

Прямой синтез и кристаллическое строение гетерополиядерных комплексов Cr/M (M = Co, Zn, Cd, Mn) с диэтаноломином

Семенака Валентина Витальевна¹, Шевченко Денис Вячеславович²

¹Студентка; ²научный сотрудник, к.х.н.

Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, химический ф-т, Киев, Украина

E-mail: vs@univ.kiev.ua

Поиск новых магнитных материалов – одна из актуальных проблем науки и техники. За последние десятилетия было открыто много новых классов магнитных материалов, среди которых молекулярные магнетики привлекают значительный интерес, как с практической, так и фундаментальной точек зрения. Одними из наиболее перспективных соединений, которые проявляют свойства молекулярных магнетиков, являются гетерополиядерные комплексы, в которых атомы парамагнитных металлов соединены мостиковыми атомами.

Для синтеза гетерополиядерных комплексов были исследованы следующие системы:



MO - Zn, Cd, M' – Co, Mn; H₂Dea - диэтанолламин; solv - ДМСО, ДМФА, CH₃OH, CH₃CN. Анион соли Рейнеке может выступать в качестве конструкционного блока, образуя мостики с помощью тиоцианатных групп. Но в ходе исследований было установлено, что в условиях прямого синтеза этот анион разрушается.

Полученные вещества состава [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]•2ДМСО (1), [Zn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]•CH₃CN (2), [Co₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]•2DMFA (3), [Co₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂]•2ДМСО (4), [Mn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂(DMFA)₂]•DMFA (5) охарактеризованы элементным анализом, ИК - и электронной спектроскопией, методом рентгеноструктурного анализа. Для соединений (1) и (5) изучена зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

Комплексы имеют молекулярное четырехъядерное centrosymmetric строение. Атомы металлов соединены депротонированными гидроксогруппами аминоспиритов и образуют фрагменты M₂Cr₂O₆. В соединениях (1) – (4) координационное число цинка и кобальта - четыре, они окружены двумя атомами азота тиоцианатных групп и двумя кислородами гидроксигрупп. В координационную сферу марганца в комплексе (5) входит молекула растворителя, он находится в окружении двух атомов кислорода и трех атомов азота (рис.).

Анализ геометрии комплексов показал, что расстояния между атомами хрома лежат в пределах 3,00(7) – 3,03(8) Å, метал – хром: 3,25(7) – 3,42(4) Å, величина углов Cr – O – Cr изменяется от 97.72 до 99.81°.

В соединении (1) реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие между атомами хрома. При замене диамагнитного цинка на парамагнитный марганец в соединении (5) наблюдается ферромагнитное обменное взаимодействие между атомами хрома и марганца. Расчеты параметров обменного взаимодействия в данное время проводятся.

Рис. Молекулярное строение комплекса [Mn₂Cr₂(NCS)₄(Dea)₂(HDea)₂(DMFA)₂]•DMFA (некоординированная молекула DMFA не приведена)

