МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

004612161

На правах рукописи

Морозов Игорь Викторович

Нитратные комплексы переходных металлов: синтез, кристаллическое строение, свойства

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

1 1 НОЯ 2010

Москва – 2010

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор
Зверева Ирина Алексеевна
Санкт-Петербургский государственный университет

доктор химических наук, профессор
Словохотов Юрий Леонидович
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Защита диссертации состоится «19» ноября 2010 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

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

Автореферат разослан «19» октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Нитратные комплексы переходных металлов относятся к одним из наиболее интересных объектов неорганической химии. Благодаря геометрическим и кристаллохимическим особенностям нитрат-иона, представляющего собой однозарядный анионный лиганд слабого поля с треугольной геометрией, проявляющий переменную дентатность, нитратные комплексы по своему кристаллическому строению, химическим и физическим свойствам заметно отличаются от соединений с другими лигандами. Так, в нитратных комплексах часто реализуются необычные полиэдры, в которых ионы-комплексообразователи проявляют максимальные координационные числа. Особый интерес представляют «протяженные» (цепочечные, слоистые, каркасные) нитраты d-металлов, в которых роль мостиковых групп выполняют нитратные анионы. При наличии у ионов-комплексообразователей неспаренных электронов становится возможным магнитное упорядочение с реализацией необычных основных состояний. Изучение таких систем весьма актуально, так как дает возможность проверить разнообразные теоретические модели и представляет несомненный фундаментальный интерес.

Для глубокого понимания особенностей координационной химии нитратов необходимо хорошо представлять себе кристаллохимические возможности нитратной группы. Ценная информация о строении и типах координации нитратных групп собрана в структурных банках данных. Однако, накопленные за последние десятилетия сведения о сотнях нитратсодержащих структур не обрабатывались, они нуждаются в обобщении и систематизации. Решение такой задачи актуально и в методологическом плане, так как требует обработки больших массивов структурной информации.

Изучение нитратных комплексов актуально и с точки зрения более эффективного использования таких ценных свойств нитратов, как способность к сублимации, нитрующее и окисляющее действие, легкость разложения до оксидов. Так, нитратометаллаты могут выступать интермедиатами в ходе получения оксидных материалов с использованием расплавленных нитратов щелочных металлов. Синтез и рентгеноструктурное исследование нитратометаллатов *щелочных металлов и аммония позволяет лучше понять механизм процессов*, протекающих в расплавах. Способность ряда нитратов сублимировать может представлять интерес с точки зрения получения оксидных пленок газофазным осаждением. Легкость перехода нитратов в газовую фазу нужно учитывать и в ходе разложения нитратных смесей с целью получения оксидных образцов.

Все вышесказанное делает нитратные комплексы переходных металлов важными объектами фундаментальной и прикладной химии. Однако, всестороннему исследованию этих соединений препятствует их сильная гигроскопичность, высокая химическая активность и ограниченный набор методов синтеза. Действительно, существующие методы включают реакции метатезиса в среде органических растворителей, а также взаимодействие металлов и их хлоридов с оксидами азота (IV) и (V) в среде полярных органических растворителей. Эти методы достаточно трудоемки и позволяют получать лишь ограниченный набор нитратных комплексов. Особенно ощущается дефицит сведений о нитратометаллатах щелочных металлов и аммония. Очевидно, что для синтеза таких соединений перспективно использовать полярные среды, такие, как

нитратные расплавы, безводную азотную кислоту и ионные жидкости. Однако, вплоть до выполнения данной работы такие методы синтеза практически не применялись.

Таким образом, одна из ключевых задач в изучении нитратных комплексов состоит в разработке новых синтетических подходов, которые позволят получить новые соединения, исследовать их строение методом рентгеноструктурного анализа и, используя полученный массив структурных данных, выявить взаимосвязь состав-структура-свойство для этого важного класса неорганических соединений, тем самым, заложив основы координационной химии нитратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 98-03-32549-а, 01-03-33306-а, 04-03-32734-а, 07-03-01142-а, 08-02-00508-а).

Цель и задачи работы.

Цель представленной работы заключалась в синтезе и выявлении фундаментальной взаимосвязи между составом, строением и свойствами нитратных комплексов переходных металлов.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать новые синтетические подходы для получения нитратных комплексов с использованием сильнополярных растворителей: нитратных расплавов, безводной азотной кислоты, ионных жидкостей.
- Изучить кристаллическое строение полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа для выявления взаимосвязи между природой атома-комплексообразователя и особенностями строения нитратных комплексов.
- Обобщить и систематизировать данные о кристаллохимическом поведении NO_3-аниона и выявить взаимосвязь его геометрии со способом координации и природой атома-комплексообразователя.
- Синтезировать нитраты Ni(II) и Cu(II), содержащие мостиковые нитратные группы, в виде однофазных крупнокристаллических образцов и изучить их магнитные свойства для установления топологии магнитной подсистемы и выявления основных состояний.
- Изучить некоторые практически важные аспекты использования нитратов, а именно, газовую фазу ряда нитратов методом высокотемпературной масс-спектрометрии, а также взаимодействие нитратов d-металлов с нитратом аммония как перспективный подход «мягкой химии» с целью получения каталитически активных оксидных материалов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны нитратные комплексы d-металлов (главным образом, производные 3d-ряда), а также отдельные представители РЗЭ и непереходных элементов (La, Be, In). В работе использовались следующие **методы исследования**: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, ИК-спектроскопия. Для ряда нитратных комплексов проводили квантовохимический расчет прямыми методами с использованием программного комплекса GAMESS. Нитраты в газовой фазе изучали с помощью масс-спектрометрии. Для нитратов меди(II) и никеля(II) с «протяженной» структурой проводили магнитные измерения, а в ряде случаев определяли теплоемкость и другие свойства. Для

оксидных образцов определяли удельную поверхность и пористость, а также количественный состав и распределение компонентов методом рентгеноспектрального микроанализа, кроме того, изучали их каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода и метана.

Научная новизна

- Разработан новый метод синтеза анионных нитратных комплексов с неорганическими противоионами, заключающийся в кристаллизации из расплавленных смесей нитратов щелочных металлов (аммония) и гидратов нитратов переходных металлов.
- Разработан новый метод синтеза нитратных комплексов, основанный на выдерживании азотнокислых растворов в вакуумированном реакторе над фосфорным ангидридом. Изучены возможности и ограничения метода, предложена схема реакций, объясняющая протекающие процессы. Для синтеза нитратных комплексов циркония(IV) и лантана использовалась также кристаллизация из азотнокислых растворов над серной кислотой.
- С использованием как новых методов синтеза, так и модифицированием уже известных синтетических подходов получено **63** нитратных комплекса, из них: **38** синтезировано впервые, для **50** впервые определено кристаллическое строение, для двух - существенно уточнено. На основании полученной структурной информации выявлены основные закономерности координационной химии нитратных комплексов.
- Впервые на основании обработки структурных данных для примерно 4800 нитратных анионов, входящих в состав неорганических и органических структур, проведена полная систематизация типов координации нитратных групп и выявлена зависимость геометрии нитратной группы от ее кристаллохимической роли и природы атома-комплексообразователя.
- Впервые показано, что в нитратных комплексах Cu(II) и Ni(II) $Cu(NO_3)_2(H_2O)$, $(NO)[Cu(NO_3)_3]$, $Ni(NO_3)_2$, $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ с «протяженной» (цепочечной, ленточной, слоистой, каркасной) структурой наблюдается сверхобменное взаимодействие, приводящее к реализации необычных основных состояний.
- Показало, что термическое разложение гидрата и аммиаката нитрата меди(II) при пониженном давлении приводит к переходу нитрата меди(II) в газовую фазу.
- Разработан способ получения оксидных образцов, проявляющих каталитическую активность в реакциях окисления, с однородным распределением компонентов и развитой удельной поверхностью путем разложения смесей гидратов нитратов переходных металлов с нитратом аммония.

Практическая значимость

Разработанные методы синтеза нитратных комплексов могут использоваться в качестве препаративных методик. Впервые полученные данные о кристаллическом строении нитратных комплексов пополнили неорганический структурный банк

ICSD. Полученные данные о синтезе и строении нитратных комплексов, выявленные корреляции между природой атома-комплексообразователя и особенностями строения и свойств нитратных комплексов, а также систематизированные данные о типах координации и особенностях строения нитратного аниона вносят заметный вклад в фундаментальную неорганическую химию и могут быть использованы как справочный материал и при обучении студентов.

Определенное практическое значение имеют и результаты масс-спектрального исследования газовой фазы ряда нитратов. Они могут найти применение при получении оксидных пленок методом CVD, данные о способности сублимировать $Cu(NO_3)_2$ в ходе нагревания гидрата и аммиаката нитрата меди позволяют выбрать оптимальные условия, для того, чтобы избежать нежелательных потерь CuO при получении оксидных образцов.

На способ получения оксидных катализаторов путем разложения смеси гидратов нитратов переходных металлов и нитрата аммония под действием микроволнового излучения получен патент на изобретение (RU 2301705 C1, бюллетень ФИПС № 18 от 27.06.2007).

Результаты работы используются автором в лекционных спецкурсах для студентов-дипломников Химического факультета МГУ «Фундаментальные основы неорганического синтеза» и «Направленный синтез некоторых классов неорганических соединений», в чтении которых автор принимает участие.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством в период с 1993 по 2010 г. на кафедре неорганической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Часть экспериментов выполнена в рамках дипломных работ студентов Химического факультета МГУ, а также кандидатских диссертаций К.О. Знаменкова и А.А. Федоровой, руководителем которых являлся автор. Часть работы выполнена в соавторстве с сотрудниками Химического и Физического факультетов МГУ, Самарского государственного университета, института катализа им. Борескова (г. Новосибирск), Берлинского университета им. Гумбольдта и Института Твердого Тела и Материалов им. Лейбница (г. Дрезден).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: Gesellschaft Deutscher Chemiker (Bonn. Germany. 1994), I Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка. 1998), II Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка. 2000), Научной конференции по неорганической химии и радиохимии, посвященной 100-летию со дня рождения В.И. Спицына. (Москва. 2002), 1-ой Международной Школы-конференции молодых ученых по катализу (Новосибирск. 2002), Международной конференции "Функционализированные материалы: синтез, свойства и применение" (Киев. Украина. 2002), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка. 2003), III школе-семинаре «Актуальные проблемы современной

неорганической химии и материаловедения» (Дубна. 2003), XVI International Conference on Chemical reactors «Chemreactor-16» (Berlin. Germany. 2003), 3rd Russia-China seminar on catalysis (Novosibirsk. Russia. 2004), 2nd International Conference Highly-organized catalytic systems (Moscow. 2004), 7th International Workshop High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Moscow. 2004), Международной конференции «Общие проблемы физической химии» (Донецк. Украина. 2004), VI International Conference on Solid State Chemistry (Prague. Czech Republic. 2004), 4th International Conference on Environmental catalysis (Heidelberg. Germany. 2005), XVII International Conference on Chemical reactors «Chemreactor-17» (Athens. Greece. 2006), IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка. 2006), 4th EFCATS School on Catalysis «Catalyst design - from molecular to industrial level» (Санкт-Петербург. 2006), 23rd European Crystallographic Meeting (Leuven. Belgium. 2006), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса. Украина. 2007), Orbital 2007 6th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides (Stuttgart. Germany. 2007), Moscow International Symposium on Magnetism (Moscow. 2008), International Conference on Quantum transport and fluctuations at nanoscale. (Montenegro. 2008), Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Matter (Lyon. France. 2009), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург. 2009), 35-м Совещании по физике низких температур (Черноголовка. 2009), Orbital 2009 7th Workshop on orbital physics and novel phenomena in transition metal oxides (Berlin. Germany. 2009). Материалы работы докладывались на научной конференции *«Ломоносовские чтения» МГУ имени М.В. Ломоносова в секции «Химия»* (2000 г., I место среди постерных докладов) и секции "Фундаментальное материаловедение" (2001 г., диплом II степени).

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 26 статей в российских и зарубежных журналах, а также 37 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 340 страницах машинописного текста, включая 62 таблицы и 87 рисунков. Список литературы содержит 171 ссылку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена обзору литературы. Нитратные комплексы (НК) - соединения, у которых в ближайшей координационной сфере комплексообразователя преобладают нитратные группы. К НК относят несольватированные нитраты металлов, нитратометаллаты, содержащие в своем составе анионы $[M(NO_3)_n]^{m-}$, оксонитраты и смешаннолигандные комплексы, содержащие нитратные группы наряду с другими лигандами.

Из анализа литературных данных следует, что к НК можно отнести лишь меньшую часть от структурно изученных нитратсодержащих веществ. Это связано

с тем, что NO_3^--анион - лиганд слабого поля, поэтому он легко вытесняется из ближайшей координационной сферы металла другими лигандами, например, молекулами воды. Прежде всего, дефицит структурной информации относится к НК d-металлов, тогда как НК РЗЭ более доступны.

Известны следующие **методы синтеза НК**: взаимодействие металла или его хлорида с жидким оксидом азота(IV) N_2O_4 ($T_{кип.}$=21°C) в присутствии органического растворителя, взаимодействие гидратированного нитрата или галогенида металла с азотным ангидридом N_2O_5 ($T_{возг.}$=33 °C) и реакции обмена в среде органических растворителей. С помощью этих методов получают нитратометаллаты нитрозония (NO^+) и нитрония (NO_2^+) (например, $NO[Cu(NO_3)_3]$, $(NO_2)[Zr(NO_3)_5]$) их нагревание в вакууме приводит к синтезу безводных (несольватированных) нитратов и оксонитратов, например, $Cu(NO_3)_2$, $Ti(NO_3)_4$ и $VO(NO_3)_3$.. С помощью обменных реакций в неводных растворителях синтезируют нитратометаллаты с органическими катионами, например, $(Ph_4As)_2[Co(NO_3)_4]$ где Ph_4As – тетрафениларсоний. Описаны и другие синтетические подходы, имеющие менее общий характер.

Для глубокого понимания особенностей координационной химии нитратов необходимо хорошо представлять себе **кристаллохимические возможности нитратной группы**. Из анализа литературных данных становится очевидным, что вопросы, связанные с кристаллохимией нитратной группы, освещены недостаточно. Не полностью систематизированы способы координации нитратной группы, отсутствуют данные об относительной распространенности того или иного координационного типа. Недостаточно изучен также вопрос о влиянии природы иона-комплексообразователя на геометрию нитратной группы. Так, еще в 1971 г авторы обзора (*Chem. Soc. Rev.* 1971, **25**, 289.) показали, что степень искажения концевой бидентатной нитратной группы возрастает при увеличении величины Z/R, характеризующей поляризующее действие иона-комплексообразователя M^{Z+} с эффективным радиусом R. В дальнейшем попытки связать степень искажения нитратной группы и природу атома-комплексообразователя не предпринимались, что было связано с недостаточной точностью определения межатомных расстояний и недостаточным количеством структурно изученных нитратов. Однако, в последние годы ситуация изменилась: возросла точность рентгеноструктурных исследований и было установлено кристаллическое строение большого количества нитратов, что позволяет провести полную систематизацию способов координации нитратных групп и делает актуальным дальнейшее выявление взаимосвязи геометрии нитратной группы, ее кристаллохимической ролью и природой атома-комплексообразователя.

Обзор **кристаллического строения НК** начинается с рассмотрения моноядерных комплексных частиц. В НК ионы-комплексообразователи проявляют КЧ от четырех до двенадцати. Благодаря способности нитратной группы выступать в роли как моно- так и бидентатного лиганда, одному и тому же КЧ центрального иона могут отвечать комплексные частицы различного состава и строения.

Проведенный обзор показывает, что данные о строении НК для многих металлов ограничиваются двумя-тремя примерами или отсутствуют вовсе. Это относится и к d-металлам, и к некоторым непереходным (например, Be, In). Для некоторых металлов известно строение нитратометаллатов тетрафениларсония, нитрозония, и в ряде случаев безводных солей. В то же время практически отсутствуют данные о нитратометаллатах щелочных металлов и аммония.

Переходя к рассмотрению **НК с «протяженной» (цепочечной, слоистой, каркасной) структурой,** можно констатировать, что такие соединения встречаются относительно редко. К известным НК с трехмерной каркасной структурой относятся несольватированные нитраты $M(NO_3)_2$. Для нитратов $M(NO_3)_3$ также можно ожидать образование каркасных структур, однако, до настоящего времени было известно лишь строение $Co(NO_3)_3$, обладающего молекулярной структурой. Из нитратометаллатов с «протяженным» строением следует упомянуть семейство нитратолантанатов на основе РЗЭ цериевой подгруппы $A_3Ln_2(NO_3)_9$ (A – щелочной металл, NO) с каркасным строением и слоистую структуру $NO[Cu(NO_3)_3]$. Образование «протяженных» НК характерно также для гидратов нитратов с небольшим количеством молекул воды. Так, например, в гидратах $Mn(NO_3)_2(H_2O)$ и $M(NO_3)_2(H_2O)_2$ (M=Co, Ni, Zn, Cd) присутствуют слои; тригидрат нитрата меди $[Cu(NO_3)_2(H_2O)_2](H_2O)_{0.5}$ содержит цепи состава $[Cu(NO_3)_2(H_2O)_2]$; цепи присутствуют также в тетрагидрате $La(NO_3)_3(H_2O)_4$. Так как НК с «протяженной» структурой представляют особый интерес с точки зрения их строения и возможного проявления магнитного упорядочения, была проведена исчерпывающая выборка таких структур из кристаллографических баз данных. Полученные результаты представлены в пятой главе.

В следующих разделах первой главы представлены данные о нитратных комплексных частицах в расплавах и газовой фазе. Спектральные исследования показывают, что растворение нитратов 3d-металлов в расплавленных нитратах щелочных металлов приводит к образованию в растворах тетранитратных комплексных анионов. Существование нитратометаллатных анионов дает основание предположить, что при правильном подборе экспериментальных условий из таких расплавов можно получать соответствующие нитратометаллатные комплексы.

Одна из интересных особенностей безводных нитратов - способность переходить в газовую фазу. Согласно литературным данным, это характерно для многих нитратов $M(NO_3)_2$ (M=Cu, Hg, Zn, Pd), $M(NO_3)_3$ (M=Al, Co, Fe, Au, In), $M(NO_3)_4$ (M=Ti, Zr, Sn); в ряде случаев в газовую фазу переходят оксосоли: $Be_4O(NO_3)_6$, $CrO_2(NO_3)_2$, $VO(NO_3)_3$. Способность нитратов сублимироваться (испаряться) следует учитывать в ряде процессов, например, при получении оксидов путем термического разложения нитратных смесей. Некоторые нитраты могут быть использованы как прекурсоры для получения оксидных материалов методом химического осаждения из газовой фазы. Однако, газовая фаза многих нитратов вплоть до настоящего времени остается малоизученной. В большинстве работ приводятся лишь качественные характеристики (Т начала сублимации, степень сублимации, масс-спектры). Такие характеристики, как давление и энтальпия сублимации, получены только для нескольких веществ и в ряде случаев требуют повторных измерений.

