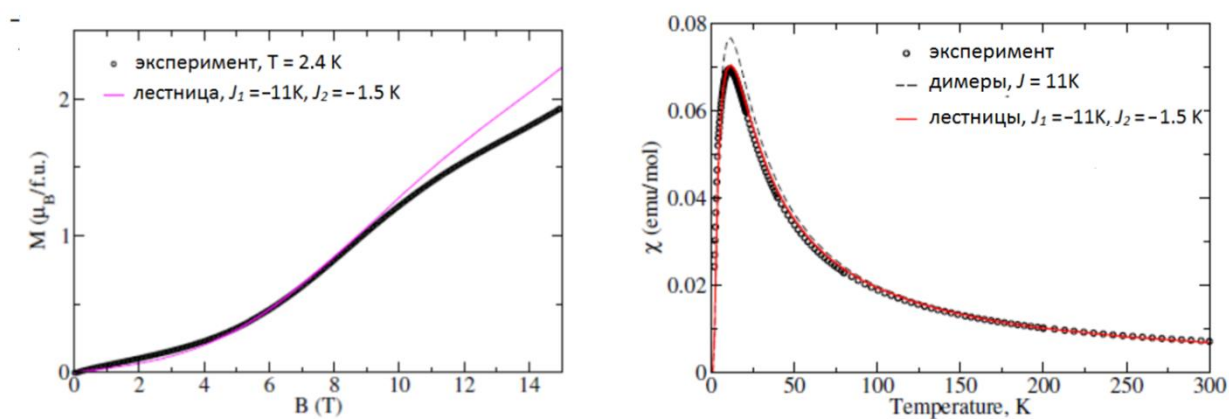


Рис.4.32 Сравнение экспериментальных зависимостей кривой намагниченности во внешнем магнитном поле (слева) и температурной зависимости магнитной восприимчивости (справа) с теоретическими кривыми рассчитанными в рамках модели лестницы с двумя ножками и модели димеров (для $\chi(T)$).

4.3.5 Нитратоникелат нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$

Проведены предварительные исследования магнитных свойств для полученного образца триклинной модификации $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (эксперимент 1, раздел 3.2.6.). На рисунке 4.32 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Широкий максимум в районе 24 К свидетельствует о низкоразмерном характере магнетизма.

Вид зависимостей характерен для ферромагнитного упорядочения, в случае обеих модификаций на температурных зависимостях магнитной восприимчивости наблюдается излом, соответствующий отклонению от закона Кюри-Вейса, при температурах 23.7 К и 24.4 К для моноклинной и триклинной модификаций соответственно. Характер излома характерен для низкоразмерных магнетиков.

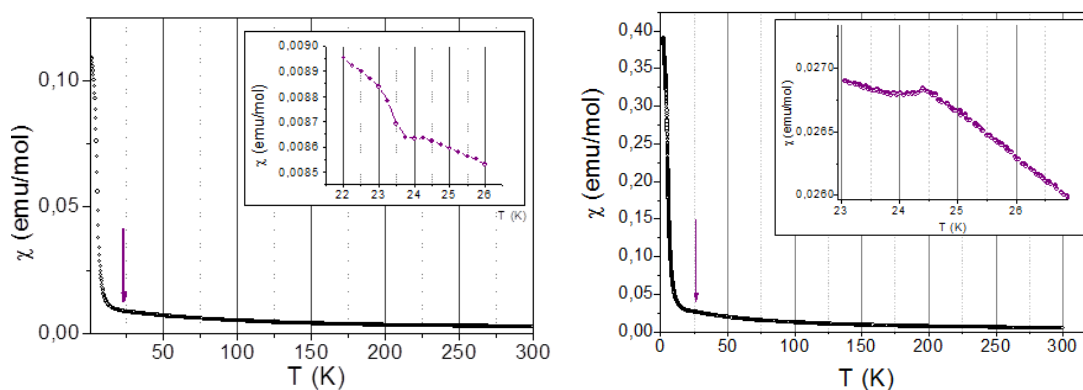


Рис.4.33 температурная зависимость магнитной восприимчивости для полиморфных модификаций нитратоникелата нитрозония: моноклинная фаза – α - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (слева); триклинная фаза β - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (справа).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для β - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, измеренная в поле $B = 0.1$ Т в интервале температур 2 – 300 К, показана на рисунке 4.32 (справа). В высокотемпературной области зависимость подчиняется закону Кюри-Вейса $\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta)$, где χ_0 – вклад, независимый от температуры. Из обработки зависимости $\chi(T)$ в интервале температур $T = 200 \div 300$ К следует, что $\chi_0 = 5.7 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, константа Кюри $C = 1.3176$ emu/mol·K и температура Вейса $\Theta = -3.7$ К, что соответствует установлению антиферромагнитного упорядочения в системе, однако характер излома на кривой свидетельствует о наличии ферромагнитных корреляций в системе, что можно связать с различным строением цепей в слое и между слоями.

Для установления характера обменного взаимодействия и более подробного изучения магнитных свойств необходимо проведение дополнительных исследований, для установления характера перехода в упорядоченное состояние, а так же установления величины g -фактора методами ЭПР и адсорбционной спектроскопии XAS, для установления величин обменных интегралов в цепях, и установления геометрической модели магнитной системы, возможно потребуется проведение первопринципных расчетов. В рамках данной работы эти исследования не проводились, однако, имеющиеся данные свидетельствуют, что данные полиморфные модификации нитратоникелата нитрозония являются перспективными для изучения низкоразмерного магнетизма, и могут быть объектами для отдельного исследования.

4.3.6 Оксонитрат празеодима

Строение слоистых оксонитратов лантаноидов позволяло предположить наличие обменного взаимодействия в слое, т.к. металлы связаны между собой за счет мостиковых μ_4 -O атомов и нитратных групп B^4 типа, т.е. через мостиковый атом кислорода. Такое же строение слоя наблюдается у оксогалогенидов лантанидов, магнитное поведение которых было изучено на примере $GdOCl$ и $NdOCl$ в работе [119], где было показано, что переход в упорядоченное магнитное состояние происходит при температуре 5 и 1.5 К соответственно.

Нами был синтезирован образец оксонитрата празеодима $PrONO_3$, с целью изучения магнитных свойств. Промежуточным продуктом синтеза является безводный нитрат празеодима $Pr(NO_3)_3$ с каркасным строением [107]. В структуре $Pr(NO_3)_3$ можно выделить бесконечные слои, в которых атомы металла связаны между собой мостиковыми нитратными группами T^{02} типа с образованием сетки типа кагоме. Тип мостиковой нитратной группы дает право предполагать, что обменное взаимодействие между атомами металла может проходить через один атом кислорода, что делает данную структуру близкой к $PrONO_3$.

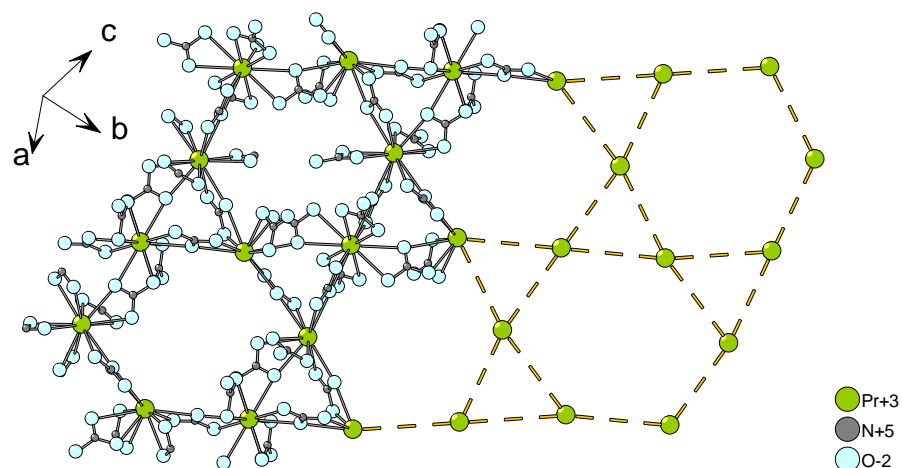


Рис.4.34 Слои типа кагоме в структуре каркасного $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для PrONO_3 , измеренная в поле $B = 0.1$ Т в интервале температур 2 – 300 К, показана на рис. 4.35. Во всем интервале температур зависимость подчиняется закону Кюри-Вейса $\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta)$, где χ_0 – вклад, независящий от температуры. Из обработки зависимости $\chi(T)$ в интервале температур $T = 200 \div 300$ К следует, что $\chi_0 = 9.1 \cdot 10^{-4}$ ему/мол, константа Кюри $C = 1.089$ ему/мол·К и температура Вейса $\Theta = 0$ К, что говорит о парамагнитном поведении образца.