Проведенный обзор показывает, что НК – важный, но малоизученный класс неорганических соединений. Имеющиеся в настоящее время данные о строении НК разрозненны и весьма ограничены и не позволяют сформулировать основные положения координационной химии НК. Недостаточно также охарактеризована кристаллохимия самой нитратной группы: не проведена систематизация типов координации нитратной группы и недостаточно подробно изучено влияние способа координации и природы комплексообразователя на ее геометрию. Недостаток

структурных данных не позволяет выявить взаимосвязь между природой комплексообразователя и особенностями строения образующихся НК.

Проблемы на пути изучения НК во многом связаны с ограниченностью существующих синтетических подходов. Известные методы синтеза НК достаточно трудоемки, они требуют применения агрессивных окислов азота и неводных растворителей. Часто синтезируемые продукты представляют собой плохо закристаллизованные или мелкокристаллические порошки и, таким образом, малопригодны для проведения РСА. Кроме того, известные методы малоприменимы для получения нитратометаллатов, у которых в качестве противоионов выступают катионы щелочных металлов и аммония. В отличие от известных синтетических подходов получение таких соединений требует использования сильнополярных сред, например, безводной азотной кислоты, обогащенной оксидами азота N_2O_5 и N_2O_4, или среды расплавленных нитратов щелочных металлов.

Таким образом, одна из ключевых задач в изучении НК состоит в разработке новых синтетических подходов, которые позволят синтезировать новые соединения, исследовать их строение методом рентгеноструктурного анализа и, используя полученный массив структурных данных, выявить взаимосвязь между составом, строением и свойствами НК.

Вторая глава посвящена синтезу НК.

Количественный состав большинства полученных веществ оценивали по изменению массы реакционной смеси, точный состав, как правило, устанавливали в ходе проведения РСА. Для идентификации поликристаллических образцов применяли метод рентгенофазового анализа (РФА), а если анализировалось ранее неизвестное вещество, рентгенограмма сравнивалась с теоретической, рассчитанной по данным РСА. Для идентификации жидкого $VO(NO_3)_3$ применяли *ИК-спектроскопию*, в ряде случаев этот метод использовали и для подтверждения наличия в структуре катионов NO^+ и NO_2^+.

Работа по синтезу и изучению химических и физических свойств НК осложнялась высокой химической активностью этих веществ и, в частности, их сильной гигроскопичностью. Отбор кристаллов для РСА проводили при помощи поляризационного микроскопа под слоем вазелинового масла или в сухом боксе в атмосфере инертного газа, отобранные монокристаллы помещали в тонкостенные стеклянные капилляры, которые затем запаивали. Для проведения РФА образцы готовили в сухом боксе и накрывали полистирольной пленкой. Так как изучаемые НК реагировали с бромидом калия, то для съемки ИК-спектров образцы растирали с вазелиновым маслом и герметично запаивали в полиэтиленовые пакеты.

Для синтеза ряда НК в нашей работе были применены **известные синтетические подходы**, а именно, взаимодействие оксидов азота (IV) и (V) с металлами и галогенидами. Кроме того, нагреванием солей нитрозония в условиях вакуума (около 1 Па) было получено несколько кристаллических сублиматов. Большинство из синтезированных этими методами веществ было известно ранее, однако их кристаллическое строение было впервые установлено в нашей работе. В качестве примеров можно привести реакции (1-3):

$$Cu + 3N_2O_4 \xrightarrow{EtOAc} (NO)[Cu(NO_3)_3] + 2NO \qquad (1)$$

$$(NO)[Cu(NO_3)_3] \xrightarrow{140^\circ C,\ 1 Па} \beta\text{-}Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \qquad (2)$$

$$ZrCl_4 + 5N_2O_5 \xrightarrow[2)\ 120^{\circ}C,\ 1\text{Па}]{1)\ 0\text{-}20^{\circ}C,\ 24\ \text{ч}} (NO_2)[Zr(NO_3)_5] + 2NO_2Cl \qquad (3)$$

Особо следует отметить синтез ранее неизвестного нитратолантаната бутилметилимидазолия $(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$. В этом опыте для растворения металла в жидком N_2O_4 была впервые применена ионная жидкость трифлатимид бутилметилимидазолия. Предполагалось, что в отличие от обычно используемого органического полярного растворителя ионная жидкость не только будет способствовать диссоциации N_2O_4 на NO^+ и NO_3^-, что необходимо для растворения металла, но и примет участие в формировании нитратного комплекса в качестве поставщика катионов и (или) анионов. Синтез соединения $(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$, содержащего ранее неизвестный тетраядерный анион, показал продуктивность такого подхода. Можно предположить, что данный метод откроет новые возможности для получения разнообразных НК.

Синтез нитратометаллатов из водно-нитратного расплава

Для получения анионных НК переходных металлов с неорганическими противоионами нами был разработан новый синтетический подход, заключающийся в дегидратации расплавленной смеси гидрата нитрата переходного металла с нитратом одновалентного металла. В ходе нагревания первоначально образуется прозрачный расплав, который постепенно затвердевает в мелкокристаллическую массу:

$$M(NO_3)_n \cdot xH_2O + mM^INO_3 \xrightarrow{100\text{-}140\ ^{\circ}C} M^I_m[M(NO_3)_{n+m}] + xH_2O, \qquad (4)$$

где M – 3d-металл, M^I = K, Rb, Cs, NH_4.

Для подавления нежелательного процесса гидролиза в реакционную смесь добавляли избыток нитрата щелочного металла и (или) приливали безводную азотную кислоту. Продолжительность синтеза в зависимости от природы реагентов и температуры составляет от 3 ч до 3 суток. С помощью данного метода в ходе работы было получено четырнадцать нитратометаллатов щелочных металлов и аммония, большинство из которых ранее известны не были. Их состав оценивали, подбирая стехиометрическое соотношение реагентов, при котором получались однофазные образцы. Кристаллическое строение и точный состав полученных веществ были установлены в результате проведения РСА. Реакция (5) иллюстрирует применение данного метода:

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 2CsNO_3 \xrightarrow{100\text{-}140\ ^{\circ}C} Cs_2[Cu(NO_3)_4] + 3H_2O \qquad (5)$$

Синтез из азотнокислого раствора в реакторе над фосфорным ангидридом

Еще один новый метод получения НК, отличающийся высоким выходом и простотой аппаратурного оформления, состоит в следующем. Гидрат нитрата переходного металла (обычно 1-3 г) или его стехиометрическую смесь с нитратом одновалентного металла растворяют в 5-10 мл безводной азотной кислоты и помещают в реактор – эксикатор над фосфорным ангидридом. Затем реактор вакуумируют и выдерживают реакционную смесь вплоть до полного удаления жидкой фазы. Процессы, протекающие в реакторе, можно описать следующей упрощенной схемой:

$$HNO_{3(ж)} \rightleftarrows HNO_{3(г)} \quad (6)$$

$$HNO_{3(г)} + P_2O_{5(тв)} \rightarrow (HPO_3)_{n\,(тв)} + N_2O_{5(тв)} \quad (7)$$

$$N_2O_{5(тв)} \rightleftarrows N_2O_{5(г)} \quad (8)$$

$$N_2O_{5(г)} \rightarrow N_2O_{5(р\text{-}р)} \quad (9)$$

$$N_2O_{5(р\text{-}р)} + H_2O_{(р\text{-}р)} \rightleftarrows 2\,HNO_{3(р\text{-}р)} \quad (10)$$

$$N_2O_{5(р\text{-}р)} \rightleftarrows NO_2^+{}_{(р\text{-}р)} + NO_3^-{}_{(р\text{-}р)}; \quad (11)$$

$$N_2O_{5(г)} \rightarrow N_2O_{4(г)} + 1/2O_{2(г)} \quad (12)$$

$$N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)}; \quad (13)$$

$$N_2O_{4(г)} \leftrightarrows N_2O_{4(р\text{-}р)}; \quad (14)$$

$$N_2O_{4(р\text{-}р)} \rightleftarrows NO^+{}_{(р\text{-}р)} + NO_3^-{}_{(р\text{-}р)}. \quad (15)$$

Азотная кислота испаряется и взаимодействует с фосфорным ангидридом. При этом образуются нелетучие продукты и некоторое количество азотного ангидрида, N_2O_5, который легко сублимирует и частично разлагается на NO_2 (N_2O_4) и O_2, о чем свидетельствует появление бурой окраски газовой фазы внутри реактора. Окислы азота поглощаются исходным раствором, выполняя роль дегидратирующих агентов (реакции 6-10), а также источников катионов NO_2^+ (11) и NO^+ (12-15). Взаимодействие протекает в течение 5-20 дней вплоть до полного удаления жидкой фазы и формирования кристаллических продуктов.

В зависимости от природы металлов, мольного соотношения $HNO_3 : P_2O_5$, продолжительности выдерживания в реакторе, температуры, из исходных азотнокислых растворов можно получить следующие продукты:

а) гидраты с небольшим содержанием кристаллизационной воды или **безводные нитраты**

$$M(NO_3)_n{\cdot}xH_2O + P_2O_5 \longrightarrow M(NO_3)_n{\cdot}yH_2O + HPO_3\ (y<x) \quad (16)$$

б) нитратометаллаты нитрония

$$M(NO_3)_n{\cdot}xH_2O + HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow (NO_2)_y[M(NO_3)_{n+y}] + HPO_3 \quad (17)$$

в) нитратометаллаты нитрозония

$$M(NO_3)_n{\cdot}xH_2O + HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow (NO)_y[M(NO_3)_{n+y}] + O_2 + HPO_3 \quad (18)$$

В случае использования смеси гидрата нитрата переходного металла с нитратом щелочного металла, аммония или серебра образуются

г) нитратометаллатные комплексы

$$M(NO_3)_n{\cdot}xH_2O + M^INO3 + P_2O_5 \longrightarrow (M^I)_y[M(NO_3)_{n+y}] + HPO_3 \quad (19)$$

При этом следует учитывать, что осушитель (P_2O_5), фигурирующий в приведенных схемах реакций, и раствор пространственно разделены, и дегидратация осуществляется путем транспорта через газовую фазу с участием молекул HNO_3, N_2O_5 и NO_2 (N_2O_4). С использованием этого метода в ходе работы было получено 34 соединения, включая 19 ранее неизвестных. Для 24 полученных НК методом РСА монокристаллов было впервые установлено кристаллическое строение. В качестве примера приведены реакции (20-22).

$$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O + 6P_2O_5 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 12HPO_3 \quad (20)$$

$$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O + 2HNO_3 + 4P_2O_5 \rightarrow NO[Cu(NO_3)_3] + 8HPO_3 + 0.5O_2 \quad (21)$$

$$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O + 2NaNO_3 + 3P_2O_5 \rightarrow Na_2[Cu(NO_3)_4] + 6HPO_3 \quad (22)$$

Синтез из азотнокислого раствора в реакторе над серной кислотой

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 азотного ангидрида. Этот метод оказался продуктивен для получения НК РЗЭ и циркония – элементов, более склонных к координации нитратной группы по сравнению с 3d-металлами и небольшими катионами непереходных металлов, например:

$$2ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O + 6HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} (NO_2)[Zr(H_2O)_3(NO_3)_3]_2(NO_3)_3 + H_2O \quad (23)$$

С другой стороны, из азотнокислого раствора нонагидрата нитрата алюминия в реакторе над H_2SO_4 вместо НК образовались ранее неизвестные полиморфные модификации гексагидрата, содержащие катионы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$:

$$[Al(H_2O)_6](H_2O)_3(NO_3)_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} [Al(H_2O)_6](NO_3)_3 + 3H_2O \quad (24)$$

Очевидные достоинства новых методов синтеза состоят в том, что они, наряду с уже известными соединениями, позволяют получать ранее недоступные нитратометаллаты щелочных металлов и аммония. Как правило, образуются хорошо закристаллизованные образцы с размерами монокристаллов, пригодными для проведения РСА. Следует также отметить простоту аппаратурного оформления. Методы кристаллизации из азотнокислых растворов позволяют получать однофазные образцы, которые, после полного удаления жидкой фазы уже не требуют дополнительной очистки, что немаловажно, учитывая неустойчивость этих веществ на воздухе. Именно с помощью этих синтетических подходов были получены поликристаллические образцы и монокристаллы, пригодные для проведения низкотемпературных магнитных и других физических измерений, очень чувствительных к примесям. Однако, ряд веществ, включая НК Be, Al(III), Ti(IV), Sn(IV), удается получить только с использованием классических синтетических подходов.

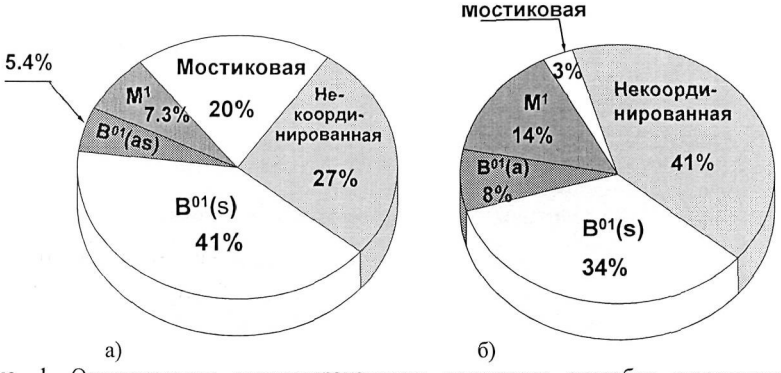
Метод кристаллизации из азотнокислых растворов над фосфорным ангидридом оказался продуктивным способом синтеза и некоторых других классов веществ. Так, из азотнокислых растворов сильных кислот, устойчивых к окислению, образуются соли нитрония и нитрозония. Например, из раствора H_2SO_4 кристаллизуется смесь $NOHSO_4$ и $(NO)_2S_2O_7$, из раствора CF_3SO_3H – трифлат нитрония $CF_3SO_3NO_2$, из раствора рениевой кислоты был получен ранее неизвестный гексаядерный перренат $(NO)_2[Re_6O_{22}]$. Все перечисленные вещества были впервые изучены структурно.

Присутствие в растворе наряду с HNO_3 трифторуксусной кислоты позволяет получать ранее неизвестные трифторацетатные комплексы. Так, например, были получены первые трехъядерные карбоксилаты двухвалентных металлов, содержащие планарно координированный μ_3- атом фтора $\mathbf{NO[M_3(\mu_3\text{-}F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]}$ (M=Ni, Co) и $\mathbf{K[Ni_3(\mu_3\text{-}F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]}$, которые по своему строению аналогичны трехъядерным оксокарбоксилатам 3d – металлов.

Всего с применением как уже известных, так и новых синтетических подходов в нашей работе было синтезировано 64 нитратных комплексов, из которых 38 соединений было получено впервые.

В третьей главе представлены результаты изучения стереохимии нитратных групп и выявления взаимосвязи между строением NO_3-группы, ее кристаллохимической ролью и природой атома-комплексообразователя. Для того, чтобы охватить все разнообразие кристаллохимических функций, выполняемых нитратной группой, наряду с нитратными комплексами, изученными в данной работе, к рассмотрению были привлечены все нитратсодержащие вещества, информация о которых содержится в неорганическом (ICSD, 2004 г) и органическом (CSD, 2008 г) структурных банках. Всего было отобрано 365 неорганических структур, у которых фактор расходимости R меньше 10%, и 2219 органических нитратсодержащих соединений, у которых R<5%. Структуры, содержащие разупорядоченные нитратные анионы, не рассматривались, при наличии для одного и того же соединения нескольких структурных данных, использовались данные с минимальным значением R.

В состав отобранных неорганических и органических структур входит соответственно 950 и 3856 кристаллографически независимых нитрат-ионов. Выявление координированных нитратных групп и систематизация способов их координации проведены с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS (*Коорд. хим.*, 1999, **25**, № 7, 483) на основании построения полиэдров Вороного-Дирихле и метода пересекающихся сфер. Относительная распространенность различных способов координации нитратной группы представлена в виде круговой диаграммы на рис. 1.



а) б)

Рис. 1. Относительная распространенность различных способов координации нитратной группы в неорганических (а) и органических (б) нитратах. Концевой бидентатный симметричный и асимметричный тип координации обозначены символами B^{01}(s) и B^{01}(as) соответственно, концевой монодентатный - M^1.

Для обозначения типов координации нитратных групп используются **кристаллохимические формулы**, предложенные в работе (*Журн. неорг. хим.*, 1994, **39**, № 7, 1109). Согласно этим обозначениям, тип координации нитратной группы выражается сочетанием заглавной буквы **M, B** или **T**, показывающей, что для участия в координации с комплексообразователями нитратная группа использует соответственно один, два или три атома кислорода, и надстрочных индексов, указывающих количество атомов металла, связанных с нитратной группой монодентатно (первый индекс) или бидентатно (второй индекс). Таким

образом, концевой монодентатный тип координации обозначается как M^1, концевой бидентатный как B^{01}.

Можно видеть, что существенное количество нитратных групп не входит в координационную сферу атомов-комплексообразователей, образуя со своим окружением H–связи и связи преимущественно ионной природы (на диаграммах они обозначены как некоординированные). Основным способом координации NO_3-групп является концевой с преобладанием концевого бидентатного. Мостиковая функция для нитратной группы менее характерна, причем в органических структурах мостиковые нитратные группы встречаются значительно реже, чем в неорганических (рис. 1). Это можно объяснить тем, что нитрат-ион, как лиганд слабого поля, склонный к образованию концевых связей, не выдерживает конкуренции с органическими полидентатными лигандами, например карбоксилатами, склонными к образованию мостиковых связей.

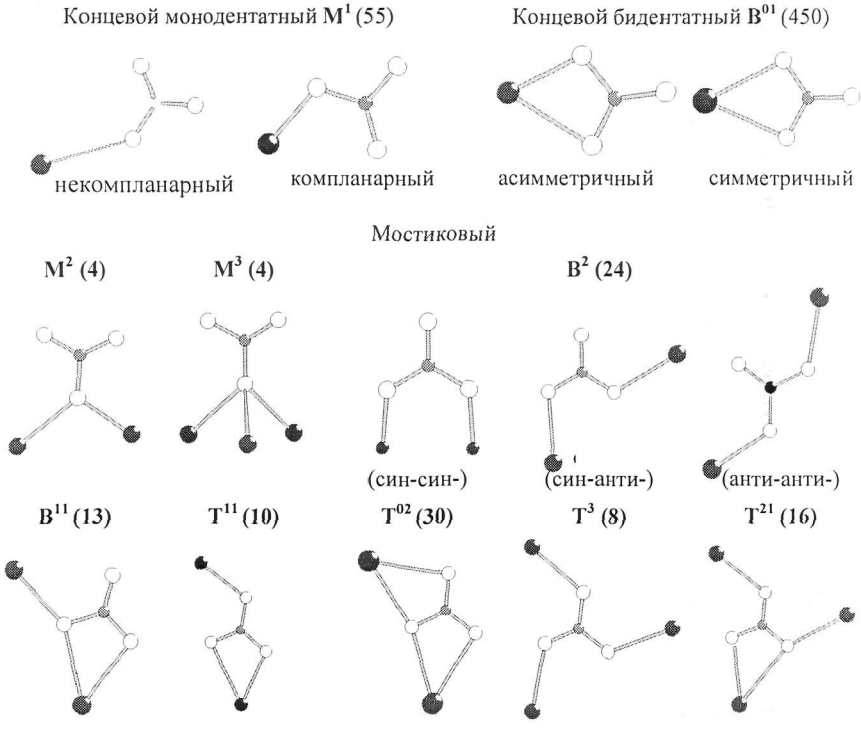


Рис. 2. Типы координации нитратных групп в структурах неорганических нитратов. В скобках указано количество структурно независимых нитратных групп с данным типом координации.

Всего в неорганических соединениях нитрат-ионы проявляют 26 мостиковых типов координации (рис. 2, 3). Большинство мостиковых NO_3-групп связаны с двумя или тремя комплексообразователями на расстояниях *M*-O обычной длины (2.0 – 2.6 Å) (рис. 2). Кроме того, в структурах, содержащих p-металлы Sn(II),

Pb(II), Sb(III), Bi(III), а также Hg(I) и Hg(II), встречаются мостиковые нитратные группы, координированные тремя - девятью комплексообразователями на больших расстояниях *M*-O от 2.8 до 3.3 Å (рис. 3). В отличие от неорганических нитратов в рассмотренных органических структурах нитрат-ионы проявляют всего 11 мостиковых типов координации, а именно, все типы, представленные на рис. 2 (за исключением M^3), а также типы B^{21}, B^3, T^{03}, и T^{31}, представленные на рис. 3.

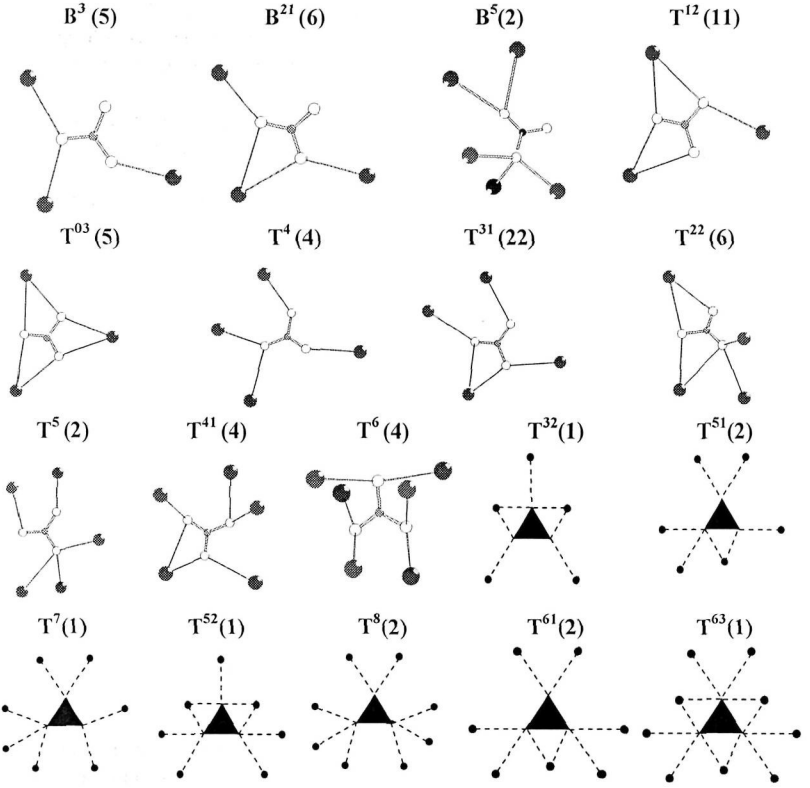


Рис. 3. Типы координации мостиковых нитратных групп в неорганических нитратах, встречающиеся только для Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi(III), Hg(I) и Hg(II). В скобках указано количество структурно независимых нитратных групп с данным типом координации.

Геометрические особенности нитратных групп с определенным типом координации

Для исследования особенностей строения нитратных групп в связи с их координацией и природой комплексообразователей из исходного массива данных с помощью комплекса программ TOPOS были сформированы таблицы длин связей N-O и *M*-O, характеризующие нитратные группы с определенным типом координации, которые обрабатывались с помощью пакета программ Origin. Проведенное исследование показало, что принципиальных различий в

кристаллохимическом поведении и строении нитратных групп, входящих в состав неорганических и органических структур, не наблюдается, при этом, использование банка данных CSD позволило сформировать значительно больший *по объему массив структурных данных, характеризующихся большей точностью.* Поэтому, дальнейшее изложение приводится по результатам, полученным при изучении нитратных групп, входящих в состав органических соединений.

Для удобства описания и сопоставления геометрии нитратных групп нами введены три параметра, однозначно определяемые длинами связей N-O.

1. **Средняя длина связи N-O** $[d_m=(d_1 + d_2 + d_3)/3]$ представляет собой среднее арифметическое длин связей N-O в нитратной группе, которые здесь и далее обозначены как d_1, d_2 и d_3, причем $d_1 \geq d_2 \geq d_3$.

На рис. 4 представлено распределение длин связей d(NO) и величин d_m для всех NO_3-групп входящих в состав рассматриваемых органических нитратов. Можно видеть, что разброс значений d_m значительно уже, чем d(NO). Так, средние значения составляют $d(N\text{-}O)=1.242_{0.5}\{26\}$ и $d_m=1.242_{0.5}\{15\}$ (здесь и далее число в подстрочном регистре показывает стандартное отклонение среднего для 95% доверительного интервала, а *число в фигурных скобках – среднеквадратичное* отклонение).

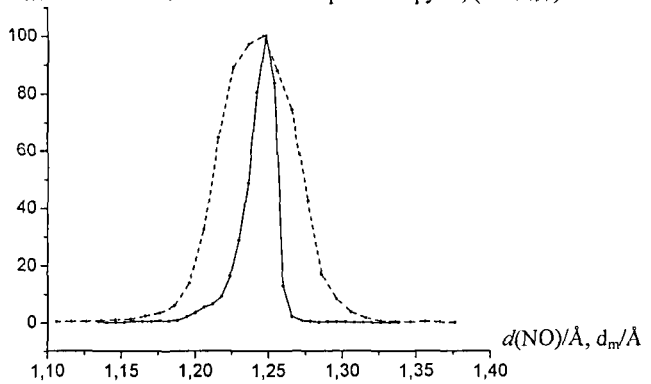


Рис. 4. Статистическое распределение длин связей N-O (пунктирная линия) и величин d_m (сплошная линия) для всех рассматриваемых нитрат-ионов в составе органических структур.

Несмотря на примерное постоянство величины d_m для всех нитратов (для неорганических нитратов $d_m=1.247_1\{15\}$ Å) величина d_m заметно возрастает при переходе от некоординированных NO_3-групп к координированным (табл. 1).

2. **Степень искажения нитратной группы** ($\Delta = d_1 - d_3$) - разность самого длинного (d_1) и самого короткого (d_3) расстояний N-O в нитратной группе, характеризует неравномерность участия атомов кислорода NO_3-группы в образовании химических связей с окружающими атомами. Характерная особенность некоординированных NO_3^--ионов – преобладание среди них слабоискаженных групп с $\Delta \leq 0.03$Å. При рассмотрении координированных нитратных групп можно видеть, что средняя величина искажения возрастает до

0.05Å, а в неорганических нитратах – до 0.07 Å и выше (рис. 5б, табл. 1). Таким образом, величина Δ наряду с d_m отражает способ взаимодействия нитратных групп со своим окружением: нитрат-ионы, образующие водородные связи и связи ионного характера, характеризуются более низкими значениями d_m и Δ по сравнению с NO_3-группами, входящими в координационную сферу атомов-комплексообразователей.

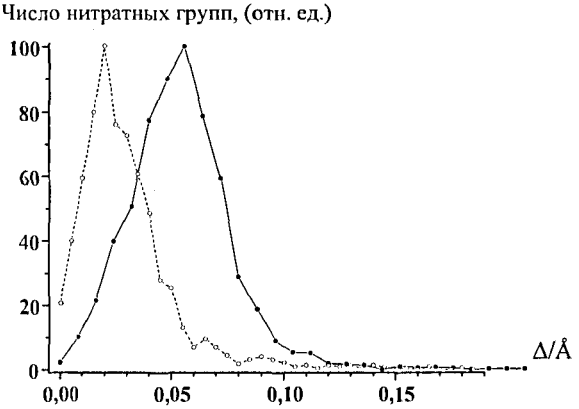


Рис. 5. Статистическое распределение значений Δ для некоординированных (*пунктирная линия*) и координированных (*сплошная линия*) нитратных групп в составе органических структур.

3. **Характер искажения нитратной группы** $[\gamma=(d_1 - d_2)/\Delta]$ - параметр, значение которого изменяется от 0 в случае «идеальной» бидентатной NO_3-группы ($d_1=d_2>d_3$) до 1 для «идеальной» монодентатной координации ($d_1>d_2=d_3$). Однако,

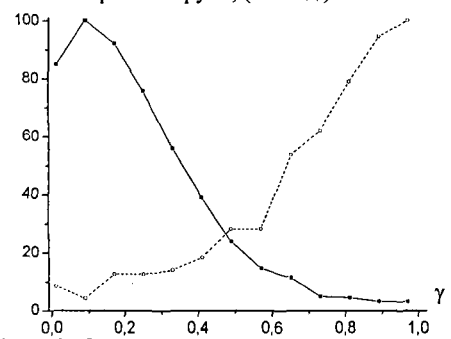


Рис. 6. Статистическое распределение значений γ для симметричных концевых бидентатных (сплошная линия) и концевых монодентатных (пунктирная линия) нитратных групп в составе органических структур. Учтены все нитрат-ионы с Δ>0.03, у которых расстояния N-O с участием координированных атомов O длиннее концевых.

из кривых статистического распределения параметра γ следует, что концевые нитратные группы моно- и бидентатного типа могут иметь геометрию, существенно отклоняющуюся от идеальной (рис. 6, табл. 1). Поэтому, можно говорить лишь о преобладающем характере искажения. Так, для 46% NO_3-групп M^1-типа $1 \geq \gamma \geq 0.7$, а для 62% NO_3-групп B^{01}-типа $0 \leq \gamma \leq 0.3$. Те же особенности прослеживаются и для нитратных групп в составе неорганических структур (табл. 6). Характеристичность искажения нитратных групп с координацией М- и В-типа неоднократно отмечалась и ранее, однако статистический характер этой закономерности ранее не обсуждался. Отклонение геометрии концевых нитратных групп от типичной объясняется активным участием концевых атомов О в водородных связях и связях ионного характера, в результате чего, соответствующие расстояния N-O удлиняются и могут превысить длину связей N-O с участием координированных атомов О. Этому способствует слабость связи нитратной группы с комплексообразователем.

Наблюдаемые особенности геометрии позволяют провести **классификацию нитратных** групп на четыре геометрических типа: слабоискаженный ($\Delta \leq 0.03$ Å), бидентатный ($\Delta > 0.03$ Å, $\gamma \leq 0.3$), монодентатный ($\Delta > 0.03$ Å, $\gamma \geq 0.7$) и асимметричный ($\Delta > 0.03$ Å, $0.3 < \gamma < 0.7$). Из таблицы 1 следует, что наблюдается соответствие между способом координации концевых групп и преобладающим среди них геометрическим типом.

Таблица 1.

Основные геометрические характеристики нитратных групп в составе неорганических (верхняя строка) и органических (нижняя строка) веществ.

Тип координации NO_3-групп	Средние значения d_m, Å	Средняя степень искажения Δ, Å	Распределение по типу геометрии, %			
			Слабоискаженные Δ≤0.03 Å	Сильноискаженные (Δ>0.03 Å)		
				Бидентатного типа γ≤0.3	Асимметричного типа 0.3<γ<0.7	Монодентатного типа 0.7≤γ≤1
Некоорд.	$1.241_1\{19\}$	0.04{4}	51	12	23	14
	$1.236_1\{17\}$	0.03{2}	62	9	16	13
B^{01} симм.	$1.250_1\{9\}$	0.07{3}	8	56	30	6
	$1.248_1\{10\}$	0.05{2}	9	62	25	4
B^{01} асимм.	$1.247_1\{9\}$	0.07{3}	8	6	47	39
	$1.245_1\{13\}$	0.06{2}	11	12	42	35
M^1	$1.248_1\{15\}$	0.09{5}	12	4	25	59
	$1.243_1\{13\}$	0.05{3}	25	7	22	46

Зависимость степени искажения концевых би- и монодентатных нитратных групп от природы атома-комплексообразователя

Для выявления взаимосвязи между природой атома-комплексообразователя и степенью искажения концевых нитратных групп были использованы данные для концевых монодентатных нитратных групп с выраженным влиянием координации на характер искажения, у которых $1.226Å \leq d_m \leq 1.259Å$, наибольшее расстояние d_1 превышает среднее значение d_m=1.243 Å, характерное для групп M^1-типа и соответствует атому О, участвующему в координации катионом металла, а значение параметра $\gamma > 0.3$. Учитывая большое сходство геометрии концевых

монодентатных и асимметричных бидентатных групп (табл. 1), наряду с 375 монодентатными (69.2% от общего количества) в рассмотрение были включены асимметричные бидентатные группы (всего 130 групп) (44.2%), для которых разность длин связей *M*-O превышает 0.4 Å, удовлетворяющие вышеперечисленным критериям. В этом случае расстояние d_1 соответствует наиболее прочной (короткой) связи *M*-O.

Далее нитратные группы отсортировали по принадлежности к одинаковым атомам-комплексообразователям и определили средние значения геометрических параметров, характеризующих искажение этих групп. Найденные значения параметров представлены в виде графика зависимости d_1 от усредненной разности между d_1 и более короткими расстояниями d_2 и d_3, $\Delta_{2,3}=d_1-0.5\cdot(d_2+d_3)$ (рис. 7). Каждая точка этого графика отвечает определенному иону-комплексообразователю. Для ян-теллеровского катиона Cu^{2+} приведены две точки, отвечающие прочной и слабой координации NO_3-группы (точки Cu(s) и Cu(w) соответственно). Это связано с тем, что расстояния Cu-O четко подразделяются на две группы: прочные связи с d(Cu-O)< 2.1 Å (в среднем $1.990_4\{25\}$Å) и более длинные расстояния, отвечающие слабой координации и (в среднем $2.39_3\{15\}$ Å). Расчет геометрических параметров для каждой из этих групп проводился отдельно.

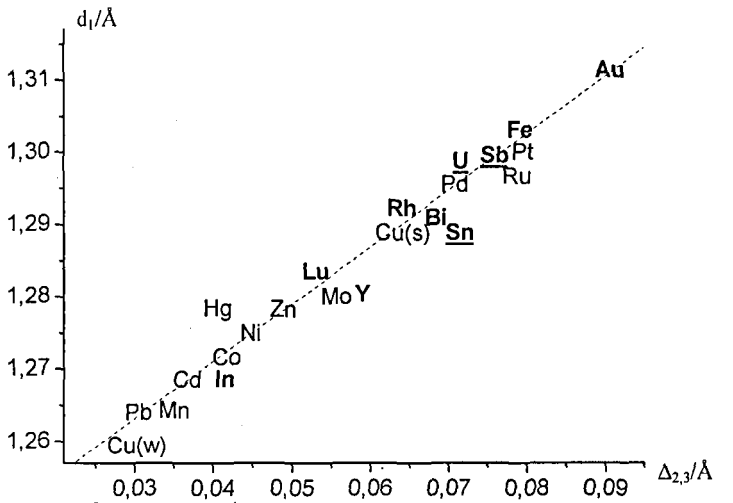


Рис. 7. Зависимость d_1 от $\Delta_{2,3}$ для концевых монодентатных и ассиметричных бидентатных ($\Delta|MO|>0.4$ Å) NO_3-групп, входящих в координационную сферу различных атомов-комплексообразователей. Трехвалентные металлы выделены полужирным шрифтом, четырех - шестивалентные – полужирным с подчеркиванием.

Можно видеть, что приведенная зависимость хорошо описывается как линейная функция, отвечающая уравнению $d_1=1.240_3+0.78_4\cdot\Delta_{2,3}$ с коэффициентом линейной регрессии r=0.979. Аналогичная линейная зависимость в координатах $d_{1,2}=0.5\cdot(d_1+d_2)$ от $\Delta_{1,2}=d_{1,2}-d_3$ была построена и для концевых симметричных бидентатных нитратных групп (было использовано 1109 бидентатных

симметричных нитратных групп (83.6% от их общего количества), с выраженным влиянием координации на геометрию).

Степень искажения концевых нитратных групп увеличивается при увеличении заряда катионов и уменьшении их радиуса, что соответствует возрастанию прочности комплексов. Двухвалентные катионы M^{2+} с относительно большими радиусами и полностью заполненными d-подуровнями (M=Pb, Cd) вызывают наименьшее искажение нитратной группы. Искажение NO_3-группы, координированной 3d-катионами M^{2+}, в целом соответствует ряду Ирвинга-Уильямса: Mn<Co<Ni<Cu>Zn, который выполняется для большинства лигандов слабого поля. В средней части графиков преобладают трехвалентные металлы, в том числе, РЗЭ, для которых очень характерна бидентатная координация нитратной группы. Максимальное искажение нитратной группы вызывают катионы металлов в высоких степенях окисления (Sn(IV), Pu(IV), Th(IV), U(VI)), а также катионы тяжелых d – металлов. Искажение концевых монодентатных и асимметричных бидентатных нитратных групп возрастает в ряду $Rh^{3+}<Pd^{2+}<Ru^{2+}\approx Pt^{2+}<Au^{3+}$. Для катионов Pd^{2+}, Pt^{2+} и Au^{3+} характерно образование прочных квадратных комплексов с координацией монодентатных нитратных групп в вершинах квадрата. В конце третьей главы обобщаются результаты описания нитрат-ионов как полиэдров Вороного-Дирихле.

Четвертая глава посвящена описанию полученных структурных данных, их обобщению и выявлению взаимосвязи между природой иона-комплексообразователя и строением НК. В таблице 2 приведены параметры элементарных ячеек и результаты уточнения структур НК, изученных в данной работе. Для каждого вещества указан также метод синтеза и размерность полученной структуры. Всего было изучено 52 соединения, из них для 50 НК структура определена впервые, для двух существенно уточнена. 36 НК ранее известны не были. Полученные результаты значительно расширили уже имевшийся массив структурных данных. Прежде всего, это относится к НК d-металлов Zr(IV), V(V), Cr(III), Mo(VI) и непереходным элементам Be и In, для которых структурные данные практически отсутствовали. Для Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) имелись сведения о строении 2-3 НК, что не позволяло выявить общие закономерности о влиянии природы атома-комплексообразователя на строение НК.

В таблице 3 систематизированы сведения о строении моноядерных нитратных комплексных частиц, включающие как результаты нашей работы, так и литературные данные. Не встречавшиеся ранее полиэдры и комплексные частицы выделены полужирным шрифтом. Для изученных в работе веществ приводятся обозначения согласно табл. 2. Можно видеть, что по мере возрастания эффективного ионного радиуса комплексообразователя КЧ в НК возрастают от четырех до двенадцати. Для ионов непереходных металлов и РЗЭ, а также для d-металлов с электронной конфигурацией валентного уровня d^0, d^5(hs) и d^{10} строение нитратных комплексных частиц хорошо описывается в рамках представлений Киперта, развивающих модель Гиллеспи. (Д. Киперт, *Неорганическая стереохимия*, Мир, Москва, 1985, 280 с.). Для d-металлов с выраженным предпочтением к определенному типу координации реализуются характерные полиэдры. Так, КЧ 4 наблюдается в тетранитратометаллатах $[M(NO_3)_4]^{n-}$ с квадратным (M=Cu(II), Pd(II), Pt(II) и Au(III)) и тетраэдрическим (M=Be) строением, которым отвечает кристаллохимическая формула $\mathbf{AM^1_4}$, где A-ион-комплексообразователь.