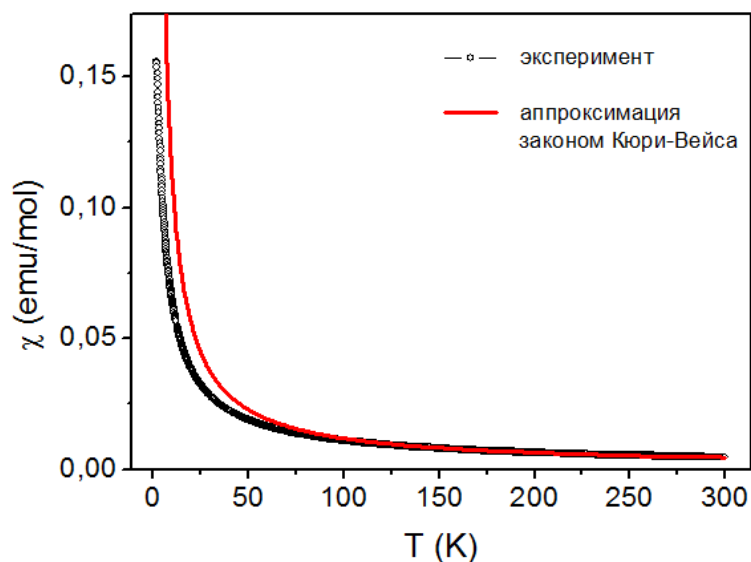


Рис.4.35 Температурная зависимость магнитной восприимчивости PrONO_3 в поле $B = 0.1$ Т. Красной линией показана аппроксимация законом Кюри-Вейса.

Несмотря на сходство с оксогалогенидными соединениями оксонитрат празеодима не показал интересных магнитных свойств, что позволяет сделать вывод о нецелесообразности исследования безводного $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, несмотря на интересное строение.

4.4 Взаимосвязь кристаллического строения и магнитных свойств для нитратных комплексов с протяженным строением

Поиск структурных признаков наличия обменного взаимодействия между атомами металла, связанными посредством мостиковых нитратных групп, представляет большой интерес. Действительно, для экспериментального установления наличия обменных взаимодействий требуется проведение дорогостоящих измерений, предъявляются высокие требования к качеству образцов, часто требуется выращивание крупных монокристаллов. Для получения представлений о магнитной структуре соединений в последнее время используют первопринципные *ab initio* расчеты. Однако получение первичных представлений о наличии обменного взаимодействия по структурным признакам существенно бы облегчило исследовательскую работу. В данном разделе мы сделаем попытку систематизировать имеющиеся данные о магнитных свойствах нитратных комплексов на основе меди и никеля.

В таблице 4.9 приведены сведения (как полученные в нашей работе, так и данные из литературы) о кристаллохимической размерности и магнитных свойствах для всех нитратных комплексов двухвалентных меди и никеля. Следует отметить, что в подавляющем большинстве представленных соединений мостиковую функцию выполняет нитратная группа типа V^2 (см. рис. 2.1 стр.11), связывающая атомы металла по типу M-O-N(O)-O-M. Исключение составляет лишь безводный нитрат никеля, в котором мостиковые нитратные группы типа T^3 , связывают сразу три атома металла, а также редкие примеры структур с мостиковой нитратной группой M^2 типа. Таким образом, строение большинства нитратных комплексов Cu(II) и Ni(II) с протяженной структурой можно описать, используя в качестве структурного элемента нитратные цепи (или фрагменты таких цепей), построенные на мостиковых нитратных группах V^2 типа, и определенным образом сочетающихся между собой.

Таблица 4.9. Магнитные свойства нитратных комплексов меди и никеля.

Структурный тип	Соединение ^{(1), (2)}	Магнитные свойства				
		Размерность	θ , К	T_N , К	$f = \theta/T_N$	Тип упорядочения ⁽³⁾
Каркас 3D	$Ni(NO_3)_2$ $\beta\text{-NO}[Ni(NO_3)_3]$ $\beta\text{-Cu}(NO_3)_2$ (3D/3D) $\gamma\text{-Cu}(NO_3)_2$ (3D/3D)	2D	0 -3.7	5.5 24.5		Ферромагнетик ^a АФМ, с ФМ корреляцией. ^a
Слои 2D	$\alpha\text{-Cu}(NO_3)_2$ (2D/3D) $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $NO[Cu(NO_3)_3]$ (1D/2D) $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (1D/2D)	2D 1D 2D	2.5 -3.59	4.2 0.58	6.2	АФМ АФМ ^a , цепи Гейзенберга АФМ
Ленты 1D	$(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2HNO_3$ $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ $(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$	— 1D	-10.9	4.1	2.7	АФМ ^a , спин. лестницы
Цепи 1D	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (0D/1D) $K[Cu(NO_3)_3H_2O]$ (0D/1D) $K_2[Ni(NO_3)_4]$ $K_2[Ni(NO_3)_4] \cdot HNO_3$	1D —				АФМ, альтернир. цепи за счет Н-связей ПМ ПМ

⁽¹⁾ - Полу жирным указаны соединения, магнитные свойства которых были изучены в данной работе.

⁽²⁾ - Для нитратных комплексов меди указана размерность без учета/с учетом дополнительных апикальных вершин в координационном полиэдре

⁽³⁾ - ФМ – ферромагнетик, АФМ – антиферромагнетик, ПМ – парамагнетик,

4.4.1 Взаимосвязь строения нитратных цепей, встречающихся в нитратных комплексах меди(II) и никеля(II) и характера обменного взаимодействия в таких цепях

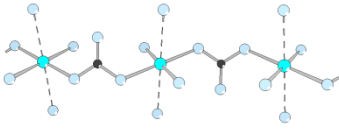
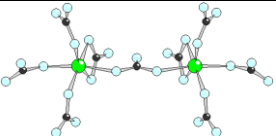
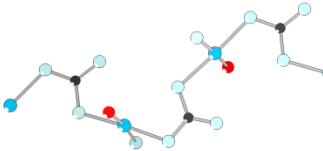
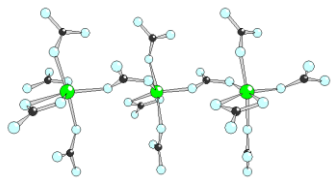
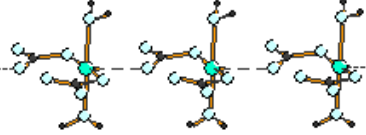
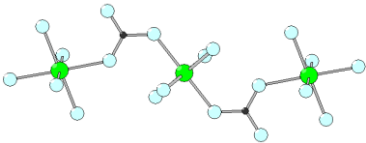
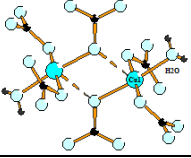
Для НК Cu и Ni с известным строением и изученными магнитными свойствами в таблице 4.10 строение цепей и димерных фрагментов сопоставляются с проявляемым характером обменного взаимодействия. Всего можно выделить пять типов таких цепей или димерных фрагментов, различающихся по способу связывания мостиковых NO_3 -групп. Введем условные обозначения таких цепей. Цепи, образованные мостиковыми нитратными группами анти-анти- типа обозначим **АА**; три типа цепей, содержащих син-

анти- мостиковые нитратные группы, и различающиеся способом связывания нитратных групп в цепи обозначим как **SA-1**, **SA-2**, **SA-3**. Различие между такими цепями состоит в том, что в цепях SA-1 или SA-2 типа каждый атом металла в цепи координирует одну нитратную группу по син- типу, а другую – по анти- типу, в то время как в цепи SA-3 типа наблюдается чередование атомов металла, координирующих обе мостиковые нитратные группы по анти-типу или по син- типу (табл. 4.10). Наконец, встречаются димерные фрагменты, в которых связь между атомами металла осуществляется за счет пары мостиковых нитратных групп M^2 – типа. Такой способ связывания обозначим как **O1** (связь между соседними атомами металла осуществляется через один мостиковый атом кислорода).

Очевидно, 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 $NO[Cu(NO_3)_3]$, наблюдается наиболее сильное АФМ взаимодействие. Цепи аналогичного строения присутствуют в полиморфной модификации безводного нитрата α - $Cu(NO_3)_2$. Цепи AA-типа присутствуют также в нитратоникелатах нитрозония $NO[Ni(NO_3)_3]$ (моноклинной и триклинной модификациях) и $NO_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2 \cdot HNO_3$, такие же по строению димерные фрагменты (перекладки лестницы), демонстрирующие сильное АФМ взаимодействие, присутствуют и в структуре $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ (табл. 4.10).

По сравнению с вышеописанными примерами, обменное взаимодействие в цепях, содержащих син-анти-координированные мостиковые NO_3 - группы, существенно слабее. Для цепей типа **SA-1**, присутствующих в структуре $Cu(NO_3)_2(H_2O)$, предполагается наличие слабого АФМ взаимодействия. В отличие от цепей типа **SA-1**, цепи типа **SA-3**, присутствующие в дигидрате нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, демонстрируют ФМ тип обменного взаимодействия. Кроме того, в ряде соединений встречаются цепи **SA-2** типа, 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 $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$), или же отсутствие заметного обмена (цепи в структурах $K_2Ni(NO_3)_4 \cdot HNO_3$ и $K_2Ni(NO_3)_4$).

Таблица 4.10. Сопоставление строения цепей, встречающихся в структурах различных нитратных комплексов меди и никеля с характером обменных взаимодействий внутри цепей.