Таблица 2.

Размерность структуры, метод синтеза, параметры элементарных ячеек и результаты уточнения структур НК.

M	№	Нитратный комплекс[а]	Пр.гр.	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, ° β, ° γ, °	R_1	wR_2	Размерность структуры	Метод[б] синтеза
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Be	**1**	**$(NO)_2[Be(NO_3)_4]$**	*Fdd*2	13.471(4)	23.910(6)	6.229(2)		0.041	0.064	островная	N_2O_4
	2	**β-$Be_4O(NO_3)_6$**	*P*3	13.638(3)		6.475(2)		0.0585	0.148	островная	N_2O_4, t
Zr	**1**	**$NO_2[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]_2(NO_3)_3$**	$P\bar{3}c1$	10.292(2)	10.292(2)	14.850(3)		0.0282	0.0775	островная	H_2SO_4
	2	**$Cs[Zr(NO_3)_5]$**	$P2_1/n$	7.497(1)	11.567(2)	14.411(3)	96.01(2)	0.0229	0.0527	островная	P_2O_5, H_2SO_4
	3	**$(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)$**	$Pna2_1$	14.852(4)	7.222(2)	13.177(3)		0.0393	0.0689	островная	P_2O_5, H_2SO_4
	4	**$(NO_2)_{0.23}(NO)_{0.77}[Zr(NO_3)_5]$**	$I4_1/a$	13.675(3)		25.489(5)		0.0568	0.0254	островная	P_2O_5
	5	**$NO_2[Zr(NO_3)_5]$**	$I4_1/a$	13.772(2)		26.311(5)		0.0356	0.0969	островная	N_2O_5
V	**1**	**$VO(NO_3)_3$**	$P2_1/c$	10.079(3)	13.203(4)	5.686(2)	102.47(2)	0.140	0.284	островная	P_2O_5
	2	**$Cs[VO_2(NO_3)_2]$**	$P2_12_12_1$	6.593(2)	7.758(2)	15.005(4)		0.0350	0.0731	цепочечная	P_2O_5
Cr	**1**	**$Cs_2[Cr(NO_3)_5]$**	$P3_221$	11.062(3)		9.919(2)		0.0351	0.119	островная	P_2O_5
	2	**$Cs_3[Cr(NO_3)_6]$**	$P\bar{3}$	14.604(4)		13.667(3)		0.0826	0.131	островная	Распл.
Mo	**1**	**$MoO_2(NO_3)_2$**	$P2_1/n$	8.380(3)	5.197(2)	13.851(4)	100.60(3)	0.0264	0.0667	цепочечная	P_2O_5
	2	**$Cs[MoO_2(NO_3)_3]$**	*C*2	13.028(4)	8.275(2)	10.045(3)	114.66(4)	0.0808	0.192	островная	P_2O_5
Mn	**1**	**$Mn(NO_3)_2$**	$Pa\bar{3}$	7.527 (2)				0.0987	0.291	каркасная	P_2O_5
	2	**$NO[Mn(NO_3)_3]$**	$Pca2_1$	9.414(2)	15.929(3)	10.180(2)		0.0286	0.0770	слоистая	N_2O_4
	3	**$Cs_2[Mn(NO_3)_4]$**	*Pbca*	18.938(5)	11.730(3)	18.971(5)		0.0598	0.105	островная	Распл.
	4	**$(NH_4)_3[Mn(NO_3)_4](NO_3)$**	$Pca2_1$	12.194(4)	7.906(3)	14.756(4)		0.0402	0.106	островная	Распл.
Fe	**1**	**$Cs[Fe(NO_3)_4]$**	*Pbca*	18.938(5)	11.730(3)	18.971(5)		0.0598	0.105	островная	Распл.
	2	**$(NO_2)[Fe(NO_3)_4]$**	$P2_1/n$	12.827(2)	11.909(2)	13.369(2)	90.83(2)	0.0663	0.0836	островная	N_2O_4, t
	3	**$[Fe_3\{\mu_3\text{-}O\}(CF_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ $[Fe(NO_3)_4]^-(HNO_3)(H_2O)_2$**	$P21/n$	11.573(4)	20.700(6)	16.384(5)	95.49(4)	0.0512	0.108	островная	P_2O_5

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3[а]	4	5	6	7	8	9	10	11	12[б]
Co	1	$Co(NO_3)_2$	$R\bar{3}$	10.500(2)		12.837(3)		0.0354	0.0648	каркасная	P_2O_5
	2	$(NO)_2[Co(NO_3)_4]$	*C*2/*c*	14.436(3)	19.154(4)	13.724(3)	120.90(3)	0.089	0.289	островная	N_2O_4
	3	$Ag[Co(NO_3)_3]$	$P2_1/n$	7.576(5)	7.312(2)	12.838(5)	94.18(4)	0.0228	0.0454	цепочечная	P_2O_5
	4	$Na_2[Co(NO_3)_4]$	$P2_1/n$	10.760(1)	7.7440(8)	11.802(1)	92.923(9)	0.0471	0.0656	островная	P_2O_5
	5	$K_2[Co(NO_3)_4]$	$P2_1/n$	6.826(1)	10.244(2)	15.088(3)	95.87(3)	0.0234	0.0585	островная	P_2O_5
	6	$Cs_2[Co(NO_3)_4]$	*P*-1	7.839(3)	12.456(5)	13.372(5)	101.74(4) 93.59(4) 106.02(4)	0.0563	0.136	островная	Распл.
Ni	1	$Cs_2[Ni(NO_3)_4]$	P-1	6.361	7.715(4)	13.206(8)	87.89(4) 78.06(4) 72.26(4)	0.0407	0.102	островная	Распл.
	2	$K_2Ni(NO_3)_4$	*Cc*	16.739(3)	7.020(1)	9.050(2)	98.67(3)	0.0178	0.0464	цепочечная	P_2O_5
	3	$K_2Ni(NO_3)_4(HNO_3)$	*P*bca	7.021(2)	8.960(3)	39.826(9)		0.0416	0.0638	цепочечная	P_2O_5
	4	$Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$	*Pnam*	8.986(2)	28.063(6)	7.269(2)		0.0453	0.0667	ленточная	P_2O_5
	5	$(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$	*Pnam*	8.936(2)	7.310(1)	27.956(6)		0.0677	0.125	ленточная	Распл.
Cu	1	β-$Cu(NO_3)_2$	*Pbcn*	14.161(5)	7.516(3)	12.886(2)		0.061	0.062	каркасная	N_2O_4, t
	2	$NO[Cu(NO_3)_3]$	$P2_1/m$	4.653(1)	11.083(2)	6.995(1)	100.81(3)	0.0279	0.0660	слоистая	P_2O_5, N_2O_4
	3	$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/c$	6.377(1)	8.548(1)	9.769(1)	100.41(1)	0.032	0.034	слоистая	P_2O_5
	4	$Cu(NO_3)_2(NH_3)$	$P2_1/c$	6.670(1)	8.658(2)	9.661(2)	101.78(2)	0.027		слоистая	Распл.
	5	$Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$	$P2_1/c$	8.700(2)	7.310(2)	14.625(3)	94.12(3)	0.0303	0.0362	цепочечная	P_2O_5,
	6	$Cu(NO_3)_2(NH_3)_2$	*Pbca*	5.678(1)	9.765(2)	11.596(2)		0.06		островная	Распл.
	7	$Ag_2Cu[(NO_3)_4]$	$P\bar{1}$	7.580(2)	8.169(3)	8.558(3)	65.59(3) 87.01(3) 86.10(3)	0.0286	0.0557	островная	P_2O_5
	8	$Na_2Cu[(NO_3)_4]$	$P2_1/c$	7.021(2)	7.661(2)	9.033(3)	90.42(3)	0.0250	0.0632	островная	P_2O_5
	9	$K_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$	$P2_1/c$	8.163(2)	14.107(2)	11.611(2)	90.42(2)	0.037	0.078	островная	Распл.
	10	$(NH_4)_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$	$P2_1/c$	8.271(3)	14.658(4)	12.105(3)	90.92(3)	0.038	0.095	островная	Распл.

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3[а]	4	5	6	7	8	9	10	11	12[б]
Cu	**11**	**$Cs_2[Cu(NO_3)_4]$**	$P\bar{1}$	7.866(4)	12.448(6)	13.696(6)	104.61(3) 92.05(3) 105.12(3)	0.044	0.098	островная	Распл.
Zn	**1**	**$Zn(NO_3)_2{\cdot}H_2O$**	Pbca	9.719(2)	5.864(1)	17.768(4)		0.0415	0.126	слоистая	P_2O_5
	2	**$Cs_2[Zn(NO_3)_4]$**	*P*-1	7.975(4)	12.399(6)	13.395(6)	102.49(3) 94.24(3) 105.53(3)	0.0464	0.111	островная	Распл.
	3	**$(NH_4)_2[Zn(NO_3)_4]$**	P-1	7.689(4)	12.240(6)	12.943(6)	102.44(3) 93.97(3) 106.79(3)	0.0531	0.1424	островная	Распл.
	4	**$Ag_2[Zn(NO_3)_4]$**	Pbca	9.719(2)	5.864(1)	17.768(4)		0.0451	0.0763	островная	P_2O_5
In	**1**	**$In(NO_3)_3$**	$P\bar{3}$	17.125(3)		7.656(2)		0.0231	0.0422	каркасная	N_2O_5
	2	**$(NO_2)[In(NO_3)_4]$**	*P4(2)bc*	13.237(2)		11.692(2)		0.0292	0.0821	островная	P_2O_5
	3	**$Cs_2[In(NO_3)_5]$**	*Pnam*	11.320(2)		9.649(2)		0.0557	0.143	островная	P_2O_5
La	**1**	**$(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$**	*C2/c*	28.151(5)	14.170(2)	26.511(4)	110.01(2)	0.0263	0.0656	островная	N_2O_4
	2	**$(NO)_3La_2(NO_3)_9$**	*P*4132	13.542(4)				0.0471	0.0874	каркасная	P_2O_5
	3	**$(H_3O)_2[La_3(NO_3)_{11}(H_2O)_2](H_2O)_5$**	*P*2(1)	8.888(2)	18.389(4)	10.619(2)	106.97(3)	0.0330	0.0715	слоистая	H_2SO_4

[а] - Серым цветом выделены вещества, полученные впервые. Полужирным шрифтом выделены вещества, кристаллическое строение которых установлено впервые.

[б] - Метод синтеза: **N_2O_4** – взаимодействие металла или хлорида с оксидом азота(IV) в присутствии полярного растворителя (как правило, этилацетата); **N_2O_4, t** – синтез соли нитрозония с помощью N_2O_4 с последующими термолизом и сублимацией в условиях динамического вакуума (1-5 Па); **N_2O_5** – взаимодействие хлорида или фторида металла с оксидом азота(V); **Распл.** – кристаллизация из расплавленных нитратов; **P_2O_5** – кристаллизация из азотнокислого раствора в реакторе над фосфорным ангидридом; **H_2SO_4** - кристаллизация из азотнокислого раствора в реакторе над серной кислотой.

Таблица 3

Строение островных нитратных комплексных частиц.

КЧ	Кристалло-химическая формула	Комплексная частица[а]	Полиэдр[а,б]	Вещество
4	$AB^{01}{}_2$	$Cu(NO_3)_2$	Квадрат	$Cu(NO_3)_2$ (в газ. фазе)
	$AM^{I}{}_4$	$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$		$(Ph_4As)_2[Cu(NO_3)_4]\cdot CH_2Cl_2$, **Cu-8**
		$[Au(NO_3)_4]^-$		$K[Au(NO_3)_4]$
		$[Pd(NO_3)_4]^{2-}$		$K_2[Pd(NO_3)_4]$
		$[Pt(NO_3)_4]^{2-}$		$K_2[Pt(NO_3)_4]\cdot 0.5H_2O$
		$[Ga(NO_3)_4]^-$	Тетраэдр	$NO_2[Ga(NO_3)_4]$ (тетраг.)
		$[Be(NO_3)_4]^{2-}$		**Be-1**
6	$AB^{01}{}_3$	$[Co(NO_3)_3]$	Октаэдр	$[Co(NO_3)_3]$
	$AB^{01}{}_2M^{I}{}_2$	$[Ga(NO_3)_4]^-$		$NO_2[Ga(NO_3)_4]$ (монокл.)
		$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$		**Cu-7**
		$[Co(NO_3)_4]^{2-}$		**Co-2**(Co(3))
		$[Ni(NO_3)_4]^{2-}$		$(Ph_4As)_2[Ni(NO_3)_4]\cdot CH_2Cl_2$, **Ni-1**
		$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$		**Zn-3**(Zn(1)),
	$AB^{01}M^{I}{}_4$	$[Al(NO_3)_5]^{2-}$		$Cs_2[Al(NO_3)_5]$
		$[Cr(NO_3)_5]^{2-}$		$(NO)_2[Cr(NO_3)_5]$, **Cr-1**
		$[MoO_2(NO_3)_3]^-$		**Mo-2**
	$AM^{I}{}_6$	**$[Cr(NO_3)_6]^{3-}$**		**Cr-2**
7	$AB^{01}{}_3M^{I}$	**$[Co(NO_3)_4]^{2-}$**	**ДБВ**	**Co-6,**
		$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$	**ДБВ**	**Cu-11**(Cu(1))
		$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	**1ШТП**	**Co-5**
		$VO(NO_3)_3$	**ПБП**	**V-1**
8	$AB^{01}{}_4$	$M(NO_3)_4$	Д	$M(NO_3)_4$, *M*=Ti, Sn
		$[M(NO_3)_4]^{2-}$	Д	$\{(Pim^{i\text{-}Pr,t\text{-}Bu})M(NO_3)\}_2[M(NO_3)_4]$[в], *M*=Cd, Hg
		$[Fe(NO_3)_4]^-$	Д	$(Ph_4As)[Fe(NO_3)_4]$, $(NO)_3(NO_3)[Fe(NO_3)_4]_2$, **Fe-1, Fe-2, Fe-3**
		$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$		$(LH)_2[Cu(NO_3)_4]$[г]
		$[In(NO_3)_4]^-$	Д	**In-2**
		$[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	Д	$(Ph_4As)_2[Mn(NO_3)_4]$, **Mn-3, Mn-4,**
		$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	ДИ	$(Ph_4As)_2[Co(NO_3)_4]$, **Co-2**(Co1, Co2)
		$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	**СП**	**Co-4**
		$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$	ДИ	***Cu*-9, *Cu*-10, *Cu*-11**(Cu(2))
		$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$	ДИ	$(Ph_4As)_2[Zn(NO_3)_4]$, **Zn-2, Zn-3**(Zn2), **Zn-4**
	$AB^{01}{}_3M^{I}{}_2$	$[Sc(NO_3)_5]^{2-}$	КА	$Rb_2[Sc(NO_3)_5]$
		$[In(NO_3)_5]^{2-}$		**In-1**
9	$AB^{01}{}_4M^{I}$	$[Sc(NO_3)_5]^{2-}$	1ШКА	$(NO)_2[Sc(NO_3)_5]$
	$AB^{01}{}_3M^{I}{}_3$	$[Lu(NO_3)_3(H_2O)_3]$	3ШТП	$Lu(NO_3)_3$ 4H2O
		$[Yb(NO_3)_3(H_2O)_3]$		$Yb(NO_3)_3(H_2O)_3$
		$[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]$		**Zr-1**
10	$AB^{01}{}_5$	$[Ln(NO_3)_5]^{2-}$	2ШКА	$A_2[Ln(NO_3)_5]$, A= K, NH_4,
		$[Zr(NO_3)_5]^-$		**Zr-2, Zr-3 Zr-4 Zr-5**
12	$AB^{01}{}_6$	$[La(NO_3)_6]^{3-}$	И	$Mg_3La_2(NO_3)_{12}\cdot 24H_2O$

[а] Комплексные частицы и полиэдры с не описанным ранее строением выделены полужирным шрифтом. [б] Д – додекаэдр, **ДБВ** – додекаэдр без вершины, **ДИ** – додекаэдр искаженный, **1ШТП** – одношапочная треугольная призма, **ПБП** – пентагональная бипирамида, **СП** – скрученный параллелепипед, **КА** – квадратная антипризма, **1ШКА** и **2ШКА** – одно- и двушапочная квадратная антипризма, **3ШТП**-трехшапочная треугольная призма, **И** – икосаэдр. [в] $Pim^{i\text{-}Pr,t\text{-}Bu}$ – трис(2-(1-изопропил-4-третбутилимидазолил)фосфин. [г] LH – 1-морфолино-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолиний.

Благодаря способности нитратной группы выступать в роли как моно- так и бидентатного лиганда, одному и тому же КЧ центрального иона могут отвечать комплексные частицы различного состава и строения. Так, для **КЧ 6** встречаются нитратные комплексные частицы $[M(NO_3)_m]^{n-}$ (m=3, 4, 5), которым отвечают кристаллохимические формулы $\mathbf{AB^{01}_3}$, $\mathbf{AM^{I}_2B^{01}_2}$, $\mathbf{AM^{I}_4B^{01}}$ и $\mathbf{AM^{I}_6}$ (существование последних было доказано в нашей работе). *Практически неизвестное ранее для НК* **КЧ 7** реализуется в ряде тетранитратных комплексов Cu(II), Co(II), а также в структуре $VO(NO_3)_3$. Наивысшее для ряда d-металлов **КЧ 8** встречается в НК состава $\mathbf{AB^{01}_4}$ (полиэдр - додекаэдр), в то время как частицы $\mathbf{AM^{I}_2B^{01}_3}$ (квадратная антипризма) встречаются редко. Для **КЧ 9** характерен тип $\mathbf{AM^{I}B^{01}_4}$ (одношапочная *квадратная антипризма*), а также $\mathbf{AM^{I}_3B^{01}_3}$ (трехшапочная треугольная призма). КЧ комплексообразователя 10 реализуется в пентанитратометаллатах (кристаллохимическая формула $\mathbf{AB^{01}_5}$, полиэдр - двушапочная квадратная антипризма). Наибольшее КЧ 12 достигается в нитратных комплексах РЗЭ цериевой подгруппы (кристаллохимическая формула $\mathbf{AB^{01}_6}$, полиэдр – икосаэдр.

Интересно проследить, как природа противоиона, входящего в состав НК, влияет на их состав и строение. Очевидно, что по мере уменьшения размера противоиона нитратометаллатные анионы вынуждены сближаться, испытывая взаимное отталкивание, что может привести к изменению состава и строения НК. По способности под действием такого «химического давления» образовывать НК различного состава и строения катионы-комплексообразователи можно разделить на несколько групп.