Тип цепей	Тип мостиковой NO ₃ -группы, последовательность	Цис- или транс-вершины связаны в цепь	Изученные примеры		Тип обменного взаимодействия*
			вещество	вид цепи	
AA	B ² анти-анти-	транс-	NO[Cu(NO ₃) ₃]		АФМ сильное (J=-142 К)
			перекладина в лестнице Rb ₃ [Ni ₂ (NO ₃) ₇]		АФМ (J=-11 К)
SA1	B ² син-анти- -СА-СА-СА-	транс-	цепи в Cu(NO ₃) ₂ (H ₂ O)		АФМ слабое
SA2	B ² син-анти- -СА-СА-СА-	цис-	направляющие в лестнице Rb ₃ [Ni ₂ (NO ₃) ₇]		АФМ (J=-1.6 К) слабое
			цепи в K ₂ [Ni(NO ₃) ₄] и K ₂ [Ni(NO ₃) ₄](HNO ₃)		ПМ
		цис-	цепи с участием удлиненных связей Cu...O в Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O		J=0
SA3	B ² син-анти- -СА-АС-СА-	транс-	цепи в слое Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂		ФМ
O1	M ² сдвоенный контакт		димеры связывают цепи в Cu(NO ₃) ₂ (H ₂ O)		ФМ

* - для изученных примеров приведены величины обменных интегралов

4.4.2 Другие структурные критерии

Прежде всего, следует отметить, что в случае нитратных комплексов меди(II) обменное взаимодействие принципиально возможно только в том случае, когда оба атома O мостиковой нитратной группы входят в ближайшее квадратное окружение соседних атомов Cu(II). Только в этом случае квадратные полиэдры $[\text{CuO}_4]$ будут копланарны между собой. Данное ограничение связано с тем, что в координационном окружении ян-теллеровского катиона Cu^{2+} (электронная конфигурация d^9) единственный неспаренный электрон локализуется на орбитали $d_{x^2-y^2}$, которая ориентирована в плоскости квадрата $[\text{CuO}_4]$. Таким образом, необходимым условием обменного взаимодействия является копланарность квадратов $[\text{CuO}_4]$. В качестве примера можно привести отсутствие обменного взаимодействия в нитратной цепи кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (в этом соединении в образовании цепи участвует не только экваториальный, но и апикальный атомы O) [87]. Еще одним хорошим примером служит нитратокупрат нитрозония $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (рис. 4.36). Как было описано выше (см. раздел 4.3.1.), обменное взаимодействие атомов меди в этом соединении передается в цепях $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$ АА-типа, направленных вдоль оси b и полностью удовлетворяющих вышеописанному критерию копланарности квадратов $[\text{CuO}_4]$. Несмотря на то, что эти цепи связаны между собой нитратными группами в слое за счет удлинённых контактов Cu-O, обменное взаимодействие в этом направлении полностью отсутствует.

Однако, если квадраты $[\text{CuO}_4]$ связаны парой мостиковых NO_3 -групп M^2 -типа, когда один и тот же атом O мостиковой NO_3 -группы входит в ближайшее окружение одного атома Cu и выступает апикальной вершиной для второго (тип димерного фрагмента **O1**), обменное взаимодействие наблюдается. За счет таких димеров зигзагообразные цепи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, присутствующие в одноименной структуре, связываются между собой в слое (рис. 4.36), причем, взаимодействие в димерах носит ферромагнитный характер [89].

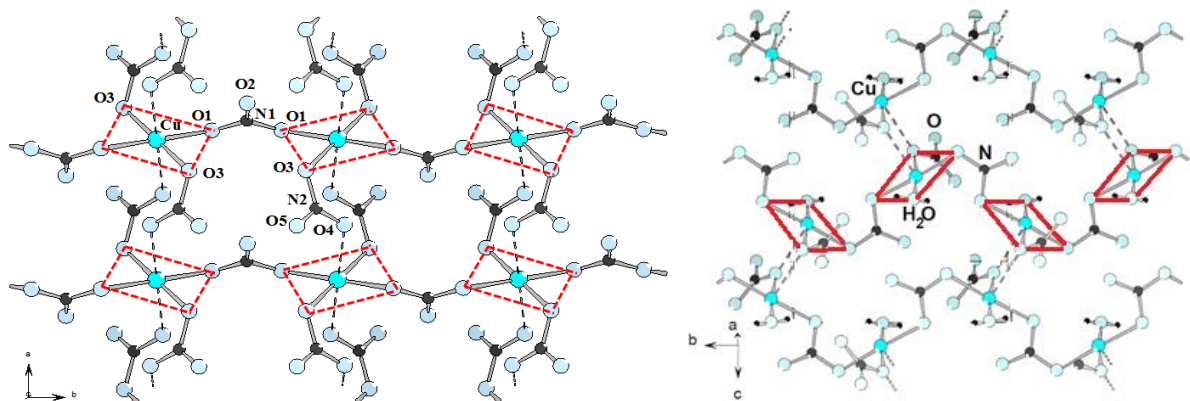


Рис.4.36 Строение слоя $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$ в структуре $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ (слева); строение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа). Красными линиями обозначены квадраты из атомов кислорода, входящие в ближайшее окружение атомов меди.

Безусловно, что проведенное рассмотрение не затрагивает всех имеющихся случаев, в частности, в безводных нитратах никеля и кобальта мостиковые NO_3 -группы координируются сразу тремя атомами M (кристаллохимический тип T^3) 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^+).

4.4.3 Сравнение протяженных нитратных комплексов с другими соединениями со сходной геометрией лиганда

Аналогично нитратной группе плоское треугольное строение имеют изоэлектронные ей анионы CO_3^{2-} и BO_3^{3-} , которые также могут выступать в роли мостикового лиганда. Из-за более высокого заряда карбонаты и бораты являются лигандами более сильного поля по сравнению с нитратной группой (так, например, в гидрате $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вода не входит в ближайшую координационную сферу атомов Cu [121]), и проявляют большую склонность к образованию соединений с протяженной структурой.

В структурах боратов и карбонатов также можно выделить цепи или фрагменты цепей, аналогичных по своему строению цепям, присутствующим в структурах нитратов, что позволяет применить к ним введенную ранее классификацию. Однако, в отличие от нитратов, в боратах и карбонатах атомы металла часто выходят из плоскости треугольника $[\text{ЭO}_3]$ ($\text{Э} = \text{B}, \text{O}$). Среди боратных и карбонатных комплексов с протяженным строением, представленных в структурном банке данных неорганических соединений, находится ряд комплексов, для которых изучены магнитные свойства, что позволяет проследить структурные аналогии, выявленные на примере нитратов.

Наиболее интересные примеры боратов представлены изоструктурными комплексами состава $\text{ACu}_2(\text{BO}_3)_2$ (где $A = \text{Cd}, \text{Sr}$) со слоистым строением, которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Практически плоские слои построены из атомов меди, связанных мостиковыми боратными группами T^{21} -типа таким образом, что квадраты $[\text{CuO}_4]$ сдвигаются по ребру, образуя димеры $[\text{Cu}_2\text{O}_6]$ прямоугольного строения. Такие прямоугольники с помощью боратных мостиков связываются в слои, которые хорошо описываются моделью Шастри-Сазерленда. Так, соединение $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ является квантовым двумерным магнетиком и характеризуется величиной щели в спектре магнитных возбуждений $\Delta = 30 \text{ K}$ [122]. Несмотря на сходное строение, $\text{CdCu}_2(\text{BO}_3)_2$ демонстрирует дальний магнитный порядок [123], [124].

Кроме описанной выше тетрагональной модификации для $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ известна высокотемпературная орторомбическая $\beta\text{-SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [125]. Для этой фазы также выполняется модель слабосвязанных димеров, в слоях можно выделить цепи син-анти типа, строение которых сходно со строением цепей SA-3 для нитратных комплексов, однако группы BO_3^{3-} развернуты и выходят из плоскости цепи. Атомы меди связаны между собой посредством BO_3^{3-} групп анти-анти типа, внутри таких димеров устанавливается сильный АФМ обмен $J = -100 \text{ K}$ [126].

Структура $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ имеет слоистое строение, четырехугольные сетки, построенные из цепей син-анти типа сходны с цепями SA-3. По данным работы [127] данное соединение представляет собой парамагнетик, однако авторы предполагают, что имеются конкурирующие АФМ взаимодействия в слое и между слоями. Хотя взаимное расположение BO_3^{3-} групп позволяет отнести данные цепи к SA-3 типу, атомы металла сильно выходят из плоскости BO_3 -групп, кроме того соседние квадраты $[\text{CuO}_4]$ в данном соединении взаимно перпендикулярны, что, очевидно, препятствует установлению магнитного взаимодействия.

В случае карбонатов с протяженным строением наиболее изученными с точки зрения магнитных свойств являются комплексы со слоистой структурой. Так, например, соединение $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ изоструктурно вышеописанному диборату $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$, что подчеркивает сходство кристаллохимического поведения карбонатных и боратных комплексов, кроме того строение четырехугольной сетки $[\text{Cu}(\text{EO}_3)_2]$ ($\text{E}=\text{C}, \text{B}$) аналогично строению слоев в дигидрате натрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Важно также отметить, что и магнитное поведение этих соединений весьма схоже. Также как и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слоистый карбонат $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ представляет собой трехмерный антиферромагнетик: внутри слоя устанавливается ферромагнитное упорядочение, а между слоями – антиферромагнитное. В тоже время, соединение аналогичного состава $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ имеет другое строение и представляет собой трехмерный ферромагнетик [128].

Смешаннолигандный комплекс $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ со слоистым строением содержит в своем составе цепи, построенные за счет мостиковых CO_3 - групп син-анти типа, которые можно отнести к типу SA-3.. Соединение представляет собой метамагнетик, внутри слоя наблюдаются ферромагнитные взаимодействия, а слои упорядочиваются антиферромагнитным образом, температура перехода в трехмерное АФМ состояние $T_N = 6 \text{ K}$ [129].