В первую группу входят такие комплексообразователи, как Fe^{3+} (электронная конфигурация $d^5(hs)$), Mn^{2+} ($d^5(hs)$), Zr^{4+} (d^0) и РЗЭ иттриевой подгруппы. Они проявляют тенденцию к постоянству строения координационного полиэдра и комплексного аниона в большинстве образуемых ими НК. Уменьшение размера противоиона может привести лишь к изменению состава комплекса за счет вхождения в структуру дополнительных ионов или молекул. Так, во всех изученных нитратоферратах (табл. 3) присутствуют анионы $[Fe(NO_3)_4]^-$, в которых катион Fe^{3+} образует *слабоискаженный додекаэдрический полиэдр из четырех* бидентатных нитратных групп (рис. 8а). Анионы $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$ аналогичного состава и строения неизменно присутствуют во всех островных нитратоманганатах.

Для НК РЗЭ подгруппы иттрия характерно образование комплексов $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ (полиэдр - двушапочная квадратная антипризма). В нашей работе было *показано, что цирконий*(IV), *проявляя* ранее неизвестное КЧ 10, тоже образует пентанитратоцирконатные анионы аналогичного строения практически во всех изученных НК (рис. 8б).

В качестве примеров можно привести следующие пары НК разного состава, но с неизменным строением аниона: $\mathbf{Cs[Fe(NO_3)_4]}$ и $\mathbf{(NO)_3[Fe(NO_3)_4]_2(NO_3)}$, $\mathbf{Cs_2[Mn(NO_3)_4]}$ и $\mathbf{(NH_4)_3[Mn(NO_3)_4](NO_3)}$, а также комплексы циркония $\mathbf{Cs[Zr(NO_3)_5]}$ и $\mathbf{(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)}$..

Ко второй группе можно отнести катионы-комплексообразователи, которые, сохраняя постоянство полиэдра, демонстрируют способность образовывать комплексы разного состава. В эту группу входят Cr^{3+}, Ni^{2+} и Al^{3+}, которые во всех нитратометаллатных комплексах образуют октаэдрические полиэдры. В рамках теории кристаллического поля для катионов Cr^{3+} (d^3) и Ni^{2+} (d^8) это объясняется существенной стабилизацией в октаэдрическом поле. Невозможность образовывать полиэдры с более высокими КЧ для Al^{3+} объясняется его небольшим ионным

радиусом. Снятие напряженности при уменьшении размера противоиона в НК этих катионов происходит по-разному. Катионы Al^{3+} и Cr^{3+} образуют моноядерные пента- и гексанитратометаллатные анионы (рис. 8в, г).

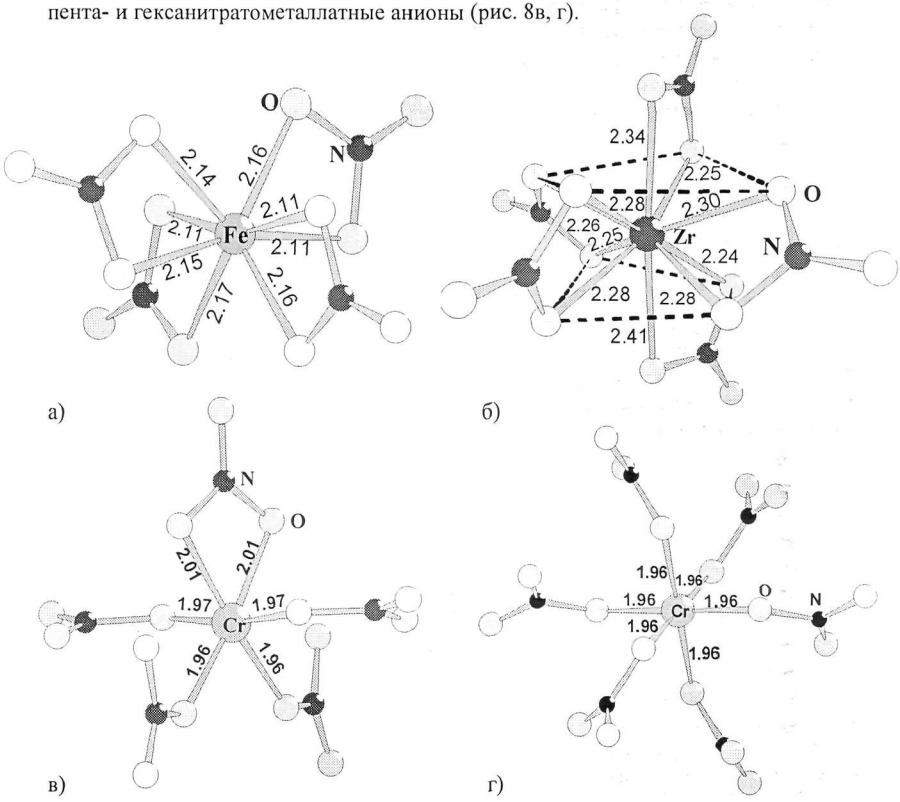


Рис. 8. Строение аниона $[Fe(1)(NO_3)_4]^-$ в структуре $Cs[Fe(NO_3)_4]$ (а), строение аниона $[Zr(NO_3)_5]^-$ в структуре $Cs[Zr(NO_3)_5]$ (б), строение анионов $[Cr(NO_3)_5]^{2-}$ (в) и $[Cr(NO_3)_6]^{3-}$ (г) в структурах $Cs_2[Cr(NO_3)_5]$ и $Cs_3[Cr(NO_3)_6]$ соответственно. Приведены длины связей *M*-O в Å.

У никеля в составе нитратоникелатов $A_2[Ni(NO_3)_4]$ замена относительно крупных противоионов $A = Ph_4As^+$, Cs^+ на K^+ приводит к переходу от островной структуры к цепочечной, при этом формальный состав комплексного аниона остается без изменения: в изомерных моноядерным анионам $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ бесконечных цепях $[Ni(NO_3)_3(NO_3)_{2/2}]^{2-}$ (рис. 9а, б) каждый атом Ni координирует пять NO_3-групп, одна из которых концевая бидентатная, две - концевые монодентатные, а еще две - мостиковые син-анти- B^2-типа. В изотипных структурах $A_3[Ni_2(NO_3)_7]$ (A= NH_4, Rb), присутствуют бесконечные ленточные анионы $[Ni_2(NO_3)_5(NO_3)_{4/2}]^{3-}$ (рис. 9в). Также как и в цепях, никель(II) координирует одну концевую бидентатную и четыре монодентатных нитратных группы, однако, одна из концевых монодентатных нитратных групп заменяется на

мостиковую, анти- анти B^2-типа, выполняющую роль поперечной перекладины. То, что именно для НК с октаэдрическими полиэдрами характерно образование нитратометаллатов различного состава, объясняется относительно небольшим расстоянием между донорными атомами кислорода в NO_3–группе ($|OO| \approx 2.2$ Å). Это приводит к тому, что бидентатная NO_3-группа существенно искажает октаэдрический полиэдр, стягивая соседние вершины и уменьшая соответствующий валентный угол OMO до примерно 65°. При замене бидентатной группы на две монодентатные такое искажение снимается.

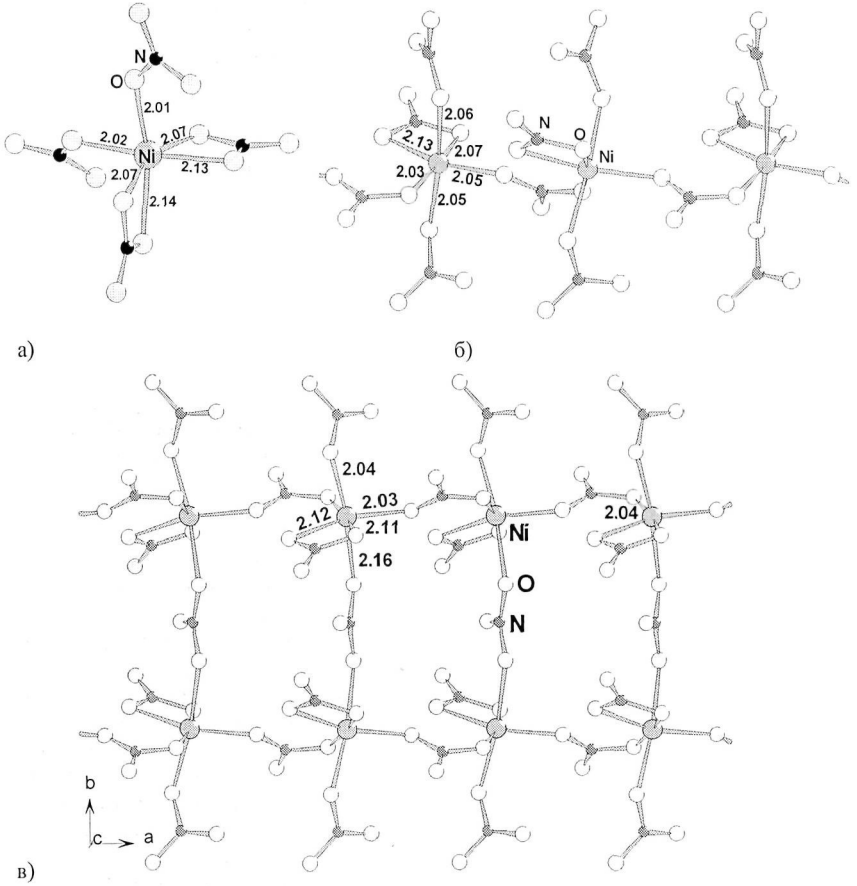


Рис. 9. Строение островного аниона $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ в структуре $Cs_2[Ni(NO_3)_4]$ (а), строение бесконечной цепи $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ в структуре $K_2[Ni(NO_3)_4]$ (б), строение бесконечной ленты $[Ni_2(NO_3)_7]^{3-}$ в структуре $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ (в). Приведены длины связей M-O в Å.

К этой же группе комплексообразователей можно отнести РЗЭ цериевой подгруппы, которые всегда образуют икосаэдрические полиэдры (без учета

смешаннолигандных комплексов). Наряду с моноядерными анионными комплексами возможно образование тетрамеров, цепочечных, слоистых и каркасных структур (табл. 2-4), при этом строение полиэдра не изменяется, NO_3-группа проявляет бидентатную функцию к одному (тип координации - B^{01}) или двум (T^{02}) атомам Ln.

Постоянство полиэдра демонстрирует также бериллий(II), в НК которого присутствуют тетраэдры $[BeO_4]$ (табл. 2, 3). В структуре $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$ они сформированы четырьмя монодентатными нитратными группами, а в тетрамере $Be_4O(NO_3)_6$ четыре тетраэдра $[BeO_4]$ имеют одну общую вершину (μ_4-атом О), а остальные атомы О принадлежат мостиковым NO_3-группам син-син-B^2-типа, которые располагаются над ребрами тетраэдра, образованного атомами Be.

Третью группу комплексообразователей составляют катионы, способные в НК образовывать полиэдры различного строения. К этой группе относится In^{3+}, у которого КЧ 8 реализуется с образованием додекаэдрического полиэдра в структуре $(NO_2)[In(NO_3)_4]$ и квадратной антипризмы в структуре $Cs_2[In(NO_3)_5]$. Способность образовывать полиэдры различного строения наблюдается также в НК Co(II), Cu(II), Zn(II), а также V(V) и Mo(VI). КЧ этих комплексообразователей в образуемых ими НК меняются от 4 до 8.

В случае Zn^{2+}, имеющего симметричную электронную конфигурацию d^{10}, по аналогии с другими катионами с подобной конфигурацией (Cd^{2+}, Sn^{4+}), можно было бы ожидать образования слабоискаженного додекаэдрического полиэдра. Однако в известных структурах $A_2[Zn(NO_3)_4]$ (A=Cs, NH_4, Ag, Ph_4As) атом цинка координирован несимметрично: как правило, 4 расстояния Zn-O короче и направлены к вершинам искаженного тетраэдра (рис. 10б), хотя встречаются и другие полиэдры (например, рис. 10а). Это можно объяснить эффектом d-сжатия, вследствие которого размер катиона Zn^{2+} недостаточно велик для симметричного размещения четырех бидентатных нитратных групп.

Наибольшее разнообразие координационных полиэдров наблюдается в НК кобальта(II) (табл. 3, 4). Как и для остальных 3d-металлов для кобальта характерно образование тетранитратометаллатов $A_2[Co(NO_3)_4]$, при этом строение аниона $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ сильно зависит от природы противоиона A. Так, ион Co^{2+} может проявлять КЧ 8 с образованием полиэдра в виде искаженного додекаэдра (A=Ph_4As, NO) или скрученной тетрагональной призмы (A=Na, рис. 10в). В ряде структур кобальт(II) проявляет ранее неизвестное КЧ 7 за счет трех бидентатных и одной монодентатной нитратной группы. В островной структуре $Cs_2[Co(NO_3)_4]$, а также в структуре $Ag[Co(NO_3)_3]$, содержащей бесконечные цепи $[Co(NO_3)_2(NO_3)_{2/2}]^-$, Co(II) образует полиэдр, который можно описать как додекаэдр без вершины (рис. 10г). В кристаллической структуре $K_2[Co(NO_3)_4]$ Co(II) также проявляет КЧ 7 с образованием полиэдра в виде искаженной одношапочной тригональной призмы. КЧ(Co^{2+}) 6 с образованием искаженного октаэдрического полиэдра наблюдается в анионе $[Co(3)(NO_3)_4]^{2-}$ структуры $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$, а также в безводном нитрате $Co(NO_3)_2$, в котором каждый атом Co координируют по шесть атомов O шести мостиковых нитратных групп T^3-типа (табл. 4). Повышенная склонность Co(II) к изомерии координационных полиэдров, по-видимому, связана с недостаточно большим для равномерного размещения восьми атомов O размером катиона Co^{2+}, в отличие, например, от Mn^{2+} (эффективные ионные радиусы катионов Co^{2+} и Mn^{2+} для КЧ 8 равны соответственно 1.04 и 1.10Å). Кроме того, для несимметричной электронной конфигурации d^7(hs) катиона Co^{2+} нет такого ярко выраженного

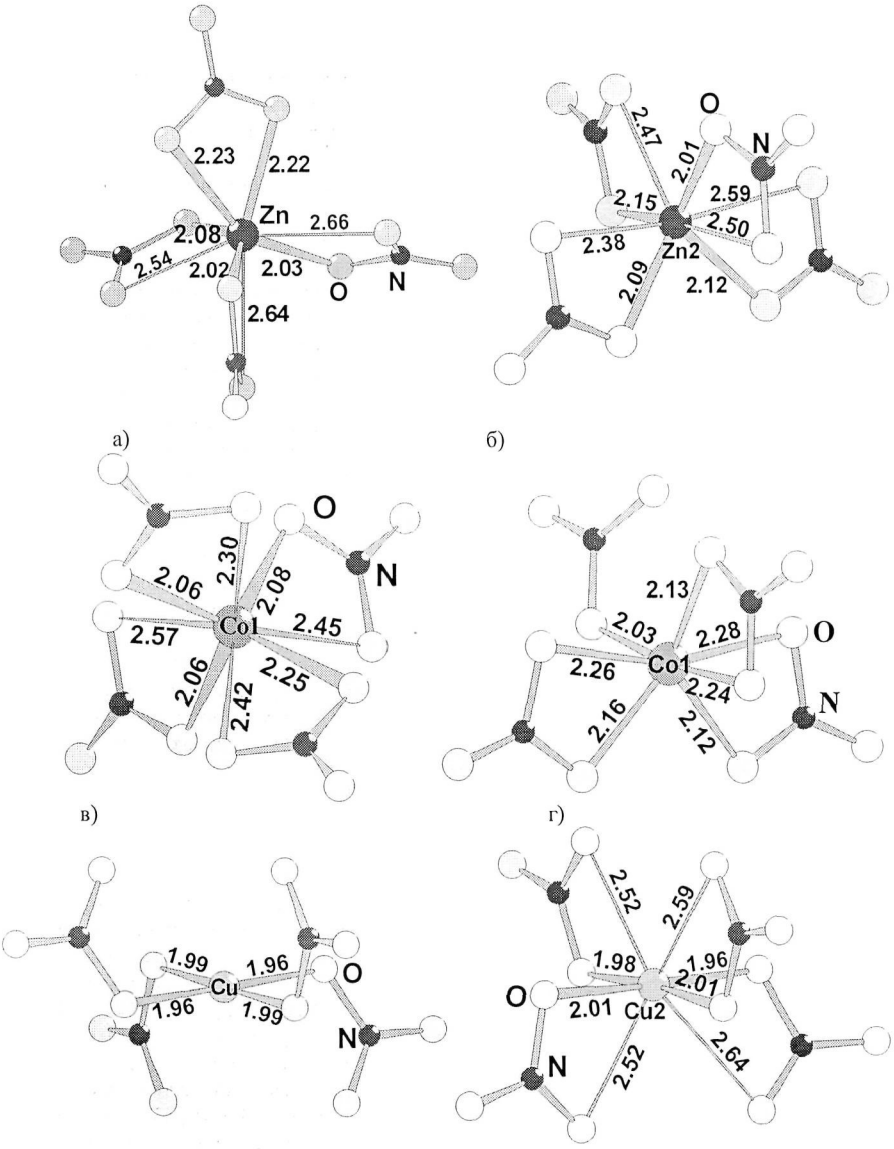


Рис. 10. Разнообразие строения тетранитратометаллатных анионов: анионы $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$ в структурах $Cs_2[Zn(NO_3)_4]$ (а) и $(Ag)_2[Zn(NO_3)_4]$ (б); анионы $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ в структурах $Na_2[Co(NO_3)_4]$ (в) и $Cs_2[Co(NO_3)_4]$ (г); анионы $[Cu(NO_3)_4]^{2-}$ в структурах $Ag_2[Cu(NO_3)_4]$ (д) и $Cs_2[Cu(NO_3)_4]$ (е). Приведены длины связей *M*-O в Å.

предпочтения к определенному типу координации, которое наблюдается, например, у Cr^{3+} (d^3) и Ni^{2+} (d^8) к октаэдрическому окружению.

В случае НК Cu^{2+} во всех случаях формируется ближайшее квадратное окружение, которое дополняется одной – четырьмя более длинными связями Cu-O. Эта особенность строения НК меди(II) объясняется статическим эффектом Яна-Теллера для Cu^{2+} с электронной конфигурацией d^9.

Способность образовывать полиэдры различного строения демонстрируют также ванадий(V) и молибден(VI). Островная структура $VO(NO_3)_3$ состоит из молекул $VO(NO_3)_3$, в которых атом V проявляет необычно высокое КЧ 7, координируя концевой атом O и три бидентатные нитратные группы с образованием координационного полиэдра в форме искаженной пентагональной бипирамиды, причем, концевой атом O занимает одну из аксиальных вершин. Структура диоксодинитратованадата цезия $Cs[VO_2(NO_3)_2]$ состоит из катионов Cs^+ и бесконечных зигзагообразных цепей $[V(O)(O)_{2/2}(NO_3)_2]^-$, в которых атомы V имеют тригонально-бипирамидальную координацию, образованную атомами O двух концевых монодентатных нитратных групп в аксиальных вершинах, а также концевым и двумя мостиковыми атомами O в экваториальной плоскости.