4.4.4 Примеры использования кристаллохимических критериев для оценки характера обменного взаимодействия в соединениях с оксоанионными мостиками

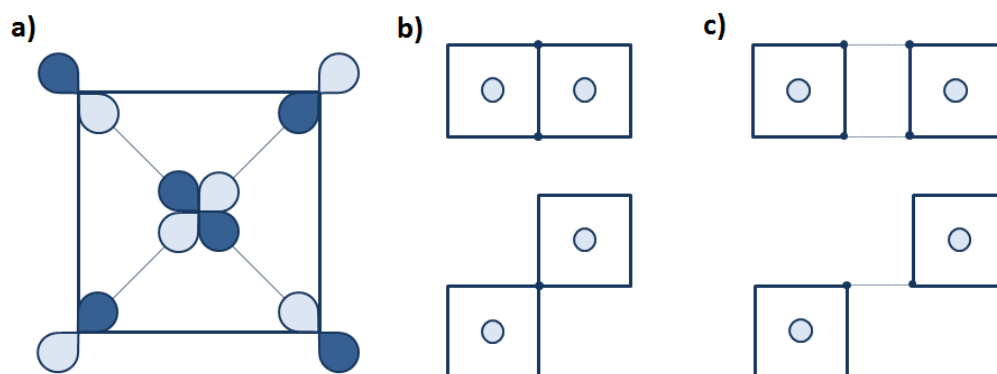


Рис.4.37 а) Квадраты CuO_4 ; варианты реализации косвенного обменного взаимодействия: б) для суперобмена $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, в) для супер-суперобмена $\text{Cu}-\text{O}-\text{O}-\text{Cu}$

Если магнитные ионы разделены только одним промежуточным атомом и обмен происходит через одну и ту же орбиталь лиганда (так называемый суперобмен), то для определения знака и величины суперобмена используют правила Гуденафа-Канамори-Андерсена, согласно которым линейное взаимодействие «катион – анион – катион» между наполовину заполненными орбиталями является антиферромагнитным, тогда как такое же взаимодействие под углом 90° – ферромагнитным. Для случая, когда в обмене участвует несколько промежуточных атомов (супер-суперобменное взаимодействие) эти правила становятся неприменимыми. Развивая представления Гуденафа-Канамори-Андерсена, в работе [129] интенсивность АФМ обмена сопоставляется с величинами углов $\text{M}-\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{M}'-\text{O}\cdots\text{O}$, образованных атомами 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. Оценка геометрических параметров показывает, что именно в цепях типа АА оба угла существенно превышают 90° (например, для $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ в котором связывание осуществляется за счет нитратных групп анти-анти типа, оба угла $\text{Cu}-\text{O}\cdots\text{O}$ равны 149°), в то время как в цепях с участием нитратных групп син-анти- типа один из углов меньше 90° . Таким образом, анти-анти нитратные группы оказываются наиболее выгодными для установления сильного АФМ обмена.

В работах Волковой Л.Н. [130], [131] рассмотрены кристаллохимические факторы для предсказания характера взаимодействия и силы обмена в подобных соединениях. Для оценки величин обменных взаимодействий в данной работе учитываются только ионные радиусы и взаимное расположение взаимодействующих частиц. Однако такой подход

позволяет осуществлять поиск новых перспективных магнетиков с искомой магнитной структурой по структурным данным. Общие принципы метода заключаются в оценке положения мостиковых атомов в локальном пространстве взаимодействующих катионов. Так, чем ближе мостиковый атом находится к середине линии, соединяющей ядра катионов, тем сильнее будет АФМ вклад [131]. Величина вклада АФМ или ФМ составляющих является максимальной, если промежуточный ион располагается в центральной трети локального пространства между ионами. Для максимального вклада в АФМ составляющую промежуточный ион должен быть приближен к оси, а для ФМ обмена наоборот, отстранен от оси на расстояние, равное радиусу центрального атома. Расстояние между магнитными ионами влияет только на величину вклада, но не определяет тип обмена. Однако авторы утверждают, что существует некоторое критическое расстояние D_c между магнитными ионами, когда вклады АФМ и ФМ прямого взаимодействия равны и компенсируют друг друга. Отклонение этого расстояния в сторону уменьшения приводит к АФМ связыванию, а в сторону увеличения – к ФМ (для Cu^{2+} значение $D_c = 2.88 \text{ \AA}$). Выделяют также критические положения катионов, при котором не будет наблюдаться обмена, или будет происходить переход от АФМ взаимодействий к ФМ. Возможности метода находят подтверждение в экспериментальных данных, так авторами работы проведена теоретическая оценка модели обменных взаимодействий для известных антиферромагнетиков CsCuCl_4 и Sr_2CuO_3 .

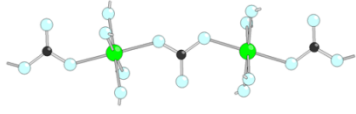
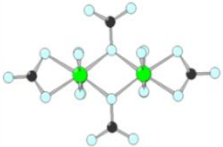
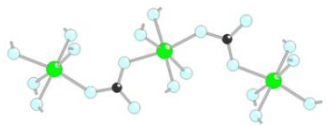
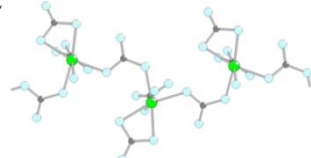
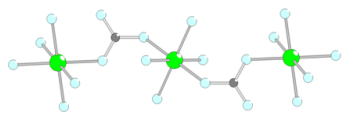
Мы оценили данным методом величины обменных интегралов для ряда хорошо изученных с магнитной точки зрения нитратных комплексов. Так для $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ в цепях типа АА, в силу высокой симметрии и близкого расположения атомов лиганда к линии, соединяющей ядра соседних атомов меди, в соответствии с этой моделью действительно должен наблюдаться сильный АФМ обмен, тогда как для цепей SA-1 типа в случае $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляется слабое АФМ взаимодействие. Для слоистого $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ данным методом также подтверждается наличие ФМ взаимодействия в слое в цепях типа SA-3.

4.4.5 Полученные в работе нитратные комплексы как перспективные магнетики

Проведенное рассмотрение 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 АА типа, можно сделать вывод, что в тех соединениях, где такие цепи присутствуют (новые

тринитратометаллаты нитрозония $\text{NO}[M(\text{NO}_3)_3]$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$), $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ табл. 2), будет доминировать АФМ обмен вдоль таких цепей. Нитратоникелат нитрозония сложного состава $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$, полученный нами в виде достаточно крупных монокристаллов, можно отнести к одному из наиболее интересных соединений для изучения магнитных свойств. В этом соединении присутствуют анионные нитратоникелатные лестницы, в которых направляющими служат бесконечные нитратные цепи АА типа, а атомы никеля соседних цепей связаны между собой парой мостиковых NO_3 -групп M^2 типа (димерный фрагмент О1 по введенной нами классификации). По направлению цепей должен устанавливаться сильный АФМ обмен, а в димерах-перекладинах более слабый ферромагнитный. И поэтому от данного соединения можно ожидать проявление свойств квазиодномерного магнетика, в рамках модели спиновой лестницы.

Таблица 4.8. Сравнение магнитных свойств в цепях сходного строения нитратных боратных и карбонатных комплексов.

Нитратные комплексы	Тип цепей	бораты и карбонаты сходного строения	Магнитные свойства
$\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ $\alpha\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\alpha\text{-}, \beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ $A_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ ($A = \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$	АА 	$\beta\text{-Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$	Сильные АФМ взаимодействия
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NO})_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$	О1 	$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	АФМ взаимодействие
$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\alpha\text{-}, \beta\text{-}$ и $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\alpha\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$	SA-1 		Взаимодействие, по-видимому, ослаблено
$A_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ ($A = \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3$	SA-2 		Слабое АФМ взаимодействие
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\beta\text{-NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$	SA-3 	$\text{Ba}_2\text{Co}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$ (fm) $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Слабое ФМ взаимодействие

5 Результаты работы и выводы

Разработаны методы синтеза нитратных комплексов с протяженным строением в виде монокристаллов или однофазных поликристаллических образцов. Подобраны условия воспроизводимого синтеза $\mathbf{K}[\mathbf{Cu}(\mathbf{NO}_3)_3(\mathbf{H}_2\mathbf{O})]$.

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

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 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 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 -, β - $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

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 с точки зрения изучения магнитных свойств являются НК, содержащие в своем составе цепи, построенные за счет мостиковых NO_3 -групп анти-анти типа.

6 Список использованной литературы

1. Морозов И.В., Сережкин В.Н., Троянов С.И. *Способы координации и особенности стереохимии анионов NO_3^- в неорганических нитратах.* // Известия РАН. Серия химическая. **2008**. Т. 3. С. 429–440.
2. Морозов И.В., Сережкин В.Н., Троянов С.И. *Способы координации и особенности стереохимии анионов NO_3^- в органических и металлоорганических нитратах.* // Известия РАН. Серия химическая. **2009**. Т. 12. С. 1430.
3. Meyer G., Stockhause S. *Crystal structure of rubidium pentanitrate-scandate(III), $Rb_2Sc(NO_3)_5$* // Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. **1994**. Vol. 209, № 2.
4. Manek E., Meyer G. *Ternary rubidium rare-earth nitrates: $Rb_3(M_2(NO_3)_9)$ ($M = \text{lanthanum, praseodymium}$)* // Eur J Solid State Inorg Chem. **1993**. Vol. 30. P. 883–894.
5. Addison C.C. *Dinitrogen Tetroxide, Nitric Acid, and Their Mixtures as Media for Inorganic Reactions* // Chem. Rev. **1980**. Vol. 80. P. 21–39.
6. Wallwork S.C., Addison W.E. *The Crystal Structure of anhydrous Nitrates and Their Complexes. Part I. The of alpha Form copper (II) Nitrate* // J. Chem. Soc. **1965**. P. 2925–2933.
7. Morozov I.V. et al. *Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures* // Thermochim. Acta. **2003**. Vol. 403, № 2. P. 173–179.
8. Ramesh T.N., Madhu T.L. *Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal : Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co)* // Int. J. Inorg. Chem. **2015**. Vol. 2015. P. 1–11.
9. Addison C.C., J. H.B. *The Vapour Pressure of Anhydrous Copper Nitrate, and its Molecular Weight in the Vapour State* // J. Chem. Soc. 1958. P. 3099–3106.
10. Addison C.C., Hathaway B.J. *The Vapour Pressure of Anhydrous Copper Nitrate, and its Molecular Weight in the Vapour State* // J. Chem. Soc. **1958**. P. 3099–3106.
11. Addison C.C. et al. *Solution Properties of Anhydrous Copper Nitrate in Ethyl Acetate, Methyl Cyanide, and Nitromethane* // J. Chem. Soc. **1961**. P. 4308–4314.
12. Tikhomirov G.A. et al. *Anhydrous Nitrates and Nitrosonium Nitratometallates of Manganese and Cobalt, $M(NO_3)_2$, $NO[Mn(NO_3)_3]$, and $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$: Synthesis and Crystal Structure* // Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie. **2002**. Vol. 628, № 3. P. 269–273.

13. Морозов И.В., Федорова А.А., Альбов Д.В., Кузнецова Н.Р., Романов И.А., Рыбаков В.Б., Троянов С.И. *Синтез и Кристаллическое строение Нитратокобальтатов $Na_2[Co(NO_3)_4]$, $K_2[Co(NO_3)_4]$, $Ag[Co(NO_3)_3]$ и нитратоникелата калия $K_2[Ni(NO_3)_4]$ // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 1. С. 46–54.*
14. Morozov I.V., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Synthesis and Crystal Structure of Cesium Nitratometalates(II), $Cs_2[M(NO_3)_4]$ ($M=Mn, Co, Ni, Zn$) // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie., 1999. Vol. 625, № 10. P. 1664–1669.*
15. Bataille T. et al. *Structure determination of thermal decomposition products from laboratory X-ray powder diffraction // Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 2004. Vol. 219, № 12. P. 881–891.*
16. Джолли У. *Синтезы неорганических соединений / изд. Мир. Москва, 1966. С. 156-180*
17. Addison C.C., Logan N. *Anhydrous Metal Nitrates // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1964. Vol. 6. P. 71–142.*
18. Брауэра П. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. пер. с нем. изд. Мир. Москва, 1985. 515 с.*
19. Harrar E., Pearson R.K. *Electrosynthesis of N_2O_5 by controlled-potential oxidation of N_2O_4 in anhydrous HNO_3 // J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. 1983. Vol. 130, № 1. P. 108–112.*
20. Gmelin. *Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. 1985. Vol. 12. 1260 p.*
21. 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.*
22. Hardy B.O., Field C.J. *Volatile and anhydrous nitrato-complexes of metals : preparation by the use of dinitrogen pentoxide, and measurement of infrared spectra // J. Chem. Soc. 1964. P. 4428–4434.*
23. Field C.J., Hardy B.O. *Inorganic nitrates and nitrato-compounds // Rev. Chem. Soc. 1964. Vol. 18. P. 361–388.*
24. Gagelmann S., Wickleder M.S. *Das neue Nitratoplatinat(IV) $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2010. Vol. 636, № 11. P. 2074–2074.*
25. Wickleder M.S., Gerlach F., Gagelmann S., Bruns J., Fenske M., Al-Shamery K. *Thermolabile Edelmetallvorstufen: $(NO)[Au(NO_3)_4]$, $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$ und $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ // Angew. Chemie. 2012. Vol. 124, № 9. P. 2242–2246.*

26. Znamenkov K.O., Morozov I.V., Troyanov S.I. *Synthesis and Crystal Structure of Copper(II) Nitrate Complexes $NO[Cu(NO_3)_3]$, $Na_2[Cu(NO_3)_4]$, and $Ag_2[Cu(NO_3)_4]$* // Russ. J. Inorg. Chem. **2004**. Vol. 49, № 2. P. 172–179.
27. Морозов И.В. *Нитратные комплексы переходных металлов: синтез, кристаллическое строение, свойства*: дис. д-ра хим. наук. Москва. МГУ им. М.В. Ломоносова, **2010**. 340 с.
28. Morozov I.V., Fedorova A.A., Rodionova T.A. Troyanov S.I. *Synthesis and crystal structure of $(NH_4)_3[Mn(NO_3)_4]NO_3$, $(NH_4)_2[Zn(NO_3)_4]$, and $(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$ ammonium nitratometallates* // Russ. J. Inorg. Chem. **2008**. Vol. 48, № 985–992.
29. Chen Z., Wang L., Zhu Y., Wang Q. Xiangwen Zhang, Zhentao Mi *Equilibrium data for the $N_2O_5 + HNO_3 + N_2O_4$ system at 258.2 K, 265.2 K, 273.2K, and 281.2 K* // J. Chem. Eng. Data. **2009**. Vol. 54, № 7. P. 2077–2080.
30. Passarello J.P., Fürst W. *Representation of the equilibrium properties of the $H_2O-HNO_3-N_2O_5$ system using the MSA electrolyte model* // Fluid Phase Equilib. **1996**. Vol. 116. P. 177–184.
31. Harrar J. E., Rigdon L.P., Rice S.F. *Raman spectral study of solutions of N_2O_4 and N_2O_5 in Nitric Acid* // J. Raman Spectrosc. **1997**. Vol. 28. P. 891–899.
32. Bernardi F., Cacace F., Petris G., Peti F., Gaseous I.R. *$[N_2O_5]H^+$, $[N_2O_4]H^+$, and related species from the addition of NO_2^+ and NO^+ ions to nitric acid and its derivatives* // J. Phys. Chem. A. **1998**. Vol. 102. P. 1987–1994.
33. Eyring H., Daniels F. *The Decomposition of Nitrogen Pentoxide in Chemically active solvents* // J. Am. Chem. Soc. **1930**. Vol. 52. P. 1486–1492.
34. Giester G. et al. *Investigation of anhydrous metal(II) nitrates. I. Syntheses and crystal structures of $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$, with a stereochemical discussion* // Zeitschrift für Krist. **2008**. Vol. 223, № 6. P. 408–417.
35. Giester G. et al. *Investigation of anhydrous metal(II) nitrates. I. Syntheses and crystal structures of $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$, with a stereochemical discussion* // Zeitschrift für Krist. **2008**. Vol. 223, № 6. P. 408–417.
36. Ehrhardt C., Gjikaj M., Brockner W. *Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra* // Thermochim. Acta. **2005**. Vol. 432, № 1. P. 36–40.
37. Troyanov S.I. et al. *Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ and b-modification of $Cu(NO_3)_2$* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. **1995**.

Vol. 621, № 7. P. 1261–1265.

38. Steinhauser G., Karaghiosoff K., Klapötke T.M. *Synthesis and Crystal Structure of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$: a Rare Example of a Tetranitratocuprate(II) with a Light Cation of the Type $M_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. **2008**. Vol. 634, № 5. P. 892–894.
39. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. *Ионные жидкости как каталитические среды* // Рос. хим. ж. **2004**. Т. XLVIII, № 6. С. 13–35.
40. Smith K., Liu S., El-Hiti G.A. *Regioselective Mononitration of Simple Aromatic Compounds under Mild Conditions in Ionic Liquids* // Ind. Eng. Chem. Res. **2005**. Vol. 44. P. 8611–8615.
41. Zhang Y. et al. *Ionic liquids as hypergolic fuels* // Angew. Chemie - Int. Ed. **2011**. Vol. 50, № 41. P. 9554–9562.
42. Morozov I.V., Fedorova A.A., Troyanov S.I. *Synthesis and Crystal Structure of Alkali Metal and Ammonium Nitratocuprates(II): $M_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ ($M=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) and $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. **1998**. Vol. 624, № 9. P. 1543–1547.
43. Harvey J.D. et al. *Dianionic and trianionic macrocycles in cobalt N-confused porphyrin complexes* // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, **2004**. Vol. 97, № 14. P. 1666.
44. Cameron A.F. et al. *The crystal and molecular structure of $[(\text{pyridine})_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: a centrosymmetric dimer with bridging nitrate-groups* // J. Chem. Soc. D Chem. Commun. **1970**. № 4. P. 210.
45. Carlucci L. et al. *New polymeric networks from the self-assembly of silver(I) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp* // CrystEngComm. **2002**. Vol. 4, № 22. P. 121.
46. Harrison B., Logan N., Harris A.D. *Nitrato-complexes of Iridium. Part 2. $M_2[\text{Ir}(\text{NO}_3)_6]$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{or Cs}$)* // J.C.S. Dalt. 1980. № 12. P. 2382–2384.
47. Trojanov S.I., Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Yu.M. *Synthesis and X-Ray Structure of New Copper(II) Nitrates: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and b-Modification of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$* // Z. anorg. allg. Chem. **1995**. Vol. 621. P. 1261–1265.
48. Morozov I.V., Korenev Yu.M., Troyanov S.I. *Synthesis and crystal structure of New Amminecopper(II) Nitrates: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{NO}_3)_2$* // Zeitschrift für