Из таких же по составу цепей $[Mo(O)(O)_{2/2}(NO_3)_2]$ построена и молекулярная структура $MoO_2(NO_3)_2$, однако, вследствие большего ионного радиуса молибдена(VI) строение цепи заметно отличается. Атомы Mo образуют полиэдр в виде пентагональной бипирамиды $[MoO_7]$ с концевым и мостиковым атомами кислорода в аксиальных вершинах, а также двумя концевыми бидентатными нитратными группами и вторым мостиковым атомом кислорода в экваториальной плоскости. В островной структуре $Cs[MoO_2(NO_3)_3]$ присутствуют анионы $[MoO_2(NO_3)_3]^-$, в которых атом Mo окружен одной би- и двумя монодентатными NO_3-группами, а также двумя концевыми атомами O в цис-позициях с образованием кислородного полиэдра в виде искаженного октаэдра. Согласно неэмпирическому расчету изолированных молекул $MoO_2(NO_3)_2$ в газовой фазе и растворе координационное окружение атома Mo(VI) аналогично хрому(VI) в $CrO_2(NO_3)_2$ образовано двумя бидентатными нитратными группами и двумя концевыми атомами O (полиэдр – скрученная тригональная призма).

В табл. 4 приводятся сведения о строении неорганических НК с мостиковыми нитратными группами. Можно видеть, что в представленной работе удалось синтезировать относительно большое количество таких соединений, для ряда элементов до проведения данной работы таких соединений известно не было. Это относится к производным ванадия(V) и молибдена(VI), для производных РЗЭ был получен первый слоистый нитратный комплекс $(H_3O)_2[La_3(NO_3)_{11}(H_2O)_2](H_2O)_5$ и нитратолантанат бутилметилимидазолия $(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$, содержащий ранее неизвестный тетраядерный анион $[La_4(NO_3)_{18}]^{6-}$ с тетраэдрическим расположением атомов La. В работе также были получены первые неорганические НК никеля и кобальта с цепочечным ($Ag[Co(NO_3)_3]$, $K_2[Ni(NO_3)_4]$, $K_2[Ni(NO_3)_4](HNO_3)$) и ленточным ($M_3[Ni_2(NO_3)_7]$, M=Rb, NH_4) строением. Интерес представляют также НК со слоистой ($NO[M(NO_3)_3]$ (M=Cu, Mn), $M(NO_3)_2(H_2O)$ (M=Cu, Zn)), и каркасной (β-$Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $In(NO_3)_3$) структурой.

Таблица 4

Строение нитратов с мостиковыми нитратными группами.

M	Вещество[а]		Полиэдр комплексообразователя[б]		Кристаллохимическая формула	Размерность структуры
			КЧ	Строение		
Be	**α-$Be_4O(NO_3)_6$** **β-$Be_4O(NO_3)_6$**		4	тетраэдр	$A_4K^4B^2_6$	островная (тетрамер)
V(V)	**$Cs[VO_2(NO_3)_2]$**		5	ТБП	$AM^2M^1_3$	цепочечная
Mo(VI)	**$MoO_2(NO_3)_2$**		7	ПБП	$AM^2B^{01}_2M^1$	цепочечная
Mn(II)	**$Mn(NO_3)_2$**		6	Октаэдр	AT^3_2	каркасная
	$NO[Mn(NO_3)_3]$	(Mn1)	6	Октаэдр	$AB^2_2B^{01}$	слоистая
		(Mn2)	7	ПБП	$AT^{11}B^2B^{01}$	слоистая
	$Mn(NO_3)_2(H_2O)$	(Mn1)	8	Додекаэдр	$A_2T^{11}_2B^{11}_2M^1_2$	слоистая
		(Mn2)	6	Октаэдр		
	$Mn(NO_3)_2(H_2O)_2$		6	Октаэдр	$AB^2_2M^1_2$	слоистая
Co(II)	**$Co(NO_3)_2$**		6	Октаэдр	AT^3_2	каркасная
	$Co(NO_3)_2(H_2O)_2$		6	Октаэдр	$AB^2_2M^1_2$	слоистая
	$Ag[Co(NO_3)_3]$		7	ДБВ	$AB^{11}B^{01}_2$	цепочечная
Ni(II)	$Ni(NO_3)_2$		6	Октаэдр	AT^3_2	каркасная
	$Ni(NO_3)_2(H_2O)_2$				$AB^2_2M^1_2$	слоистая
	$K_2[Ni(NO_3)_4]$, **$K_2[Ni(NO_3)_4](HNO_3)$**				$AB^2B^{01}M^1_2$	цепочечная
	$Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$, **$(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$**				$A_2B^2_3B^{01}_2M^1_2$	ленточная
Cu(II)	α-$Cu(NO_3)_2$		5	КП	AT^3B^2	каркасная
	β-$Cu(NO_3)_2$	(Cu1)	4	Квадрат	$A_3T^{11}_2B^{11}_4$	каркасная
		(Cu2)	7	ДБВ		
	$NO[Cu(NO_3)_3]$		6	Октаэдр	AB^2_3	слоистая
	$Cu(NO_3)_2(H_2O)$		5	КП	$AB^2M^2M^1$	слоистая
	$Cu(NO_3)_2(NH_3)$		5	КП	$AB^2M^2M^1$	слоистая
	$Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$		5	КП	$AB^2M^1_3$	цепочечная
	$Cu(NO_3)_2(H_2O)_2{\cdot}0.5H_2O$		5	КП	$AB^2M^1_3$	цепочечная
Zn	**$Zn(NO_3)_2{\cdot}H_2O$**		6	Октаэдр	$AB^{11}B^2M^1$	слоистая
	$Zn(NO_3)_2(H_2O)_2$		6	Октаэдр	$AB^2_2M^1_2$	слоистая
In(III)	**$In(NO_3)_3$**		6	Октаэдр	AB^2_3	каркасная
Ln(III)	**$(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$**		12	Икосаэдр	$A_4T^{02}_6B^{01}_{12}$	островная (тетрамер)
	$Li_2(Pr(NO_3)_5)$		12		$AT^{02}_2B^{01}_4$	цепочечная
	$(H_3O)_2[La_3(NO_3)_{11}(H_2O)_2](H_2O)_5$		12		$A_3T^{02}_6B^{01}_5M^2$	слоистая
	$(NO)_3La_2(NO_3)_9$		12		$A_2T^{-02}_3B^{01}_6$	каркасная

[а] Вещества, изученные в данной работе, выделены полужирным шрифтом.

[б] ТБП – тетрагональная бипирамида, ПБП – пентагональная бипирамида, ДБВ – додекаэдр без вершины, КП – квадратная пирамида.

Пятая глава представляет результаты по исследованию магнитных свойств НК меди(II) и никеля(II) с «протяженной» (цепочечной, ленточной, слоистой, каркасной) структурой. Привлекательность НК переходных металлов с «протяженной» структурой связана не только с их интересным строением. При наличии у комплексообразователей неспаренных электронов возможно магнитное упорядочение с реализацией необычных основных состояний. Особенно привлекательны НК меди (II) (электронная конфигурация d^9, спин S=1/2) и никеля (II) (d^8, S=1). Поэтому в работе ставилась задача синтезировать такие соединения в виде однофазных крупнокристаллических образцов и изучить их термодинамические свойства в широком интервале температур. В качестве перспективных объектов исследования были выбраны следующие соединения: $Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$, $Cu(NO_3)_2(H_2O)$, $(NO)[Cu(NO_3)_3]$, $Ni(NO_3)_2$, $K_2[Ni(NO_3)_4]$, $K_2[Ni(NO_3)_4]\cdot HNO_3$, $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$. В ряде случаев удалось подобрать условия и вырастить монокристаллы хорошего качества с размерами, подходящими для проведения физических измерений. Так, были получены изумрудно-зеленые кристаллы $NO[Cu\{NO_3\}_3]$ в виде вытянутых параллелепипедов с размерами (9-7)×(3-2)×(3-2) мм^3, зеленые кристаллы $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$ с размерами (3-1)×(3-1)×(2-0.5) мм^3 и голубые пластинчатые кристаллы $Cu(NO_3)_2(H_2O)$ с размерами (3-1)×(3-1)×(0.2-0.1) мм^3. В остальных случаях исследовались однофазные поликристаллические образцы. Для проведения магнитных измерений гигроскопичные кристаллы отбирали в сухом боксе и помещали в стеклянные капилляры, которые затем запаивали.

Структура **$NO[Cu(NO_3)_3]$** – слоистая. Атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами O в вершинах почти правильного квадрата (среднее расстояние Cu–O 1.96 Å), принадлежащим четырем нитратным группам. Две мостиковые нитратные группы $N(1)O_3$ в транс-положении связывают соседние квадраты $[CuO_4]$ в бесконечные зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси y. Две другие мостиковые нитратные группы $N(2)O_3$ образуют удлиненные связи Cu-O (2.54 Å) с двумя соседними цепями, дополняя координацию атома Cu до искаженной октаэдрической (тип координации 4+2) и объединяя цепи в слои $[Cu(NO_3)_3]_n^{n-}$, параллельные плоскости (xy0) (рис. 11).

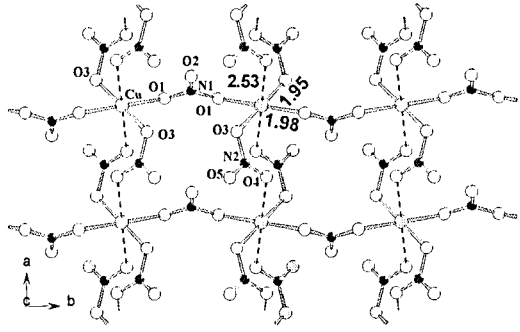
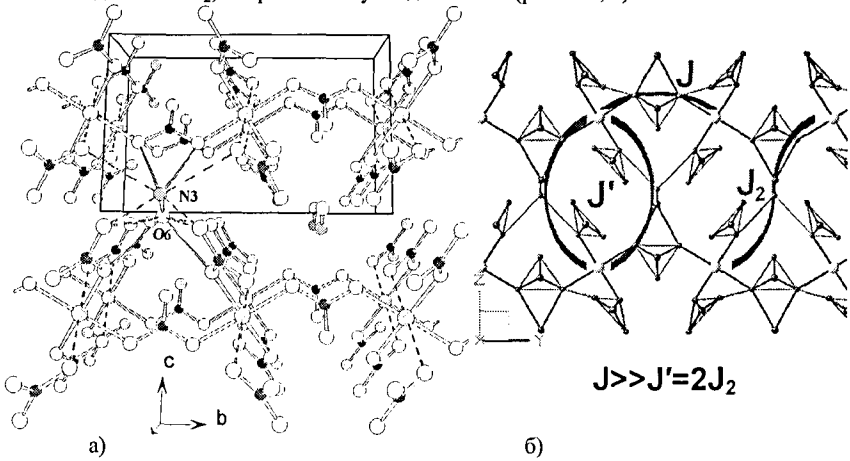


Рис. 11. Проекция структуры $NO[Cu(NO_3)_3]$ на плоскость (ab0): фрагмент слоя $[Cu(NO_3)_3]_n^{n-}$. Приведены длины связей Cu-O в Å.

Согласно проведенным физическим измерениям, наиболее сильное обменное взаимодействие J между ионами Cu^{2+} обеспечивается NO_3–группами вдоль бесконечных цепей, параллельных оси *b*. Гораздо более слабое обменное взаимодействие между атомами меди разных цепей осуществляется посредством атомов О нитратных групп и катиона NO^+ в плоскости bc таким образом, что обменное взаимодействие J' по направлению оси *c* равно удвоенному взаимодействию J_2, направленному по диагонали (рис. 12а, б).



а) б)

Рис. 12. Проекция структуры $NO[Cu(NO_3)_3]$ на плоскость (*bc*0) (а). Схема обменных взаимодействий, отвечающая модели «флага конфидераций» (б).

Такой тип магнитных взаимодействий нитратокупрата нитрозония говорит о том, что это вещество является первым примером, подходящим под описание модели магнитных взаимодействий «флаг конфедерации», предложенной в работе (Nersesyan A.A., Tsvelik A.M. // Phys. Rev. B., 2003, V.67, P. 024422 2-19).

Основу координационного окружения меди(II) в слоистой структуре **$Cu(NO_3)_2(H_2O)$** составляет слабоискаженный квадрат из четырех атомов О трех нитратных групп и одной молекулы воды на расстояниях Cu-O 1.93-1.99 Å. Мостиковые нитратные группы связывают квадраты $[CuO_4]$ в бесконечные зигзагообразные цепи по направлению оси *b*. Еще одна связь Cu-O (2.33 Å), направленная под углом 74.9° к плоскости квадрата, дополняет координацию меди до квадратно-пирамидальной и связывает соседние цепи в слои (рис. 13). Слои располагаются параллельно плоскости 0yz и соединены между собой водородной связью O(7)-H(1)···O(2) (расстояние O···O 2.628 Å). Интересно отметить, что моноаммиакат **$Cu(NO_3)_2(NH_3)$**, также как и моногидрат впервые синтезированный в нашей работе, имеет практически такое же строение.

Путем измерений температурных зависимостей теплоемкости С и магнитной восприимчивости χ $Cu(NO_3)_2(H_2O)$ (рис. 14) установлено формирование дальнего антиферромагнитного порядка ниже T_N = 3.6 K. При T_{SR} = 2.7 K на зависимости $\chi(T)$ наблюдается дополнительная аномалия, обязанная, по-видимому, спин-переориентационному переходу. Измерением магнитных свойств в полях до 5 Т

определены поля спин-флоп и спин-флип переходов $H_{C1} \sim 0.06$ Т и $H_{C2} \sim 1.1$ Т, и установлена магнитная фазовая диаграмма.

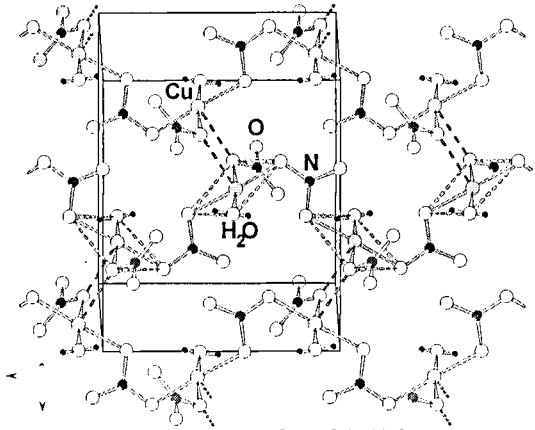
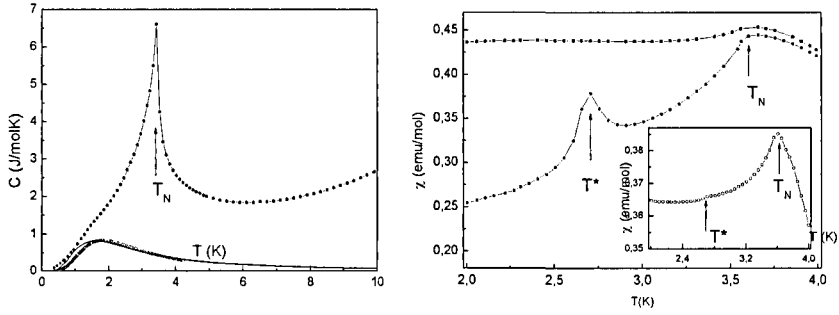


Рис.13. Фрагмент слоя структуры $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Выделены квадраты $[CuO_4]$ входящие в одну из цепей.



а) б)

Рис. 14. Т-зависимость теплоемкости $Cu(NO_3)_2(H_2O)$ (•). Сплошной кривой показан вклад аномалии типа Шоттки в теплоемкость исследованного образца. Для сравнения символами (о) приведена нормированная теплоемкость тригидрата нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (а). Т-зависимости магнитной восприимчивости $Cu(NO_3)_2(H_2O)$ в плоскости *bc* в полях 0.01 Т (•) и 0.02 Т (•). На вставке дана Т-зависимость χ вдоль оси а в поле 0.01 Т (о) (б).

НК меди(II) состава $\mathbf{Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2}$ в отличие от вышерассмотренных слоистых структур, состоит из цепей. Координационный полиэдр меди – квадратная пирамида, в основании которой на расстояниях Cu-O,N от 1.97 до 1.99 Å в транс-позициях координируются по две нитратных и ацетонитрильных группы, а в вершине пирамиды на расстоянии 2.32 Å атом Cu координирует третью нитратную группу. Нитратная группа $N(2)O_3$, располагающаяся в основании, является концевой, две остальные - мостиковые B^2 син-анти- типа. С их помощью

атомы Cu связаны в бесконечные зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси *b* (рис. 15).

Несмотря на наличие цепей, исследование Т-зависимости магнитной восприимчивости образца $\mathbf{Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2}$ показало отсутствие магнитного упорядочения во всем исследованном интервале температур. Причина отсутствия сверхобменного взаимодействия заключается в строении цепей. Из-за эффекта Яна-Теллера неспаренный электрон располагается на орбитали $d_{x^2-y^2}$ и, следовательно, он локализован в плоскости квадрата $[CuO_4]$. Поэтому, для осуществления сверхобменного взаимодействия необходимо, чтобы атомы кислорода мостиковой нитратной группы входили в ближайшее квадратное окружение обоих связываемых атомов Cu. Это условие выполняется в рассмотренных выше структурах $NO[Cu(NO_3)_3]$ и $Cu(H_2O)(NO_3)_2$ (рис. 11, 13), однако, в структуре $Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$ мостиковая NO_3-группа координирует один атом меди на коротком расстоянии, а со вторым связана через пятый апикальный кислород (рис. 15). В результате магнитного упорядочения не наблюдается.

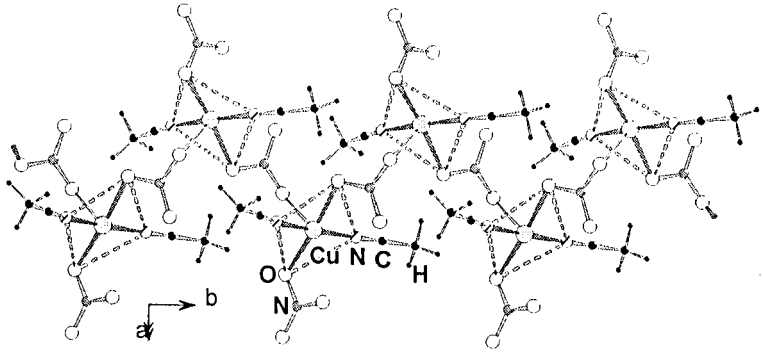


Рис. 15. Строение цепей в структурах $Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$. Пунктиром соединены атомы, входящие в ближайшее квадратное окружение меди(II).

Переходя к рассмотрению НК никеля(II) $\mathbf{K_2[Ni(NO_3)_4]}$ и $\mathbf{K_2[Ni(NO_3)_4](HNO_3)}$, содержащих бесконечные цепи $[Ni(NO_3)_3(NO_3)_{2/2}]$ (рис. 9б), следует отметить, что магнитного упорядочения в этих соединениях обнаружено не было. В то же время **нитратоникелат рубидия** $\mathbf{Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]}$, обладающий ленточным строением (рис.9в), демонстрирует антиферромагнитное упорядочение. На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ этого соединения наблюдается широкий корреляционный максимум при $T_M \sim 11$ K. При дальнейшем понижении температуры на зависимости $\chi(T)$ наблюдается излом при $T_N \sim 4$ K, после которого значение намагниченности уменьшается практически до нуля, как показано на верхней вставке рис. 16. Исследование магнитных свойств в полях до 15 Т позволило установить поле спин-флоп перехода порядка 8Т.