- Anorg. und Allg. Chemie. **1996**. Vol. 622, № 11. P. 2003–2007.
49. Morosin B. *The crystal structure of $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$* // Acta Cryst. Sect. B. **1970**. Vol. 26. P. 1203–1208.
 50. Гавриков А.В., Карпова Е.В., М.А. Захаров. *$K[Cu(NO_3)_3(H_2O)]$: синтез и кристаллическая структура* // материалы междунар. науч. конф. XI Конференция молодых ученых актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения. Звенигород, **2012**. P. 8.
 51. Bovio B., Locchi S. *Crystal structure of the orthorhombic basic copper nitrate, $Cu_2(OH)_3NO_3$* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res., **1982**. Vol. 12, № 6. P. 507–517.
 52. Oswald H.R. *Kristallstruktur von Cadmium-Kupfer-Hydroxidnitrat, $CdCu_3(OH)_6(NO_3)_2 \cdot H_2O$* // Helv. Chim. Acta. **1969**. Vol. 52, № 8. P. 2369–2380.
 53. Ribár B., Milinski N. *The crystal structure of nickel nitrate dihydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$* // Zeitschrift für Krist. 1976. Vol. 144, № 1–6. P. 126–132.
 54. Ribár B. et al. *The crystal structure of cobalt nitrate dihydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$* // Zeitschrift für Krist. **1976**. Vol. 144, № 1–6. P. 133–138.
 55. Manek E., Meyer G. *Synthese und Struktur der ersten Wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide, $Li_2[M(NO_3)_5]$ ($M = La, Pr-Eu$)* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. **1993**. Vol. 619, № 3. P. 513–516.
 56. Effenberger H. *Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dikupfer(II)-trihydroxynitrates $Cu_2(NO_3)(OH)_3$* // Zeitschrift für Krist. **1983**. Vol. 165, № 1–4. P. 127–135.
 57. Ramesh T.N., Madhu T.L. *Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co)* // Int. J. Inorg. Chem., **2015**. Vol. 2015. P. 1–11.
 58. Dill S., Meyer H.-J. *Synthese und Untersuchung der Lanthanoidoxidnitrate $LnONO_3$ ($Ln = Pr, Nd$ und $Sm-Yb$)* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. **2006**. Vol. 3, № 3. P. 11–16.
 59. Addison C.C., Ward B.G. *A high-spin nickel(III) complex.* // Chem. Commun. **1966**. Vol. 22. P. 819.
 60. Kilber G.M., D. W. James. *Studies of anhydrous metal nitrates II. Anhydrous nickel nitrate.* // Inorg. Nucl. Cliff. Lett. 1969. Vol. 5. P. 771–773.
 61. Вест А. *Химия твердого тела*. Т. 2. Мир. Москва, **1988**.

62. Рао Ч., Гопалакришнан Дж. *Новые направления в химии твердого тела*. Наука. **1990**.
63. Карлин Р. *Магнетохимия*. Мир. Москва, **1989**.
64. Хёрд К.М. *Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах* // Uspekhi Fiz. Nauk. **1984**. Vol. 142, № 2. P. 331–355.
65. Mermin N., Wagner. H. *Absence of ferro-magnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models* // Phys. Rev. Lett. **1966**. Vol. 17. P. 1133.
66. Vasil'ev A.N., Markina M.M., Popova E.A. *Spin gap in low-dimensional magnets*. // Low Temp. Phys. **2005**. Vol. 31, № 3. P. 203–223.
67. Lacoix C., Mendels P., Mila F. *Introduction to frustrated magnetism*. // Springer Series in Solid-state sciences. **2013**. Vol. 53, № 9. 1-679 p.
68. Сосин С.С., Прозорова А.Л., Смирнов А.И. *Новые Магнитные состояния в кристаллах*. // УФН конференции и симпозиумы. **2005**. Vol. 175, № 1. P. 92–99.
69. Nersesyan A.A., Tsvelik A. M. *Spinons in more than one dimension: Resonance valence bond state stabilized by frustration*. // Phys. Rev. B. **2003**. Vol. 67, № 2. P. 1–19.
70. D.C. J. Handbook of Magnetic Materials. / ed. Elsevier S K.H.J. B. Netherlands, 1997.
71. Hanke K. et al. *The crystal structure of CuTe_2O_5* . // Acta Crystallogr. Sect. B, **1973**. Vol. 29, № 5. P. 963–970.
72. Deisenhofer J. et al. *Structural and magnetic dimers in the spin-gapped system CuTe_2O_5* . // Phys. Rev. B. **2006**. Vol. 74, № 17. P. 174421.
73. Saúl A., Radtke G. *Magnetic couplings in CsV_2O_5 : A new picture*. // Phys. Rev. Lett. **2011**. Vol. 106, № 17. P. 177203.
74. Schwenk H. et al. *Magnetic resonances and Magnetization in the spin ladder compound $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$* . // Solid State Commun. **1996**. Vol. 100, № 6. P. 381–384.
75. Azuma M. et al. *Observation of a Spin Gap in SrCu_2O_3 Comprising Spin- $1/2$ Quasi-1D Two-Leg Ladders*. // Phys. Rev. Lett. **1994**. Vol. 73, № 25. P. 3463–3466.
76. Shapiro A. et al. *Synthesis, structure, and magnetic properties of an antiferromagnetic spin-ladder complex: Bis(2,3-dimethylpyridinium) tetrabromocuprate*. // J. Am. Chem. Soc. **2007**. Vol. 129, № 4. P. 952–959.
77. Буздин А. И., Булаевский Л.И. *Спин-Пайерлсовский переход в квазиодномерных кристаллах*. // Успехи Физических Наук. **1980**. Vol. 131, № 3. P. 495–510.
78. Hase M., Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., Obara H.B. *Spin-Peierls transition in a*

- cuprate CuGeO₃*. // Phys. B Condens. Matter. **1994**. Vol. 194–196. P. 269–270.
79. Zheng X.G. et al. *Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite Cu₂Cl(OH)₃*. // Phys. Rev. B. American Physical Society, **2005**. Vol. 71, № 17. P. 174404.
 80. Liu H.-D. et al. *Antiferromagnetic metal and Mott transition on Shastry-Sutherland lattice*. // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. P. 4829.
 81. Pungas T. *The microscopic magnetic model of Cu(OH)Cl*. PhD Thesis. University of Tartu Faculty, 2014. 74 p.
 82. Danilovich I. et al. *Vehement Competition of Multiple Superexchange Interactions and Peculiar Magnetically Disordered State in Cu(OH)F* // J. Phys. Soc. Japan., **2016**. Vol. 85, № 2. P. 24709.
 83. Han T.-H. et al. *Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet*. // Nature. **2012**. Vol. 492, № 7429. P. 406–410.
 84. Eckberg R.P., Losee D.B., Hatfield W.E. *Magnetism of the Dinitrogen Tetraoxide Adduct of Copper(II) Nitrate* // J.C.S. Dalt. **1975**. № 10. P. 633–636.
 85. Volkova O. et al. *Realization of the Nersesyan-Tsvetlik model in (NO)[Cu(NO₃)₃]* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **2010**. Vol. 82, № 5. P. 5–10.
 86. Janson O., Tsirlin A.A., Rosner H. *Antiferromagnetic spin-1/2 chains in (NO)Cu(NO₃)₃: a microscopic study* // Phys. Rev. B. **2010**. Vol. 82. P. 184410.
 87. Diederix K.M. et al. *An experimental study on the magnetic properties of the singlet ground-state system in Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O: II. The long-range ordered state* // Phys. B+C. **1978**. Vol. 94, № 1. P. 9–26.
 88. Willenberg B. et al. *Luttinger liquid behavior in the alternating spin-chain system copper nitrate*. American Physical Society, 2015. Vol. 91, № 6.
 89. Yehia M. et al. *High Field ESR Study of the New Low Dimensional S=1/2 System: Cu(NO₃)₂ · H₂O* // J. Low Temp. Phys. **2010**. Vol. 159, № 1–2. P. 96–100.
 90. Волкова О.С. et al. *Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди Cu(NO₃)₂ · H₂O* // Письма ЖЭТФ. **2009**. Vol. 89, № 2. P. 98–102.
 91. Шутов В.В. *Низкоразмерный магнетизм в нитратах переходных металлов: дис. канд. хим. наук. Москва. МГУ им. М.В. Ломоносова. 2011. 174 p.*
 92. Linder G.G., Atanason M., Pebler J. *A Single-Crystal Study of the Magnetic Behavior and Exchange Coupling in Cu₂(OH)₃NO₃* // J. Solid State Chem. **1995**. Vol. 116. P. 1–7.

93. Ruiz E. et al. *Theoretical determination of multiple exchange couplings and magnetic susceptibility data in inorganic solids: The prototypical case of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$* // J. Phys. Chem. B. **2006**. Vol. 110, № 1. P. 115–118.
94. Nytko E.A. et al. $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$: *An $S = 1/2$ kagomé antiferromagnet* // Inorg. Chem. **2009**. Vol. 48, № 16. P. 7782–7786.
95. Herweijer A., Friedberg S.A. *Low-Temperature Specific Heat of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Antiferromagnetic Interactions* // Phys. Rev. B. **1971**. Vol. 4, № 11. P. 4009–4013.
96. S. Salem-Sugui J., W.A. Ortiz *Magnetic properties of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a function of hydrostatic pressure* // Phys. Rev. B. **1991**. Vol. 43, № 7. P. 5784–5787.
97. Гуревич А.Г. *Спиновые Волны* // Соросовский образовательный журнал. **1997**. Vol. 9. P. 100–108..
98. Mourigal M. et al. *Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain* // Nature Phys. **2013**. Vol. 9, № 7. P. 435–441.
99. Нитц В.В. *Нейтронные исследования магнитных свойств кристаллических веществ с использованием импульсного магнитного поля* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. **2001**. Vol. 32, № 4. P. 846–908.
100. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the solution and the refinement of crystal structures. Universitat Göttingen. 1997.
101. STOE WinXPOW, version 2.25 (05-Oct-2009) © STOE & Cie GmbH.
102. PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD.
103. Diamond Version 3.0a © 1977-2004 Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
104. Wind R.A. et al. *^1H Dynamic Nuclear Polarization in Supercritical Ethylene at 1.4 T* // Journal of Magnetic Resonance. **2000**. Vol. 143, № 1. P. 233–239.
105. Meyer G., Manek E., Reller A. *$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallstruktur und thermisches Verhalten* // Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie. 1990. Vol. 591. P. 77–86.
106. Ribár B. et al. *Structure of yttrium nitrate trihydrate* // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. **1988**. Vol. 44, № 4. P. 595–597.
107. Heinrichs C. *Synthese und Charakterisierung wasserfreier Selterdmetall-Nitrate, -Acetate und -Oxyacetate*. PhD Thesis. Universität zu Köln, **2013**. 261 p.
108. Klinkenberg L.J. *Die Konstitution der Nitrosylverbindungen. Kristallstruktur des Nitrosylperchlorats und des Nitrosylborfluorids* // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas.,

1937. Vol. 56, № 8. P. 749–754.
109. Morozov I.V. et al. *Nitrosonium hexachlorostannate: synthesis, crystal structure, and nitrosating activity in the reactions with arylcyclopropanes* // Russ. Chem. Bull. **2010**. Vol. 59, № 10. P. 1921–1924.
110. Clark M.J.R., Lynton H. *Crystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates* // Can. J. Chem. **1969**. Vol. 47, № 14. P. 2579–2586.
111. Effenberger H. *Cu₂O(SO₄), dolerophanite: Refinement of the crystal structure, with a comparison of [OCu(II)₄] tetrahedra in inorganic compounds* // Monatshefte für Chemie Chem. Mon. **1985**. Vol. 116, № 8–9. P. 927–931.
112. Karpova E.V. et al. *Synthesis and Structure of Acetonitrile Solvates of Copper(II) Monofluoroacetate and Silver(I) Trifluoroacetate, [Cu₂(CH₂FCOO)₄·2CH₃CN](CH₃CN) and Ag₃(CF₃COO)₃(CH₃CN)₂* // Russ. J. Coord. Chem. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, **2001**. Vol. 27, № 4. P. 286–291.
113. Cotton F.A., Dikarev E.V., Petrukhina M.A. *Syntheses and Crystal Structures of “Unligated” Copper(I) and Copper(II) Trifluoroacetates*. // Inorganic Chemistry. **2000**. Vol. 39, № 26. P. 6072–6079.
114. Andersen O.K. *Linear methods in band theory* // Phys. Rev. B. **1975**. Vol. 12, № 8. P. 3060–3083.
115. Andersen O.K., Jepsen O. *Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory* // Phys. Rev. Lett. **1984**. Vol. 53, № 27. P. 2571–2574.
116. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I* // Phys. Rev. B. **1991**. Vol. 44, № 3. P. 943–954.
117. Abragam A., Bleaney B. *EPR of Transition Ions*. Clarendon. Oxford. **1970**. 700 p.
118. Abragam A., Pryce M. H. L. *The Theory of Paramagnetic Resonance in Hydrated Cobalt Salts* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. **1951**. Vol. 200. P. 173–191.
119. Mat’áš S. et al. *Low Temperature Properties of Selected Kramers Rare Earth Oxochlorides* // EPJ Web Conf. **2013**. Vol. 40. P. 11005.
120. Hatjield W.E. *Ferromagnetic Exchange Coupling in Sodium Biscarbonatocuprate (II) Trihydrate*. // Aust. J. Chem. **1982**. Vol. 35. P. 1537–1541.
121. Suchitra S.E. et al. *High-field behavior of the spin gap compound Sr₂Cu(BO₃)₂* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2005. Vol. 71, № 21. P. 12–1 Sebastian S.E. et al. *High-field behavior of the spin gap compound Sr₂Cu(BO₃)₂* // Phys. Rev. B - Condens.

- Matter Mater. Phys. **2005**. Vol. 71, № 21. P. 12–15.5.
122. Hase M. et al. *Magnetic structure of $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ exhibiting a quantum-mechanical magnetization plateau and classical antiferromagnetic long-range order* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **2009**. Vol. 80, № 10. P. 3–9.
 123. Janson O. et al. *Decorated Shastry-Sutherland lattice in the spin-12 magnet $\text{CdCu}_2(\text{BO}_3)_2$* // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **2012**. Vol. 85, № 6. P. 1–15.
 124. Keszler A. *Syntheses and Crystal Structures of the a- and b-Forms of the Orthoborate $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$* // J. Solid State Chem. **1989**. Vol. 81. P. 305–313.
 125. Kageyama H. et al. *Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System* // Phys. Rev. Lett. **1999**. Vol. 82, № 15. P. 3168–3171.
 126. Pan S. et al. *Synthesis, structure and properties of $\text{Pb}_2\text{CuB}_2\text{O}_6$* // Mater. Res. Bull. **2006**. Vol. 41, № 5. P. 916–924.
 127. Farrand A. et al. *Crystal structure of the ferromagnetic polymer potassium Bis(carbonato)cuprate(II)* // Aust. J. Chem. **1980**. Vol. 33. P. 431–434.
 128. Ben A. *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new fluoride carbonate $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$* // Solid State Sci. **2002**. Vol. 4, № 4. P. 503–506.
 129. 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 $\text{A}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$), ACuP_2O_7 ($\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$, and Cu_2UO_2* // Inorg. Chem. **2005**. Vol. 44, № 12. P. 4359–4365.
 130. Волкова Л.М. *Роль кристаллохимических факторов в формировании магнитной структуры неорганических соединений* // Журнал Структурной Химии. **2009**. Vol. 50. P. S55–S66.
 131. Volkova L.M., Marinin D.V. *Role of structural factors in formation of chiral magnetic soliton lattice in $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$* // J. Appl. Phys. **2014**. Vol. 116, № 13. 133901

Таблица Синтез $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ в условиях запаянной ампулы.

Опыт №	Стадии опыта		P_2O_5	HNO_3	N_2O_5	Cu	N_2O_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Примечания*
1	Получение N_2O_5	m, г	25.176	23.915	12.062				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль	0.177	0.380	0.112				59%
	Смешение реагентов	m, г		6.673	12.062	1.301	2.67		100 \rightarrow -10°C
		v, моль		0.106	0.112	0.02	0.041		15 сут.
		v/v(Cu)		5.3	5.6	1	2		m_{max} 100 мг
	Конечная смесь	v/v(Cu)		5.3			6.6	1	INS
2	получение N_2O_5	m, г	16.578	15.574	8.117				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль	0.153	0.247	0,075				61%
	Смешение реагентов	m, г		3.422	8.117	0.934	4.469		
		v, моль		0.054	0.075	0.015	0.049		
		v/v(Cu)		3.6	5	1	3.26		
	Конечная смесь	v/v(Cu)		3.6	-	-	7.26	1	
3	Синтез N_2O_5	m, г	8.103	9.062	3.173				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль	0.057	0.144	0.029				40%
	Смешение реагентов	m, г		4.709	3.173	0.725	14.786		
		v, моль		0.075	0.029	0.012	0.013		
		v/v(Cu)		6.25	2.4	1	1.08		
	Конечная смесь	v/v(Cu)		6.25			2.48	1	
4	Синтез N_2O_5	m, г	10.312	11.000	2.233				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль		0.175	0.0207				24%
	Смешение реагентов	m, г		4.39	2.233	0.5243	2.978		m_{max} 500 мг
		v, моль		0.070	0.0207	0.0083	0.0323		
		v/v(Cu)		8.39	2.5	1	3.899		
	Конечная смесь	v/v(Cu)		8.39			5.4	1	μS
5	Синтез N_2O_5	m, г	9,141	8.303	1.678				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль		0.132	0.01418				21%
	Смешение реагентов	m, г		2.637	1.678	0.5243	2.978		
		v, моль		0.042	0.01418	0.0083	0.0323		
		v/v(Cu)		3.23	2.5	1	3.9		
	Конечная смесь	v/v(Cu)		3.23			5.4	1	
6	Синтез N_2O_5	m, г	15,326	10.764	5.786				$\eta(\text{N}_2\text{O}_5)$
		v, моль		0.171	0.053				31%
	Смешение реагентов	m, г		9.022	5.786	1.6981	6.61		
		v, моль		0.1432	0.0536	0.0268	0.0718		
		v/v(Cu)		5.35	2.01	1	2.68		
	Конечная смесь	v/v(Cu)		5.35			3.69	1	INS

* - Монокристаллы использованы для проведения экспериментов методами: **INS** - неупругого рассеяния нейтронов, μS - мюонной спектроскопии,

Таблица Синтез нитратоникелатов нитрозония из раствора смеси HNO_3 , N_2O_4 и N_2O_5 в условиях запаянной ампулы.