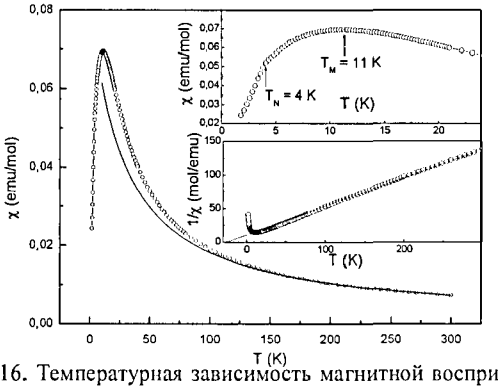
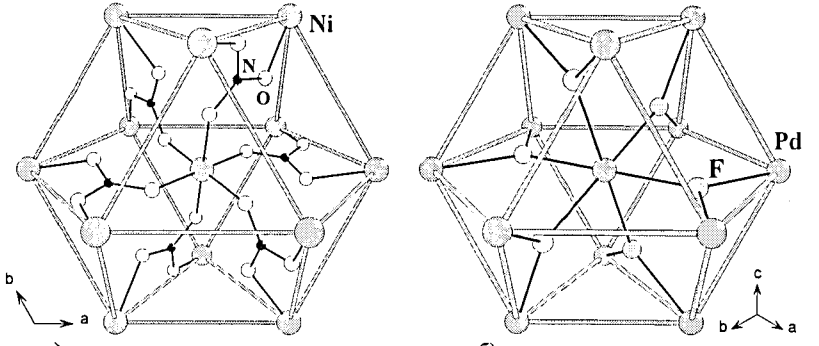


Рис. 16. Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллов $Rb_3Ni_2(NO_3)_7$, измеренная в магнитном поле 0.1 Т. Линией показана высокотемпературная аппроксимация законом Кюри-Вейсса. На верхней вставке изображена низкотемпературная часть магнитной восприимчивости. На нижней вставке показана зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры и ее линейная аппроксимация.

В отличие от рассмотренных соединений нитрат никеля $Ni(NO_3)_2$ имеет трехмерное каркасное строение, он изоструктурен исследованному в нашей работе нитрату кобальта (табл. 2). Атом никеля монодентатно координирует шесть мостиковых нитратных групп с образованием искаженного октаэдрического полиэдра $[NiO_6]$. Каждая NO_3-группа располагается внутри треугольника из трех атомов никеля в одной с ними плоскости, координируя каждый из них монодентатно (тип координации T^3). Таким образом, посредством шести NO_3-групп центральный атом Ni(II) связан с двенадцатью другими, расположенными в вершинах кубооктаэдра (рис. 17а), что соответствует размещению атомов в кубической плотнейшей упаковке. Таким образом, структуру $Ni(NO_3)_2$ можно описать, как состоящую из октаэдров $[NiO_6]$, упакованных по мотиву



а) б)

Рис. 17. Сопоставление строения $Ni(NO_3)_2$ (а) и кубической модификации PdF_2 (цифровой код ICSD 100567) (б). Такой же мотив упаковки характерен для большинства нитратов $M^{II}(NO_3)_2$.

гранецентрированной кубической упаковки (ГЦК) и связанных друг с другом μ_3-атомами азота. Если нитратную группу рассматривать как один псевдоатом, то сходный мотив упаковки обнаруживается в кубической модификации PdF_2 {100567}, рис. 17б.

По-видимому, взаимное расположение атомов никеля по мотиву ГЦК, аналогичное металлическому никелю, и приводит к тому, что $Ni(NO_3)_2$ проявляет свойства трехмерного ферромагнетика. Температура Кюри (T_C) составляет около 6К, ниже T_C наблюдается резкий рост магнитной восприимчивости. При приложении высокого магнитного поля значение намагниченности достигает 1.4 μ_B, однако, это заметно ниже теоретического значения 2 μ_B и может быть связано с близостью температуры измерения (2 K) к T_C (рис. 18).

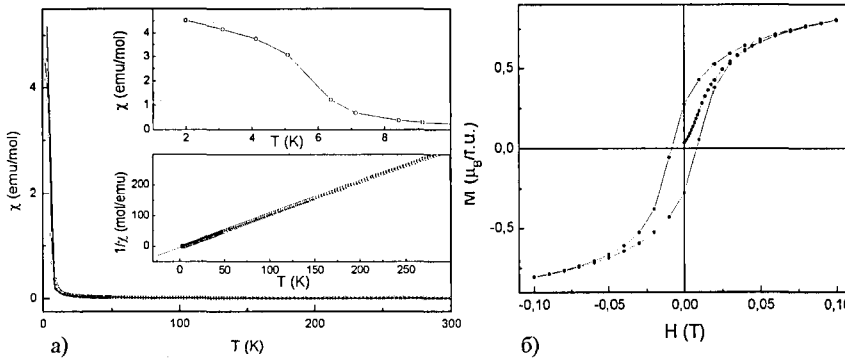


Рис. 18. Температурная зависимость магнитной восприимчивости поликристаллов $Ni(NO_3)_2$, измеренная в магнитном поле 0.1 Т. Линией показана аппроксимация экспериментальных данных законом Кюри-Вейсса. На верхней вставке представлена низкотемпературная часть магнитной восприимчивости. На нижней вставке показана зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры и ее линейная аппроксимация. (а). Петля гистерезиса $Ni(NO_3)_2$, измеренная при T = 2K. (б)

Учитывая перспективность дальнейшего исследования магнитных свойств нитратов переходных металлов с «протяженной» структурой, был проведен поиск всех таких структур, имеющихся в неорганическом (ICSD, 2009 г) и органическом (CSD, 2009 г) структурных банках с помощью комплекса программ TOPOS. В результате было выявлено 53 неорганические структуры и 326 структур, содержащих органические фрагменты, в которых присутствуют мостиковые нитратные группы. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, Mg, Ag(I) и Tl(I), а также атомы, для которых характерно образование, так называемых, полукоординационных, то есть, весьма слабых связей с нитратной группой (Pb(II), Hg(I), Hg(II), Sn(II), Bi(III), Sb(III)) в качестве атомов-комплексообразователей не рассматривались.

Оказалось, что среди неорганических структур, содержащих мостиковые нитратные группы, преобладают каркасные (43%) и слоистые (41%), а наименее распространены цепочечные структуры (16%). Неорганические кристаллические структуры, содержащие небольшие ассоциаты (ди-, три-, тетрамеры и другие

олигомеры), связанные нитратными группами, вообще не встречаются (исключение – $Be_4O(NO_3)_6$). В то же время, среди соединений, содержащих наряду с мостиковыми NO_3-группами органические лиганды (молекулы, ионы), небольшие ассоциаты преобладают (их доля составляет 65%), тогда как доля цепочечных, слоистых и каркасных структур значительно меньше (27, 5 и 3% соответственно).

Проведенное рассмотрение показывает, что ряд комплексообразователей проявляет повышенную склонность к образованию нитратов с мостиковыми нитратными группами. Прежде всего, это медь(II) среди 3d элементов, и кадмий(II) среди 4d-элементов. Так, доля производных меди(II) среди всех структур с мостиковыми нитратными группами, найденных в структурном банке данных CSD, составляет около 29%. Некоторые виды цепочечных структур образуют только нитраты меди(II). На примере нитратных Cu(II)-содержащих цепей можно видеть, что расстояние металл-металл в цепи зависит от способа координации нитратной группы и уменьшается в ряду анти-анти-координация B^2 типа > син-анти- B^2 > B^{11}. Оказалось, что в подавляющем большинстве описанных медьсодержащих нитратных цепей, также как и в структуре $Cu(NO_3)_2(CH_3CN)_2$, мостиковые нитратные группы занимают не более одной ближайшей к атому меди вершины, и, следовательно, существование магнитного упорядочения в таких цепях представляется маловероятным. Из НК никеля с «протяженной» структурой в органическом банке данных было найдено лишь одно соединение, обладающее цепочечным строением.

В **шестой главе** представлены результаты исследования термолиза ряда нитратных комплексов, способных переходить в газовую фазу, а также результаты по разработке метода синтеза оксидных материалов с использованием расплава нитрата аммония.

Наиболее подробно было изучено термическое разложение двух нитратов меди(II) – гидрата и аммиаката. Актуальность этой задачи состоит в том, что при разложении реакционных смесей с участием этих веществ в ряде случаев наблюдалось занижение содержания меди в продуктах реакции. Было высказано предположение, что потери меди происходят через газовую фазу. В начале с помощью эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов сублимации была исследована газовая фаза безводного нитрата β-$Cu(NO_3)_2$. Был получен масс-спектр этого соединения, подтверждено существование в газовой фазе небольшого количества димера $Cu_2(NO_3)_4$ и впервые определены значения энтальпий реакций димеризации и сублимации димера.

Таблица 5

Масс-спектр равновесной газовой фазы $Cu(NO_3)_2$. Приведены суммарные интенсивности ионов, содержащих изотопы ^{63}Cu и ^{65}Cu в отн. ед.

NO_2^+	90	$Cu(NO_2)^+$	10	$Cu(NO_3)_2^+$	100
Cu^+	65	$Cu(NO_3)^+$	10	$Cu_2(NO_3)_2^+$	1.5
CuO^+	35	$Cu(NO_2NO_3)^+$	10	$Cu_2(NO_3)_3^+$	0.17

Изучение газовой фазы продуктов термического разложения тригидрата нитрата меди (II) при его медленном нагревании в эффузионной камере Кнудсена со скоростью 1-2 К/ч показало наличие в газовой фазе молекул $Cu(NO_3)_2$ (табл. 6). Потери меди составили 1.5% в пересчете на CuO.

Таблица 6.

Масс-спектр газовой фазы продуктов термолиза $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

T °C	H_2O^+	NO^+	O_2^+	NO_2^+	$Cu(NO_3)_2^{+(a)}$
103	123	37	0.2	100	0.019
130	117	294	11.7	100	0.039
150	19	41	0.26	100	-
190	2	190	57	100	-

[(a)] Приведены суммарные интенсивности ионов, содержащих изотопы ^{63}Cu и ^{65}Cu.

Масс-спектральные исследования были дополнены изучением термического разложения $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в динамическом вакууме. При этом, на промежуточных стадиях, зафиксированных в ходе масс-спектрального эксперимента, брались для анализа пробы нагреваемых образцов. Это позволило установить основные стадии термолиза $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в условиях пониженного давления ($1 \cdot 10^{-3}$ Па).

На **первой стадии** (60-80 °C) происходит дегидратация $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с образованием ранее неизвестного моногидрата:

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O_{(кр.)} \rightleftarrows Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O_{(кр.)} + 2\,H_2O_{(г)} \qquad (25)$$

На **второй стадии** (80-90°C) протекают две конкурирующие реакции – обратимая дегидратация моногидрата и его термическое разложение

$$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O_{(кр.)} \rightleftarrows Cu(NO_3)_{2(кр.)} + H_2O_{(г.)} \qquad (26)$$

$$4Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O_{(кр.)} \rightarrow 2Cu_2(OH)_3(NO_3)_{(кр.)} + H_2O + 6NO_2 + 3/2O_2, \qquad (27)$$

На **третьей стадии** (100-150 °C) безводный нитрат меди сублимирует:

$$Cu(NO_3)_{2(кр.)} \rightleftarrows Cu(NO_3)_{2(г.)} \qquad (28)$$

Доля нитрата меди(II), переходящего в газовую фазу, существенно возрастает при уменьшении давления и увеличении площади открытой поверхности образца. При температуре 130-150°C начинает активно разлагаться образовавшийся на второй стадии тригидроксонитрат:

$$2\,Cu_2(OH)_3(NO_3)_{(кр.)} \rightarrow 4\,CuO_{(кр.)} + 3\,H_2O + 2\,NO_2 + 0.5\,O_2 \qquad (29)$$

Высокотемпературный РФА показал, что на третьей стадии может также происходить образование оксонитрата состава $CuO_x(NO_3)_y$, разложению которого до CuO отвечает **четвертая стадия термолиза,** протекающая при 170-190°C. Ее характерная особенность – отсутствие в газообразных продуктах воды (табл. 6).

Аналогичный подход с сочетанием масс-спектрального исследования газообразных продуктов разложения, изучения термолиза в динамическом вакууме 1 Па с отбором и анализом проб интермедиатов был применен и для исследования термолиза ди- и тетрааммиаката нитрата меди(II). Было показано, что в условиях пониженного давления и низкой скорости нагревания преобладает *последовательная диссоциация аммиакатов:*

$$Cu(NH_3)_4(NO_3)_{2(кр.)} \rightleftarrows Cu(NH_3)_2(NO_3)_{2(кр.)} + 2NH_{3(г.)} \qquad (30)$$

$$Cu(NH_3)_2(NO_3)_{2(кр.)} \rightleftarrows Cu(NO_3)_{2(г.)} + 2NH_{3(г.)} \qquad (31)$$

В отличие от разложения гидрата (уравнения 25, 26) диаммиакат фактически возгоняется при температуре 160-180°C, вновь образуясь на холодной поверхности, степень возгона достигает 30%. Диссоциация осложнена процессами разложения, которые становятся доминирующими при повышении давления и скорости разложения. Комбинация уравнений (32-35) позволяет описать образование продуктов термолиза:

$$2Cu(NH_3)_2(NO_3)_{2(кр.)} \rightarrow 2CuO_{(кр.)} + 3NH_{3(г.)} + 3HNO_{3(г.)} + N_2O_{(г.)} \quad (32)$$

$$NH_{3(г.)} + HNO_{3(г.)} \rightleftarrows NH_4NO_{3(кр..)} \quad (33)$$

$$NH_4NO_{3(кр.)} \rightleftarrows NH_4NO_{3(ж..)} \quad (34)$$

$$NH_4NO_{3(ж..)} \rightarrow 2H_2O_{(г.)} + N_2O_{(г.)} \quad (35)$$

Таким образом, при разложении гидрата и аммиаката нитрата меди в условиях пониженного давления (например, при использовании методов криохимии) часть нитрата меди может переходить в газовую фазу, приводя к нежелательным потерям CuO. Для устранения таких потерь нужно проводить разложение при обычном давлении, создавать условия, способствующие гидролизу нитрата меди (например, добавлять воду) или использовать другие медьсодержащие прекурсоры.

Также в работе методом масс-спектрометрии была изучена **газовая фаза** ряда НК, которые можно рассматривать как прекурсоры в методе CVD: $NO_2[Fe(NO_3)_4]$, $NO_2[Zr(NO_3)_5]$, $Be(NO_3)_2{\cdot}2N_2O_4$ и $Co(NO_3)_3$. В результате проведенных экспериментов были получены масс-спектры, удовлетворительно согласующиеся с имеющимися литературными данными, для нитрата кобальта(III) масс-спектр был получен впервые. В случае $NO_2[Fe(NO_3)_4]$ и $NO_2[Zr(NO_3)_5]$ наряду с переходом в газовую фазу молекул $Fe(NO_3)_3$ и . $Zr(NO_3)_4$ активно протекает термическое разложение исходных веществ до оксидов металлов, что снижает эффективность их использования в методе CVD.

Заключительная часть исследования была посвящена разработке метода получения каталитически активных оксидных образцов путем совместного разложения смеси гидратов нитратов переходных металлов с нитратом аммония. В основу этой работы были положены результаты исследования синтеза нитратометаллатных комплексов из расплавленных нитратов. Образование гомогенного расплава на первой стадии взаимодействия гидратов нитратов 3d-металлов, цирконила, а также их смесей с нитратом аммония способствует получению однородных продуктов разложения с равномерным распределением всех компонентов. Было показано, что разложение таких растворов с образованием оксидов протекает с высокой скоростью в узком температурном интервале (обычно 140-180°C), что тоже способствует получению однородных образцов. Несомненным достоинством этого метода является также экспрессность, доступность исходных веществ и отсутствие стадии отмывания продуктов от использованного флюса. С помощью этого синтетического подхода было получено две серии образцов: сложные оксидные образцы на основе 3d-металлов и образцы $CuO\text{-}ZrO_2$. Полученные продукты были охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа, их каталитическая активность протестирована в реакции окисления метана.

Свойства оксидных образцов на основе 3d-металлов. Индивидуальные оксиды 3d-металлов, а также образцы **I-X** (табл. 7), полученные совместным разложением двух или трех нитратов 3d-металлов в расплаве NH_4NO_3, имеют сходную морфологию и состоят из частиц с размерами около 10-50 нм, которые образуют агломераты (2-10 мкм) в результате частичного спекания. Согласно результатам РФА во всех полученных образцах присутствует фаза со структурой шпинели, образцы I и II помимо фазы $CuCr_2O_4$ содержат Cr_2O_3. При получении образцов II, V, VII в исходную реакционную смесь добавляли порошкообразный $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (удельная поверхность 180г/м^2) из расчета 50% от массы конечного продукта, для увеличения эффективности использования оксидов 3d-металлов.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) показал однородный характер распределения компонентов, соответствующий их среднему содержанию в образце.

Как следует из табл. 7, полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана, причем наиболее активны трехкомпонентные образцы **IX** и **X**.

Таблица 7

Скорости окисления метана при 300 °С на смешанооксидных катализаторах, *отнесенные к площади поверхности образца* (R_1) *или к его массе* (R_2), *удельные* поверхности образцов ($S_{уд}$), массы навесок катализаторов и температуры 50 %-ой ($T_{50\%}$) конверсии метана.

Образец	Состав	$S_{уд}$ м^2/г	$m_{кат}$ мг	$R_1\times10^5$, ммоль·м$^{-2}$·мин$^{-1}$	$R_2\times10^4$, ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1}$	$T_{50\%}$, °С
I[a]	Cu:Cr= 1:4	35	384	35	124	362
II[a, b]	Cu:Cr= 1:4	97	321	9	89	395
III	Cu:Mn= 1:1	34	436	26	88	380
IV[a]	Cu:Mn= 1:1	28	400	26	73	380
V[a, b]	Cu:Mn= 2:3	125	277	7	91	386
VI	Cu:Co= 1:1	8	776	95	76	375
VII[a, b]	Co:Cr= 3:2	105	339	25	261	370
VIII	Co:Mn= 2:1	48	362	44	213	350
IX	Mn:Ni:Co =3:2:2	80	244	81	648	310
X	Mn:Cu:Co =3:2:2	60	304	56	335	335

[a] – образцы, синтезированные с добавкой 1% $(NH_4)_2Cr_2O_7$, [b] – образцы, содержащие 50 вес. % γ-Al_2O_3.

Свойства образцов CuO-ZrO_2.

Согласно данным РФА введение оксида меди(II) позволяет стабилизировать тетрагональную (t) модификацию ZrO_2 вплоть до 600-700 °С, причем линии CuO появляются на рентгенограмме при содержании меди в образце не менее 20-25 ат. %. Удельная поверхность образцов CuO-ZrO_2 увеличивается с ростом содержания меди и составляет от 10 до 80 м^2/г. Измерение пористости образцов состава 60 и 80 ат. % Cu показало, что они являются мезопористыми и имеют узкое распределение пор по размерам (7-10 нм).