Опыт №			P_2O_5	HNO_3	N_2O_5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2.6\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	Примечания
1	Синтез N_2O_5	m, г	10.366	9.045	2.455			32%
		v, моль		0.143	0.0227			
	Исходные реагенты	m, г		2.567	2.455	1.6882	2.67	
		v, моль		0.0408	0.0227	0.0074	0.029	
		v/v(Cu)		5.5	3.06	1	3.92	продукт
Конечная смесь	v/v(Cu)		10.7		1	4.38	$\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]\text{mono cl}$	
2	Синтез N_2O_5	m, г	17,6	9.806	4.029			48%
		v, моль		0.156	0.0372			
	Исходные реагенты	m, г		2.205	4.029	1.5950	3.08	Избыточное давление в ампуле при вскрытии
		v, моль		0.035	0.0372	0.069	0.0335	
		v/v(Cu)		5.072	5.39	1	4.852	
Конечная смесь	v/v(Cu)		10.27		1	7.642	$\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$	
3	Синтез N_2O_5	m, г	16,58	9.246	2.331			29%
		v, моль		0.147	0.0216			
	Исходные реагенты	m, г		2.532	2.331	1.5458	2.2892	
		v, моль		0.0402	0.0216	0.0068	0.0249	
		v/v(Cu)		5.9	3.176	1	5.9	продукт
Конечная смесь	v/v(Cu)		11.1		1	7.3	$\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$	
4			P_2O_5	HNO_3	N_2O_5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2.6\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	Примечания
	Синтез N_2O_5	m, г	11	7,5	1,25			32%
		v, моль			0.012			
	Исходные реагенты	m, г		2.205	1.25	1.0437	1.61	
		v, моль		0.035	0.0115	0.005	0.0175	
v/v(Cu)			7	2.3	1	3.5	продукт	
Конечная смесь	v/v(Cu)		10		1	4.5	$\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]\text{tricl}$	
6			P_2O_5	HNO_3	N_2O_5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2.6\text{H}_2\text{O}$	N_2O_4	Примечания
	Синтез N_2O_5	m, г	11	7,5	1,25			32%
		v, моль			0.012			
	Исходные реагенты	m, г		2.205	1.25	1.0485	4.41	
		v, моль		0.035	0.115	0.005	0.048	
v/v(Cu)			7	2.3	1	9.6	продукт	
Конечная смесь	v/v(Cu)		10		1	10.5	$\text{NO}_6[\text{Ni}_4(\text{NO}_3)_{12}] \cdot (\text{NO}_3)_2 \text{HNO}_3$	

Таблица Синтез нитратоникелатов нитрозония из раствора смеси HNO_3 , N_2O_4 и N_2O_5 в условиях запаянной ампулы.

Опыт №			P_2O_5	HNO_3	N_2O_5	Со содерж. Реагент	N_2O_4	Примечания
1	Синтез N_2O_5	m, г	13.010	5.953	1.448			Из кристаллогидрата
		v, моль			0.0134			$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$
	Исходные реагенты	m, г		3.502	1.448			
		v, моль		0.0556	0.0134	0.00168		
		v/v(Co)		33.08	7.98	1		Рфа от 15.11.13
Конечная смесь	v/v(Co)				1		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
2	Синтез N_2O_5	m, г	6.542	10.403	2.5			Из металла
		v, моль			0.0231			По прошествии 10ти дней в холодильнике, образовались объемные кристаллы
	Исходные реагенты	m, г		2.619	2.5	0.4539	2.481	
		v, моль		0.0416	0.0231	0.0077	0.027	
		v/v(Co)		5.4	3	1	3.5	
Конечная смесь	v/v(Co)		9.4		1	4.4	РФА 24.12.13 и 17.01.14 -> PCA	
3	Синтез N_2O_5	m, г			1.284			Из кристаллогидрата
		v, моль			0.012			$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$
	Исходные реагенты	m, г		1.845	1.284	0.957	2.651	N_2O_4 добавляли только после учета потерь NO_2 и O_2 (0.173г)
		v, моль		0.0293	0.012	0.0045	0.0282	
		v/v(Co)		6.5	2.6	1		
Конечная смесь	v/v(Co)		9.5		1	7	Р-р т-фиол. на дне крупные темные кристаллы и мелкокристал. светлая фаза	
4	Синтез N_2O_5	m, г			3.277			Из металла
		v, моль			0.0303			
	Исходные реагенты	m, г		5.423	3.277	0.501	5.799	N_2O_4 добавляли только после учета потерь NO_2 и O_2 (0.271г)
		v, моль		0.0861	0.0303	0.0085		
		v/v(Co)				1		
Конечная смесь	v/v(Co)		10		1	8.4	Кристаллизации не было	
5	Синтез N_2O_5	m, г			1.284			Из кристаллогидрата
		v, моль			0.012			$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$
	Исходные реагенты	m, г		1.6632	1.284	0.854		
		v, моль		0.0264	0.012	0.004		

		v/v(Co)		6.6	3	1		
	Конечная смесь	v/v(Co)		10		1	1.3	Кристаллизации не было
6*	Синтез N ₂ O ₅	m, г	10	8.78	1.472			Из металла
		v, моль			0.136			
	Исходные реагенты	m, г		1.552	1.472	0.231	1.606	Очень незначительное количество осадка при охлаждении
		v, моль		0.025	0.0136	0.0039	0.017	
		v/v(Co)		6.4	3.4	1	4.3	
	Конечная смесь	v/v(Co)		6.4		1	6.7	Кристаллы похожи на сросшиеся палочки
7**	Синтез N ₂ O ₅	m, г	18	8.143	1.189			Из кристаллогидрата
		v, моль			0.011			Co(NO ₃) ₂ 1.3H ₂ O
	Исходные реагенты	m, г		1.999	1.189	1.0696	1.83	Очень незначительное количество осадка при охлаждении
		v, моль		0.0317	0.011	0.0052	0.0199	
		v/v(Co)		6	2	1	3.8	
	Конечная смесь	v/v(Co)		8.7		1	4.7	Кристаллы похожи на сросшиеся палочки

Таблица избранных углов и расстояний для безводного нитрата меди γ -Cu(NO₃)₂

	Длина связи, Å		Валентный угол, °
Cu1 – O4	1.9791(3)	O4 – Cu1 – O17	89.441(9)
Cu1 – O5	1.9703(3)	O5 – Cu1 – O4	166.253(8)
Cu1 – O7	1.9804(5)	O5 – Cu1 – O7	90.429(6)
Cu1 – O17	1.9096(4)	O7 – Cu1 – O17	149.756(12)
Cu1 – O4	1.9791(3)	O7 – Cu1 – O5	90.429(6)
Cu1 – O5	1.9703(3)	O7 – Cu1 – O4	92.183(9)
Cu2 – O8	2.0100(3)	O5 – Cu1 – O4	166.253(8)
Cu2 – O12	1.9260(3)	O16 – Cu2 – O12	91.927(6)
Cu2 – O14	2.0160(3)	O16 – Cu2 – O14	88.267(7)
Cu2 – O16	1.9773(3)	O12 – Cu2 – O8	92.345(8)
Cu3 – O1	1.9309(3)	O14 – Cu2 – O8	88.016(6)
Cu3 – O2	1.9502(3)	O1 – Cu3 – O10	89.953(9)
Cu3 – O10	2.0283(4)	O1 – Cu3 – O13	90.198(7)
Cu3 – O13	1.9644(4)	O2 – Cu3 – O13	90.037(9)
Cu3 – O1	2.4099(4)	O2 – Cu3 – O10	91.924(9)
Cu3 – O11	2.4757(6)	O11 – Cu3 – O10	56.792(6)
N1 – O1	1.2287(2)	O1 – Cu3 – O10	89.953(9)
N1 – O3	1.2486(2)	O1 – Cu3 – O11	91.683(5)
N2 – O4	1.2816(2)	O11 – Cu3 – O13	105.649(10)
N2 – O6	1.2367(2)	O1 – Cu3 – O13	117.325(8)
N3 – O7	1.2652(2)		
N3 – O9	1.2548(2)		
N4 – O11	1.2431(3)		
N4 – O12	1.2421(3)		
N5 – O14	1.2693(3)		
N5 – O15	1.2202(2)		
N6 – O17	1.2473(2)		
N6 – O18	1.1678(2)		

Таблица избранных углов и расстояний для тригидрата нитрата гадолиния $\text{Cd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	Длина связи, Å		Валентный угол, °
Cd1 – O1	2.3997(24)	O1 – Cd1 – O5	78.660(72)
Cd1 – O2	2.4602(18)	O1 – Cd1 – O5'	70.764(63)
Cd1 – O5	2.4934(25)	O1 – Cd1 – O2	82.003(70)
N3 – O2	1.2653(31)	O5 – Cd1 – O2	71.224(71)
N3 – O4	1.2224(24)	O2 – N3 – O5	116.573(208)
N3 – O5	1.2623(33)		

Таблица избранных углов и расстояний для тетрафторбората нитрозония (NO)[BF₄]

	Длина связи, Å		Валентный угол, °
B – F1	1.3847(13)	F1 – B – F2	111.24(9)
B – F2	1.3863(14)	F1 – B – F3	109.25(6)
B – F3	1.4056(8)	F2 – B – F3	109.30(6)
N – O	1.0165(14)	F3 – B – F3	108.43(9)