Образцы состоят из относительно крупных частиц с размерами 10-100 мкм с однородным распределением компонентов. Содержание Cu на поверхности образцов, по данным РСМА, превышает среднее содержание примерно на 17 %, причем, для образцов, содержащих более 25 ат. % Cu это различие увеличивается до 30 %, одновременно на рентгенограммах появляются линии CuO. Можно

предположить, что на поверхности частиц ZrO_2 образуется тонкий слой CuO. Обработка образца 40 ат. % Cu концентрированной HNO_3 приводит к понижению содержания Cu до 25 ат. % и исчезновению линий CuO на рентгенограмме. Таким образом, около 20-25 ат. % Cu входят в образец в форме, отличной от CuO.

На примере образца, содержащего 15 ат. % Cu, показано, что отжиг при 700 °C приводит к переходу t-ZrO_2 в m-ZrO_2 и сегрегации CuO на поверхности образца: удельная поверхность уменьшается от 56.6 до 0.9 $м^2/г$, появляются линии CuO, увеличивается содержание меди на поверхности.

С помощью **методов ЭСДО и ЭПР** выявлены особенности распределения меди в образцах CuO-ZrO_2 в зависимости от их состава и температуры отжига. Показано, что лишь незначительная часть от общего содержания меди находится в виде изолированных ионов Cu^{2+}, имеющих тетрагонально-искаженную октаэдрическую координацию. В спектрах ЭПР в области $g_\perp$ можно выделить спектр обменносвязанных ионов без сверхтонкой структуры, интенсивность которого увеличивается при увеличении температуры отжига образцов. Особенности этого спектра ЭПР свидетельствуют о возможном упорядочении ионов Cu^{2+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера. Основная часть меди в системах CuO-ZrO_2 стабилизируется в виде оксидных ассоциатов (кластеров), не проявляющихся в ЭПР и дающих в ЭСДО полосы переноса заряда (ППЗ) в области 27000-32000 $см^{-1}$. С ростом содержания меди до 20-25 ат. % растут только размеры медноксидных ассоциатов без образования областей CuO. Медноксидные ассоциаты стабилизируются на поверхности или между кристаллитами ZrO_2 в виде межблочных границ с заметным взаимным упорядочением ионов Cu^{2+}. Энергия ППЗ таких оксидных ассоциатов в системе CuO-ZrO_2 слабо меняется при увеличении температуры отжига от 500 до 700 °C. Вместе с тем, в результате частичного восстановления оксидных ассоциатов в спектрах появляются полосы, отвечающие интервалентным переходам Cu^{+2}-Cu^{+1}. Максимальная степень вхождения CuO в ZrO_2 в виде медноксидных ассоциатов равна 20-25 ат. %. Аналогичный способ стабилизации больших концентраций меди в виде оксидных ассоциатов был обнаружен ранее в низкотемпературных катализаторах синтеза метанола CuO-ZnO в работе *Плясовой Л.М. и др.* (Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 464.), в которой подобные системы было предложено называть «аномальными твердыми растворами».

Согласно полученным результатам, **каталитическая активность** образцов CuO-ZrO_2 в реакции глубокого окисления метана возрастает с увеличением содержания Cu до 30 ат. %, затем она практически не изменяется до 90 ат. % и потом падает. При небольшом содержании меди в образце увеличение активности может быть обусловлено увеличением количества медноксидных ассоциатов, которые обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления метана.

Таким образом, проведенное исследование физико-химических свойств и каталитической активности оксидных образцов разной природы, полученных разложением смесей гидратов нитратов с нитратом аммония, подтвердило перспективность данного синтетического подхода как доступного и экспрессного метода получения каталитически активных образцов с высокой степенью гомогенности и развитой поверхностью. Ограничением метода является сложность синтеза оксидных образцов в системах, содержащих нитраты с высокой температурой разложения, например $La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методы синтеза нитратных комплексов, основанные на кристаллизации из сильнополярных сред. Кристаллизация из расплавленных смесей нитратов щелочных металлов (аммония) и гидратов нитратов переходных металлов приводит к образованию ранее неизвестных анионных нитратных комплексов с неорганическими противоионами. С помощью этого метода получено **16** нитратных комплексов, причем **14** соединений синтезировано впервые. Другой ранее неизвестный метод состоит в кристаллизации из азотнокислых растворов в вакуумированном реакторе над фосфорным ангидридом. Изучены возможности и ограничения метода, предложена схема реакций, объясняющая протекающие процессы. С помощью данного подхода синтезировано **33** нитратных комплекса, из них **19** получено впервые. Для синтеза нитратных комплексов циркония(IV) и лантана использовалась также кристаллизация из азотнокислых растворов над серной кислотой.

2. Известный метод синтеза нитратных комплексов, основанный на взаимодействии металла с жидким диоксидом азота, модифицирован путем замены полярного органического растворителя на ионную жидкость. Такая замена открывает принципиально новые возможности синтеза анионных нитратных комплексов с разнообразными противоионами.

3. С использованием как новых синтетических подходов, так и уже известных методов получено **63** нитратных комплексов, из них: **38** синтезировано впервые.; для **50** впервые определено кристаллическое строение, для двух - существенно уточнено. Полученные данные существенно расширяют наши представления о структурной химии нитратных комплексов переходных металлов и позволяют сделать ряд обобщений, касающихся взаимосвязи состава, строения и свойств этих соединений.

4. Особенности стереохимии 950 и 3856 структурно независимых нитратных групп, входящих в состав соответственно неорганических и органических соединений обобщены с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS. Основными типами координации нитратной группы являются концевой бидентатный, монодентатный и ограниченное количество мостиковых типов. Установлено, что ряд катионов металлов проявляет выраженную склонность к определенному способу координации NO_3-группы. Предложены параметры, характеризующие геометрию нитратной группы, и установлена взаимосвязь параметров между собой. Показано, что строение моно- и бидентатных нитратных групп может существенно отличаться от типичного из-за участия концевых атомов кислорода в ионных или водородных связях. Показано, что прочность координационной связи и степень искажения нитратной группы растут по мере увеличения заряда центрального атома и уменьшения его радиуса. Признаком прочной координации NO_3-группы может служить удлинение связи N-O до 1.29-1.31Å.

5. Выявлены основные закономерности в изменении состава и строения нитратометаллатных комплексов в зависимости от природы центрального атома и присутствующих в структуре противоионов. Если атом-комплексообразователь имеет симметричную электронную конфигурацию (d^0,

d^5(hs), d^{10}), то строение образующегося комплекса определяется прежде всего размерами центрального атома и, как правило, соответствует модели Киперта. Так, для Be(II) реализуется КЧ 4 (полиэдр – тетраэдр), для Mn(II) и Fe(III) характерно КЧ 8 (полиэдр – додекаэдр), для V(V) и Mo(VI) достигается КЧ 7, Zr(IV) и Hf(IV) – рекордное КЧ 10 (двушапочная тетрагональная антипризма), для La(III) – КЧ 12 (икосаэдр). В случае In(III) (КЧ 8) реализуется два различных полиэдра – додекаэдр в $(NO_2)[In(NO_3)_4]$ и квадратная антипризма в $Cs_2[In(NO_3)_5]$. Для атомов Cr(III) (d^3) и Ni(II) (d^8) во всех изученных нитратных комплексах реализуются только октаэдрические полиэдры, что соответствует наиболее устойчивому состоянию с точки зрения теории кристаллического поля.

6. Для Co(II) (d^7), Cu(II) (d^9) и Zn(II) (d^{10}) характерна изомерия координационных полиэдров. Так, для Co(II) реализуются КЧ от шести до восьми, причем КЧ 7 для Co(II) ранее практически не встречалось. В большинстве нитратных комплексов Cu(II) и Zn(II) четыре ближайших атома O четырех асимметричных нитратных групп располагаются в вершинах квадрата или тетраэдра соответственно, а остальные атомы O заметно удалены, так, что в целом координация описывается как 4, 4+2, 4+3, 4+4. Кроме того, в ряде комплексов этих катионов реализуются КЧ 5, 6 и 7.

7. Уменьшение размера противоиона в нитратометаллатах часто приводит к изменению состава и (или) строения анионного нитратного комплекса вплоть до увеличения размерности анионной подрешетки. Таким путем были получены первые неорганические НК никеля и кобальта с цепочечным ($Ag[Co(NO_3)_3]$, $K_2[Ni(NO_3)_4]$, $K_2[Ni(NO_3)_4](HNO_3)$) и ленточным ($M_3[Ni_2(NO_3)_7]$, M=Rb, NH_4) строением. Нитратометаллаты нитрозония $NO[M(NO_3)_3]$ (M=Cu, Mn), а также моногидраты $M(NO_3)_2(H_2O)$ (M=Cu, Zn) имеют слоистую структуру, а безводные нитраты β-$Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ и $Mn(NO_3)_2$, $In(NO_3)_3$ – каркасную. Из производных лантана был получен первый слоистый нитратный комплекс $(H_3O)_2[La_3(NO_3)_{11}(H_2O)_2](H_2O)_5$ и нитратолантанат бутилметилимидазолия $(BMIM)_6[La_4(NO_3)_{18}](C_2H_4Cl_2)$, содержащий ранее неизвестный тетраядерный анион $[La_4(NO_3)_{18}]^{6-}$ с тетраэдрическим расположением атомов La.

8. Магнитные измерения на специально полученных монокристаллах и поликристаллических образцах нитратных комплексов Cu(II) и Ni(II) с «протяженной» структурой (всего 7 веществ) показали, что в образцах $Cu(NO_3)_2(H_2O)$, $(NO)[Cu(NO_3)_3]$, $Ni(NO_3)_2$, $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$ наблюдается магнитное упорядочение. Моногидрат нитрата меди обладает антиферромагнитными свойствами и претерпевает спин-флип и спин-флоп переходы. Нитратокупрат нитрозония соответствует модели Нерсесяна-Цвелика (т.н. «флаг конфедераций»). Нитрат никеля является ферромагнетиком, нитратоникелат рубидия претерпевает спин-флоп переход; ленты в его структуре слабо взаимодействуют между собой. В цепочечных структурах $K_2[Ni(NO_3)_4](HNO_3)$, $K_2[Ni(NO_3)_4]$ и $Cu(NO_3)_2{\cdot}2CH_3CN$ не наблюдается взаимодействий дальнего порядка, что связано с геометрическими особенностями цепей.

9. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы для нитрата меди установлены энтальпии димеризации и сублимации

димера по II закону термодинамики. Исследование термического разложения $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ показало, что в условиях пониженного давления и низкой скорости нагревания важную роль играет образование $Cu(NO_3)_2$, который способен переходить в газовую фазу.

10. Показана возможность получения оксидных образцов с однородным распределением компонентов и развитой удельной поверхностью путем разложения растворов нитратов переходных металлов в жидком нитрате аммония. Полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана. Методами ЭПР и ЭСДО показано, что в образцах $CuO\text{-}ZrO_2$ формируются медноокисдные ассоциаты, играющие важную роль в реакции окисления метана.

Основное содержание работы опубликовано в статьях:

1. S.I. Troyanov, I.V. Morozov, K.O. Znamenkov. Synthesis and X-Ray structure of new copper (II) nitrates: $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ and -modification $Cu(NO_3)_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. B.621. S.1261-1265.
2. С.И. Троянов, И.В. Морозов, К.О. Знаменков, Ю.М. Коренев. Синтез и рентгенографическое исследование новых нитратов меди (II) // Ж. неорг. хим. 1996. Т. 41. №9. С.1476-1483.
3. I.V. Morozov, Yu.M. Korenev, S.I. Troyanov. Synthesis and crystal structure of new amminocopper (II) nitrates: $[Cu(NH_3)_2](NO_3)_2$ and $[Cu(NH_3)](NO_3)_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V.622. P.2003-2007.
4. I.V. Morozov, A.A. Fedorova, S.I. Troyanov. Synthesis and crystal structure of alkali metal and ammonium nitratocuprates(II): $M_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$ (M = K, NH_4, Rb) and $Cs_2[Cu(NO_3)_4]$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1998. V.624. P.1543-1547.
5. I. Morozov, E. Kemnitz, S. Troyanov. Synthesis und Crystal Structure of Cesium Nitratometalates(II), $Cs_2[M(NO_3)_4]$ (M=Mn, Co, Ni, Zn) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V.625. P.1664-1669.
6. С.С. Дюкарев, И.В. Морозов, Л.Н. Решетова, О.В. Гузь, И.В. Архангельский, Ф.М. Спиридонов. Аммиакаты нитрата меди (II): $Cu(NH_3)_4NO_3)_2$ и $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$. Термолиз при пониженном давлении // Ж. неорг. хим. 1999. Т.44. №6. С.945-950.
7. С.И. Троянов, Г.А. Тихомиров, К.О. Знаменков, И.В. Морозов. Кристаллическое строение нитратных комплексов бериллия $(NO)_2Be(NO_3)_4$ и $Be_4O(NO_3)_6$ // Ж. неорг. хим. 2000. Т.45. №10. С.1619-1624.
8. G.A. Tikhomirov, K.O. Znamenkov, I.V. Morozov, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. 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 // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V.628. P.269-273.
9. G. Tikhomirov, I. Morozov, K. Znamenkov, E. Kemnitz, S. Troyanov. New Volatile Nitronium Nitratometalates: $NO_2[Fe(NO_3)_4]$ and $NO_2[Zr(NO_3)_5]$. Synthesis and Crystal Structure // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V.628. P.1016-1021.
10. И.В. Морозов, М.В. Марсова, С.И. Троянов. Синтез и строение двух кристаллических модификаций гексагидрата нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ // Ж. неорг. хим. 2002. Т.47. №7. С.1055-1060.

11. А.А. Фёдорова, П.С. Чижов, И.В. Морозов, С.И. Троянов. Синтез и кристаллическое строение новых нитратных комплексов железа (III) и хрома (III) // Ж. неорг. хим. 2002. Т.47. С.2007-2014.

12. I.V. Morozov, K.O. Znamenkov, Yu.M. Korenev, O.A. Shlyakhtin. Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures // Thermochimica Acta. 2003. V.403. P.173-179.

13. И.В. Морозов, А.А. Фёдорова, Т.А. Родионова, С.И. Троянов. Синтез и кристаллическое строение нитратометаллатов аммония $(NH_4)_3[Mn(NO_3)_4]NO_3$, $(NH_4)_2[Zn(NO_3)_4]$ и $(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$ // Ж. неорг. хим. 2003. Т.48. №7. С.1094-1101.

14. К.О. Знаменков, И.В. Морозов, С.И. Троянов. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов меди(II) $NO[Cu(NO_3)_3]$, $Na_2[Cu(NO_3)_4]$ и $Ag_2[Cu(NO_3)_4]$ // Ж. неорг. хим. 2004. Т.49. №2. с.172–179.

15. Д.С. Терещенко, И.В. Морозов, А.И. Болталин, Э. Кемнитц, С.И. Троянов. Трехядерные комплексы Co(II) и Ni(II) с тридентатным атомом фтора, $[M_3(\mu_3\text{-}F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]$: синтез и кристаллическая строение // Ж. неорг. хим. 2004. Т.49. №6. С.919-927.

16. I.V. Morozov, A.A. Fedorova, A.V. Knotko, O.R. Valedinskaja, E. Kemnitz. Mixed 3d-metal oxides prepared using molten ammonium nitrate // Mendeleev Commun. 2004. №4. P.138-139.

17. И.В. Морозов, А.А. Федорова, Д.В. Паламарчук, С.И. Троянов. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов Zr(IV) // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. №1. С.92-97.

18. Н.Т. Васенин, А.А. Федорова, В.Ф. Ануфриенко, Т.В. Ларина, Е.А. Паукштис, И.В. Морозов, З.Р. Исмагилов. Особенности электронного и структурного состояния меди в катализаторах $CuO\text{-}ZrO_2$, синтезированных в расплаве нитрата аммония // Ж. физ. хим. 2005. Т.79. №8. С.1417-1423.

19. А.А. Федорова, А.С. Ванецев, И.В. Морозов, Ю.Д. Третьяков. Синтез катализаторов полного окисления метана разложением смесей нитратов в жидком NH_4NO_3 при микроволновом воздействии // Хим. технология. 2005. №12. С.18.

20. Р.А. Любушкин, И.В. Морозов, А.А. Федорова, М.Н. Петров, Т.Н. Бурдейная, В.Ф. Третьяков. Физико-химические свойства и каталитическая активность в окислении CO Mn-содержащих оксидов со структурой шпинели, полученных с использованием нитрата аммонии // Кинетика и катализ. 2006. Т.47. №1. С.40-44.

21. И.В. Морозов, В.Н. Сережкин, С.И. Троянов. Способы координации и особенности стереохимии анионов NO_3- в неорганических нитратах // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С.429-440.

22. И.В. Морозов, А.А. Федорова, Д.В. Альбов, Н.Р. Кузнецова, И.А. Романов, В.Б. Рыбаков, С.И. Троянов. Синтез и кристаллическое строение нитратокобальтатов $Na_2[Co(NO_3)_4]$, $K_2[Co(NO_3)_4]$, $Ag[Co(NO_3)_4]$ и нитратоникелата калия $K_2[Ni(NO_3)_4]$ // Кристаллография. 2008. Т.53. №2. С.264-272.

23. О.С. Волкова, И.В. Морозов, Е.А. Лапшева, В.В. Шутов, А.Н. Васильев, Р. Клингелер, Б. Бюшнер. Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ // Ж. эксп. и теор. физ. 2009. Т.89. С.98-103.

24. И.В. Морозов, В.Н. Сережкин, С.И. Троянов. Способы координации и особенности стереохимии анионов NO_3^- в органических и металлоорганических нитратах // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. №12. С.1430.

25. И.В. Морозов, Е.В. Карпова, Д.В. Паламарчук, С.И. Троянов. Оксонитраты $VO(NO_3)_3$, $MoO_2(NO_3)_2$ и нитратометаллаты нитрония и нитрозония как нитрующие агенты // Ж. неорг. хим. 2009. Т.54. №12. С.1985.
26. И.В. Морозов, Д.В. Паламарчук, В.Ф. Козловский, С.И. Троянов. Оксонитратные комплексы $Cs[VO_2(NO_3)_2]$, $Cs[MoO_2(NO_3)_3]$ и $MoO_2(NO_3)_2$: синтез и кристаллическое строение // Кристаллография. 2010. Т.55. №2. С.256-263.

Патент по теме работы

И.В. Морозов, А.А. Федорова, А.И. Болталин, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная «Способ получения оксидных катализаторов с использованием микроволнового излучения (варианты)». Патент на изобретение RU 2301705 C1, 2006. // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Москва: ФИПС. 27.06.2007. Бюллетень № 18.

Автор диссертационной работы выражает искреннюю признательность **д.х.н., проф. С.И. Троянову** за сотрудничество в проведении рентгеноструктурного эксперимента, ***д.х.н. проф. В.Н. Сережкину*** за сотрудничество в изучении кристаллохимического поведения нитратных групп с помощью пакета программ TOPOS, д.ф.-м.н. проф. **А.Н. Васильеву,** к.ф.-м.н. с.н.с. **О.С. Волковой** и аспиранту **В.В. Шутову** за проведение измерений магнитной восприимчивости и других физических свойств нитратов меди(II) и никеля(II).

Подписано в печать: 18.10.2010

Заказ № 4312 Тираж - 130 экз.
Печать трафаретная.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru