

УДК 541.49+548.736+537.622

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) С НОВЫМ ДИТОПНЫМ ЛИГАНДОМ – 5-(2-(1H-ТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ)ФЕНИЛ)-1H-ТЕТРАЗОЛОМ

© 2023 г. Л. Г. Лавренова^{1, *}, Е. Ю. Григорьев², В. Ю. Комаров¹, Л. А. Глинская¹, А. Н. Лавров^{1, 3}, Ю. В. Григорьев²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Разработана методика синтеза нового дитопного лиганда, сочетающего в своей структуре 1- и 5-замещенные тетразолильные циклы, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (HL). На его основе получены координационные соединения галогенидов Co(II) и Cu(II) состава [Co(HL)₂Cl₂], [Cu(HL)₂Cl₂], [Cu(HL)₂Br₂], [CuL₂(H₂O)]_n. Комплексы изучены методами элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения) и ИК-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Методом РСА определена кристаллическая структура молекулярного координационного полимера [CuL₂(H₂O)]_n (CCDC № 2127210). Изучение температурных и полевых зависимостей намагниченности показало, что в синтезированных комплексах Cu(II) магнитные свойства определяются обменными взаимодействиями в одномерных цепочках ионов меди ($S = 1/2$), причем в комплексе [Cu(HL)₂Br₂] параметры смещены в сторону усиления антиферромагнитного взаимодействия по сравнению с его аналогом, содержащим хлорид-ион.

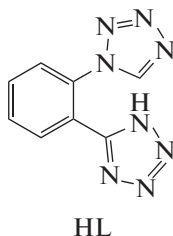
Ключевые слова: синтез, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразол, комплексы кобальта(II) и меди(II), РСА, РФА, спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, магнитная активность

DOI: 10.31857/S0132344X2260028X, **EDN:** BNQVZK

Последние десятилетия отмечены возросшим количеством научных статей, посвященных синтезу, исследованию строения, свойств и перспектив использования комплексных соединений производных тетразола, чему способствуют синтетическая доступность последних, а также развитие современных высокоточных физико-химических и вычислительных методов исследования. Производные тетразола благодаря наличию в тетразольном цикле четырех координационно активных атомов азота позволяют получать широкий круг комплексов металлов, обладающих рядом специфических свойств. Такие комплексы представляют интерес в качестве энергетических материалов [1], хемосенсоров [2, 3], сорбентов газов [4], катализаторов [5], элементов для нелинейной оптики [6], светоизлучающих [7–9] и диэлектрических устройств [10]. В настоящее время установлено и описано строение свыше 1500 кристаллических структур соединений этого ряда, включенных в

Кембриджский банк структурных данных. Отдельные аспекты координационной химии тетразолов рассмотрены в обзорах [11–16]. Наиболее изученной является координационная химия 1- и 5-замещенных тетразолов с солями 3d-металлов. Однако сведения о комплексных соединениях производных тетразола, имеющих в своей структуре одновременно как 1-, так и 5-замещенные тетразолильные фрагменты, в литературе отсутствуют.

В продолжение наших исследований в области синтетической и координационной химии производных тетразола [17–22] в рамках настоящей работы синтезирован первый представитель дитопных тетразолсодержащих лигандов, сочетающий в своей структуре 1- и 5-замещенные тетразолильные циклы – 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразол (HL) – и на его основе синтезированы комплексы кобальта(II) и меди(II).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтетических целей использовали коммерчески доступные растворители и реагенты без дополнительной очистки.

Синтез 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (HL). 1. К перемешиваемой смеси 0.12 моль (7.8 г) NaN_3 и 0.12 моль (16.5 г) $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ в 100 мл толуола при комнатной температуре добавляли 0.1 моль (11.8 г) 2-аминобензонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 30 ч. По окончании процесса реакционную смесь упаривали в вакууме, остаток растворяли в 100 мл H_2O , добавляли 0.15 моль (6 г) NaOH и полученный раствор упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 150 мл H_2O , отфильтровывали и фильтрат подкисляли HCl до $\text{pH} \sim 5-6$. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили при комнатной температуре в вакууме. Получили 16.2 г 2-(1H-тетразол-5-ил)анилина в виде желтого аморфного порошка с $T_{\text{пл}} \sim 125^\circ\text{C}$. После перекристаллизации из воды выход HL в виде желтых игольчатых кристаллов составил 14.5 г (90%) с $T_{\text{пл}} = 143-145^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 3.36 с. (2H, NH_2), 6.66–7.72 м. (4H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 104.5, 115.5, 116.3, 127.9, 131.8, 147.4, 154.8 (Tz). ИК (ν , cm^{-1}): 3403 с, 3123 с, 3060 с, 3032 с, 2992 с, 2912 с, 2854 с, 2790 с, 2767 с, 2655 с, 2567 с, 2509 с, 1959 с, 1928 с, 1844 с, 1809 с, 1648 с, 1608 с, 1555 с, 1492 с, 1464 с, 1411 с, 1370 с, 1328 с, 1300 с, 1252 с, 1152 с, 1105 с, 1088 с, 1064 с, 1041 с, 991 с, 953 с, 925 с, 864 с, 839 с, 780 с, 749 с, 697 с, 665 с, 571 с, 494 с, 469 с.

Найдено, %: C 52.1; H 4.3; N 43.1.

Для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5$ ($M = 161.2$)

вычислено, %: C 52.2; H 4.4; N 43.5.

2. Смесь 0.02 моль (3.22 г) 2-(1H-тетразол-5-ил)анилина, 0.06 моль (9.66 г) триэтилортоформата и 0.022 моль (1.43 г) NaN_3 в 0.18 моль (10.8 г) ледяной уксусной кислоты перемешивали при 100°C в течение 3 ч. По окончании процесса реакционную смесь выливали при перемешивании в

150 мл H_2O , добавляли 5 мл концентрированной HCl и отфильтровывали образовавшийся осадок. Продукт промывали на фильтре водой и сушили при 70°C в вакууме. Выход HL в виде бесцветного аморфного порошка 3.3 г (77.1%) с $T_{\text{пл}} = 162-165^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 7.86–8.15 м. (4H, Ph), 9.79 с. (1H, CH_{Tz}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 128.1, 130.3, 131.5, 131.6, 131.9, 145.0, 149.6. (ν , cm^{-1}): 3435 с, 3364 с, 3300 с, 3257 с, 3108 с, 3079 с, 1980 с, 1943 с, 1798 с, 1750 с, 1696 с, 1673 с, 1615 с, 1573 с, 1502 с, 1473 с, 1428 с, 1402 с, 1376 с, 1309 с, 1279 с, 1244 с, 1208 с, 1173 с, 1156 с, 1121 с, 1083 с, 1044 с, 1026 с, 977 с, 901 с, 789 с, 751 с, 713 с, 672 с, 645 с, 585 с, 533 с, 473 с, 446 с.

Найдено, %: C 44.5; H 2.8; N 52.0.

Для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8$ ($M = 214.2$)

вычислено, %: C 44.9; H 2.8; N 52.3.

Синтез $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (I). Навески 0.5 ммоль (0.12 г) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 ммоль (0.21 г) HL растворяли отдельно при нагревании в 6 мл этанола, полученные растворы смешивали. Мелкокристаллический осадок комплекса зеленого цвета выпадал после удаления избытка растворителя и охлаждения раствора в кристаллизаторе со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.28 г (57%).

Найдено, %: C 34.2; H 2.4; N 39.1.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Co}$

вычислено, %: C 34.4; H 2.2; N 40.1.

Синтез $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (II). Навески 0.5 ммоль (0.09 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1.5 ммоль (0.32 г) HL растворяли при нагревании в 15 мл этанола и смешивали полученные растворы. Образовавшийся голубой раствор упаривали до 1/3 первоначального объема и охлаждали в кристаллизаторе со льдом до выпадения голубого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.26 г (92%).

Найдено, %: C 34.2; H 2.5; N 39.4.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Cu}$

вычислено, %: C 34.1; H 2.2; N 39.8.

Синтез $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ (III). Навески 0.5 ммоль (0.11 г) CuBr_2 и 1 ммоль (0.21 г) HL растворяли при нагревании в 6 мл этанола и затем смешивали полу-

ченные растворы. Коричневый осадок комплекса выпадал после удаления избытка растворителя и охлаждения раствора в кристаллизаторе со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.17 г (52%).

Найдено, %: C 29.7; H 1.7; N 33.9.
Для $C_{16}H_{12}N_{16}Br_2Cu$
вычислено, %: C 29.5; H 1.9; N 34.4.

Синтез $[CuL_2(H_2O)]_n$ (IV). Монокристаллы комплекса $[CuL_2(H_2O)]_n$, пригодные для PCA, получали в H-образной трубке при взаимодействии этанольных растворов $CuCl_2$ и HL в стехиометрическом соотношении.

Элементный анализ выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EUROEA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллических образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, КМОП-детектор Mythen2 R 1K) при комнатной температуре. Образцы растирали в гептане и наносили на полированную сторону стеклянной кюветы, либо без растирания набивали в углубление низкофоновой монокристаллической Si кюветы. Съемку проводили в режиме высокой точности в диапазоне углов 5° – 60° с шагом интегрирования 0.014° и полным временем накопления не менее 20 с/точку. Полученные дифрактограммы показывают отсутствие в образцах фазы L и наблюдаемых примесей фаз с отличным содержанием L.

PCA выполнен по стандартной методике на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_α $I\mu S3.0$ с фокусировкой многослойными зеркалами Монтея Incoates HELIOS, двухкоординатный КМОП-детектор PHOTON III, азотный термостат 150 K). Интегрирование и учет поглощения по интенсивностям эквивалентных отражений проведено с использованием пакета программ APEX3 [23]. Структура IV расшифрована с помощью программы SHELXT [24] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов в SHELXL [25] с использованием графической оболочки OLEX2 [26]. Атомы водорода лиганда локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены по модели “наездника” в изотропном приближении с фиксированными значениями $U_{изо}(H)$ равными $1.5U_{экв}(O)$ и $1.2U_{экв}(C)$ соответственно. Корректность позиций атомов водорода молекул воды подтверждается их расположением вблизи линий водо-

родных связей. Основные кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы для $[CuL_2(H_2O)]_n$ – в табл. 2.

Координаты атомов и величины тепловых параметров комплекса $[CuL_2(H_2O)]_n$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2127210; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 при рабочих частотах 500 МГц (1H) и 150 МГц (^{13}C), в качестве растворителя использовали $(CD_3)_2SO_4$.

ИК-спектры поглощения в области частот 4000 – 400 см^{-1} снимали на спектрометре IR Thermo Avatar 330 фирмы Nicolet для лиганда и на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области 4000 – 100 см^{-1} для комплексов. Образцы комплексов готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и полиэтилене. Спектры диффузного отражения Кубелки–Мунка регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 1.77 – 300 K и магнитных полей $H = 0$ – 10 кЭ . Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ из измеренных значений полной молярной восприимчивости $\chi = M/H$ (M – намагниченность) вычитали вклады ларморовского диамагнетизма (χ_d) и ферромагнетизма микропримесей (χ_F): $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_F(T, H)$. Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля, а для определения ферромагнитного вклада χ_F проводили измерения полевых зависимостей $M(H)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что удобным способом получения C-замещенных тетразолов является реакция 3 + 2-циклоприсоединения азид-иона к алкил- или арилцианидам [27], а N(1)-замещенные тетразолы с хорошим выходом могут быть получены реакцией гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [28, 29]. Эти подходы были реализованы нами для синтеза 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (HL) (схема 1).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{OCu}$
M	507.96
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$Pna2_1$
$a, \text{\AA}$	9.4669(4)
$b, \text{\AA}$	9.3012(3)
$c, \text{\AA}$	22.8230(9)
$V, \text{\AA}^3$	2009.65(13)
$Z; \rho(\text{выч.}), \text{мг/см}^3$	4; 1.679
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.138
Размеры кристалла, мм	$0.1 \times 0.03 \times 0.03$
Область сканирования по θ , град	4.73–52.74
Число измеренных отражений	19360
Число независимых отражений	4099
R_{int}	0.075
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3375
Число уточняемых параметров	308
GOOF по F^2	1.029
R -фактор, $I > 2\sigma(I)$	
R_1	0.0421
wR_2	0.0828
R -фактор (по всем I_{hkl})	
R_1	0.0580
wR_2	0.0904
Остаточная электронная плотность (max/min) $e/\text{\AA}^3$	0.40/–0.40
Абсолютный структурный параметр	–0.004(12)

Таблица 2. Основные межатомные расстояния ($\text{\AA}$) и валентные углы (град) в структуре комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ *

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Cu(1)–O(1)	1.988(5)	N(17)–N(16)	1.311(6)
Cu(1)–N(26)	1.962(5)	N(15)–C(18)	1.345(7)
Cu(1)–N(16)	1.975(5)	N(15)–N(16)	1.336(7)
Cu(1)–N(18) ¹	2.065(5)	N(26)–N(27)	1.325(7)
Cu(1)–N(22) ²	2.157(5)	N(27)–N(28)	1.355(7)
N(18)–N(17)	1.337(6)	N(28)–C(28)	1.331(8)
N(18)–C(18)	1.327(7)	N(25)–C(28)	1.339(7)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Cu(1)N(18) ¹	131.4(2)	N(26)Cu(1)N(16)	177.2(2)
N(26)Cu(1)N(18) ¹	89.8(2)	N(22) ² Cu(1)N(18) ¹	102.7(2)
N(26)Cu(1)O(1)	89.5(2)	N(22) ² Cu(1)O(1)	125.9(2)
N(16)Cu(1)N(18) ¹	92.8(2)	N(22) ² Cu(1)N(26)	91.2(2)
N(16)Cu(1)O(1)	89.3(2)	N(22) ² Cu(1)N(16)	87.5(2)

* Коды симметрии: ¹ $1/2 + x, 1/2 - y, z$; ² $-1/2 + x, 1/2 - y, z$.

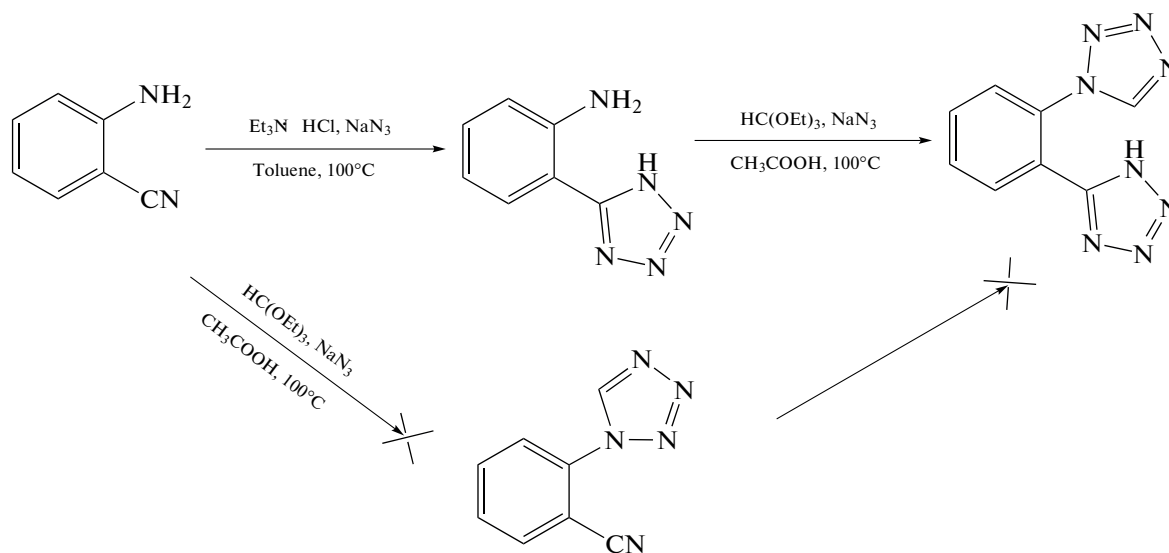


Схема 1.

Получить лиганд HL путем первоначального проведения реакции гетероциклизации аминогруппы 2-аминобензонитрила с образованием промежуточного 2-(1H-тетразол-1-ил)бензонитрила не удалось, поскольку в результате проведения этой реакции образуется трудноразделимая смесь тетразолсодержащих продуктов, выделить из которой в индивидуальном состоянии 2-(1H-тетразол-1-ил)бензонитрил со сколь-либо приемлемым выходом не представляется возможным.

Комплексы I–III выделяли из водно-этанольных растворов при различных соотношениях металла и лиганда. Соотношения были подобраны экспериментально для получения фазы определенного состава. Данные РФА показали, что полученные комплексы I–III кристаллические, однако среди них нет изоструктурных. В процессе кристаллизации комплекса II при комнатной температуре лиганд HL теряет ион водорода, в результате чего образуются кристаллы комплекса IV, пригодные для РСА. Все синтезированные фазы устойчивы на воздухе в течение длительного времени.

Кристаллическая структура $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (IV) составлена из одномерных цепочек молекулярного координационного полимера (рис. 1). Два соседних иона меди(II) соединены двумя бидентатно-мостиковыми лигандами L, которые выполняют различные лигандные функции. Один из лигандов координируется атомами азота разных тетразольных циклов (структурная нумерация атомов: N(16), N(18A)), а второй – атомами азота тетразольного цикла, связанного с фенильным фрагментом атомом C (структурная нумерация атомов: N(22), N(26A) соответственно). Дополнительно к каждому иону меди(II) координируется атом кислорода молекулы воды. Координаци-

онный полиэдр иона меди(II) – тригональная бипирамида $\{\text{CuN}_4\text{O}\}$ с атомами N(18A), N(22B), O(1) и N(18C), N(22), O(1A) (длины связей 2.065(5), 2.157(5) и 1.988(4) Å) в экваториальной плоскости (отклонение иона Cu(1) от экваториальной плоскости 0.004 Å) и атомами N(16) и N(26) (длины связей 1.975(5) и 1.962(5) Å) в апикальных позициях. Углы связей Cu(1)–N(16) и Cu(1)–N(26) с экваториальной плоскостью составляют $\sim 90^\circ$.

На рис. 2 представлены полимерные цепочки, тянущиеся вдоль оси *a*. На элементарную ячейку приходится две такие цепочки. В направлении [001] цепочки имеют зигзагообразный характер (рис. 3). Расстояние между двумя ближайшими ионами Cu(II) в цепочке равно 5.686(1) Å, угол Cu(1)Cu(1')Cu(1'') равен 112.8° . Интересно отметить, что каждая координированная молекула воды образует как межцепочечную H-связь с атомом N(28) (O(1)...N(28) 2.686(1) Å, угол O(1)H(1B)N(28) 166.5° , так и внутрицепочечную H-связь с атомом N(12) некоординированного тетразольного кольца ((O(1)...N(12) 2.742(1) Å, O(1)H(1A)N(12) 133.8°) (рис. 3). Циклы L развернуты друг к другу почти под $\sim 90^\circ$ (88.7°). Угол N(16)Cu(1)N(18) равен 92.8° .

В табл. 3 приведены основные полосы поглощения и соответствующие им колебательные частоты лиганда HL и комплексов I–III. В области 3400–3100 cm^{-1} спектров наблюдаются полосы, характерные колебаниям $\nu(\text{NH})$, а в диапазоне 3100–2800 cm^{-1} – колебаниям $\nu(\text{CH})$. В интервале 1630–1400 cm^{-1} присутствуют полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям колец тетразола и фенила. При комплексообразовании в диапазоне колебаний кольца в спектрах наблюдается изменение числа и положения полос,

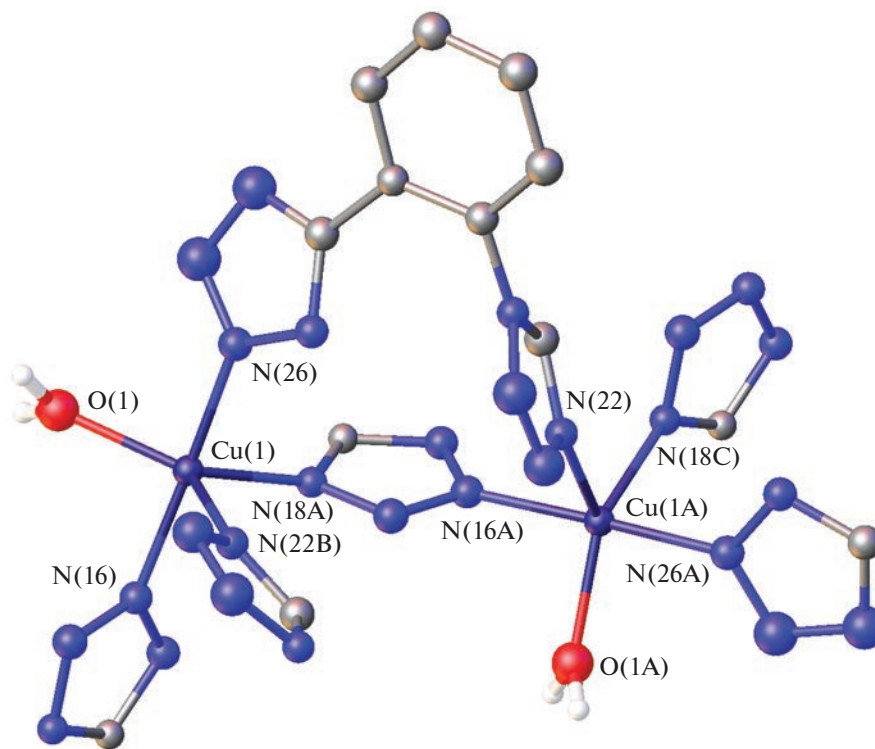


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$. Атомы водорода и часть тетразольных и фенильных циклов опущены для ясности.

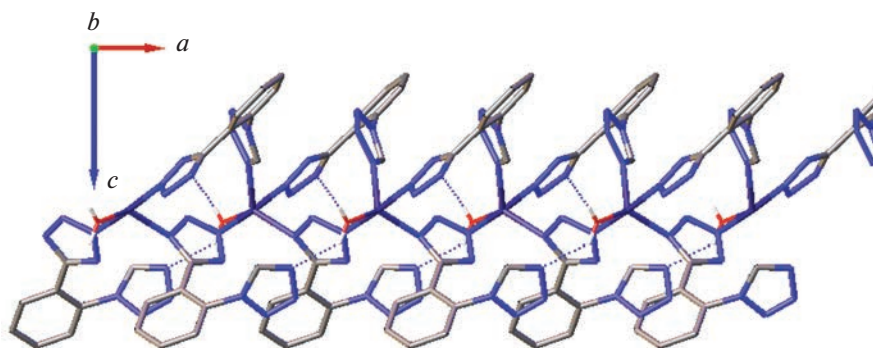


Рис. 2. Полимерные цепочки молекул комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в кристаллической структуре в проекции на плоскость (010).

что свидетельствует о координации атомов азота циклов тетразола к ионам металла. В низкочастотной области спектров проявляются полосы валентных колебаний $\nu(\text{M}-\text{N})$ и $\nu(\text{M}-\text{Hal})$ (табл. 3). Это указывает на координацию лигандов к ионам металла атомами азота тетразольного кольца и галогенид-ионов.

Спектр диффузного отражения комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ содержит три полосы $d-d$ -переходов: полоса 20000 см^{-1} (ν_3), расщепленная полоса $16807, 15873, 15152\text{ см}^{-1}$ (ν_2) и 7692 см^{-1} (ν_1). Число и положение полос $d-d$ -переходов в комплек-

се $\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$ свидетельствует о том, что соединение имеет октаэдрическое строение координационного полиэдра. Из условия $\nu_1 = 8.8\text{ Dq}$ рассчитан параметр расщепления 10 Dq для данного комплекса, который равен 8740 см^{-1} . Полученное значение параметра расщепления свидетельствует о координации к иону $\text{Co}(\text{II})$, наряду с атомами азота лигандов, хлорид-ионов. Спектры диффузного отражения комплексов меди(II) содержат одну широкую полосу, отнесение которой затруднительно.

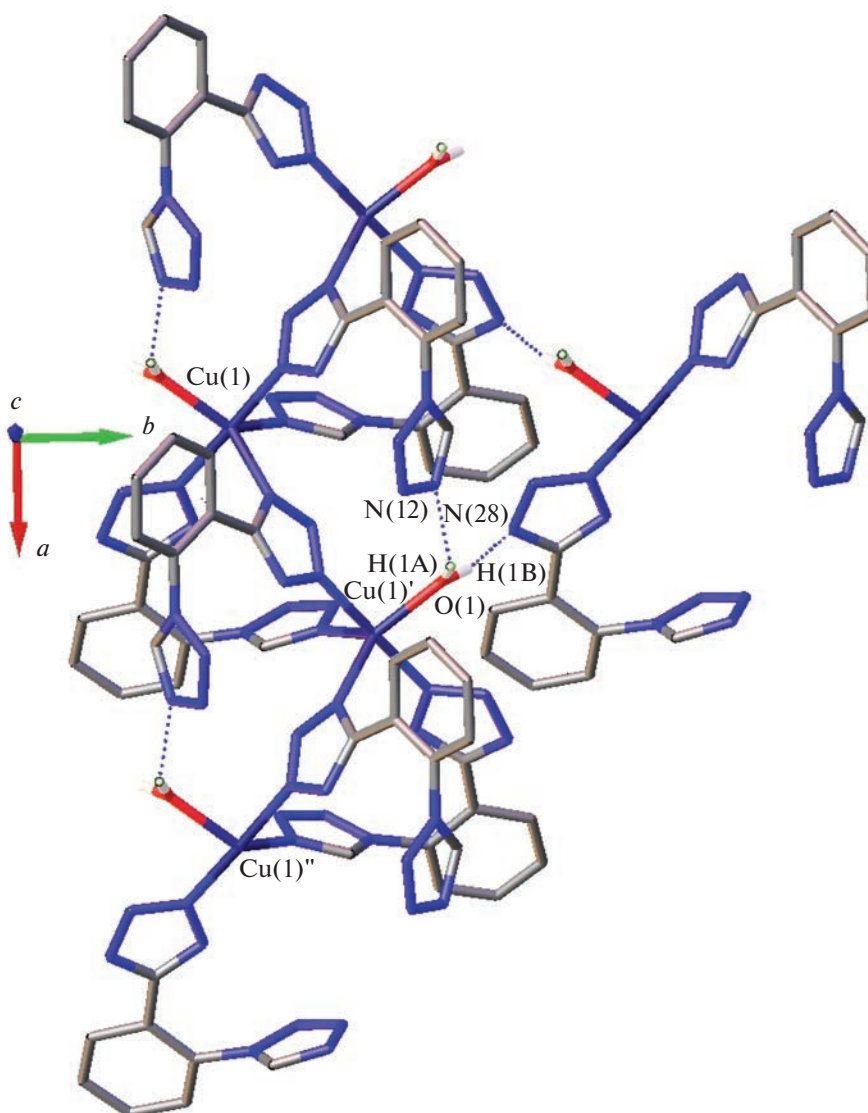


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в проекции вдоль направления $[001]$.

Измеренная магнитная восприимчивость комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ демонстрирует плавный парамагнитный рост при охлаждении во всем интервале температур от 300 до 1.77 К (рис. 4а). Формально, температурная зависимости $\chi_p(T)$ в интервале 50–300 К может быть описана формулой Кюри–Вейсса $\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B(T - \theta)$, где N_A и k_B – число Авогадро и постоянная Больцмана, со значениями эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} \approx 5.61 \mu_B$ и константы Вейсса $\theta \approx -19$ К (рис. 4б). Однако отсутствие каких-либо следов антиферромагнитного (АФМ) упорядочения вплоть до $T = 1.77$ К говорит о том, что полученное при такой формальной обработке большое отрицательное значение θ в основном не связано с обменными взаимодействиями, а вызвано тем-

пературной зависимостью $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Представленная на рис. 4б температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанная для комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$), типична для комплексных соединений $\text{Co}(\text{II})$ ($S = 3/2$), $\mu_{\text{эфф}}$ которых снижается при понижении температуры в результате расщепления уровней мультиплета в нулевом поле, а g -фактор ($g \approx \mu_{\text{эфф}}/1.94$) существенно превышает 2 [30]. Безусловно, уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при низких температурах может быть вызвано также АФМ обменными взаимодействиями между ионами Co^{2+} , но сложно достоверно определить величину этого вклада, существенно более слабого, чем расщепление уровней в нулевом поле.

Таблица 3. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах HL и комплексов I–III

HL	$[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$	Отнесение
3264 ш	3406 ш	3204 3147	3459 ш 3135	$\nu(\text{NH})$
3107 3078	3135 3075	3095 3076	3010 2990	$\nu(\text{CH})$
1617 1576 1559 1506	1612 1558 1507	1611 1554 1505	1613 1583 1529 1490	$R_{\text{кольца}}$
	253	250 230	281 247	$\nu(\text{M}-\text{N})$
	325	294	216	$\nu(\text{M}-\text{Hal})$

Магнитное поведение комплексов $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ оказалось нетривиальным. Магнитная восприимчивость комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ имеет парамагнитный характер (рис. 5а) и в высокотемпературной области 30–300 К может быть формально описана зависимостью Кюри–Вейсса со значениями $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.87 \mu_{\text{B}}$ и $\theta \approx -5.8 \text{ К}$ (рис. 5б). Величина эффективного момента соответствует ожидаемым значениям для ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), превышая чисто спиновое значение $1.73 \mu_{\text{B}}$ благодаря вкладу орбитальных моментов ($g \approx 2.16$). Полученное значение θ указывает на наличие суще-

ственных АФМ обменных взаимодействий. Более подходящее описание для цепочечной кристаллической структуры комплексов можно получить с использованием зависимости Бонне–Фишера [31], предложенной для АФМ цепочек ионов с $S = 1/2$, взаимодействие которых выражается гамильтонианом $H = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$. Данные $\chi_p(T)$ в высокотемпературной области 30–300 К действительно прекрасно описываются зависимостью Бонне–Фишера с параметрами $J/k_{\text{B}} \approx 9 \text{ К}$, $g \approx 2.16$ (оранжевая пунктирная линия на рис. 5а, 5б). Однако при низких температурах не наблюдается ни

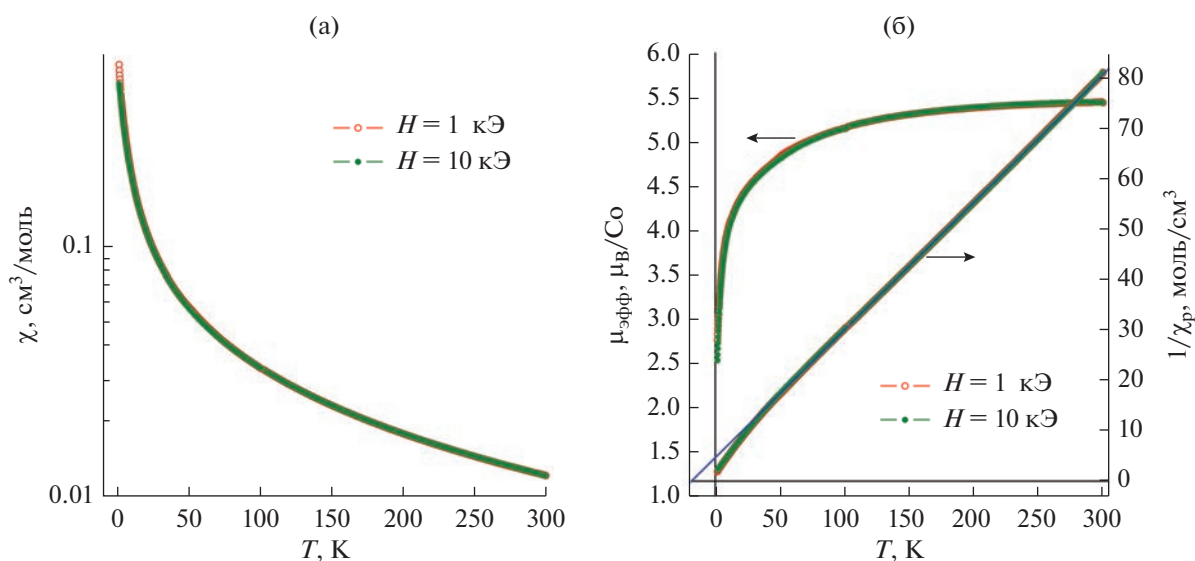


Рис. 4. Магнитные свойства комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$: (а) – температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , измеренные в магнитном поле $H = 1$ и 10 кЭ ; (б) – парамагнитная часть восприимчивости в координатах $1/\chi_p$ от температуры и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; сплошная линия показывает результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри–Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 5.61 \mu_{\text{B}}$, $\theta = -19 \text{ К}$).

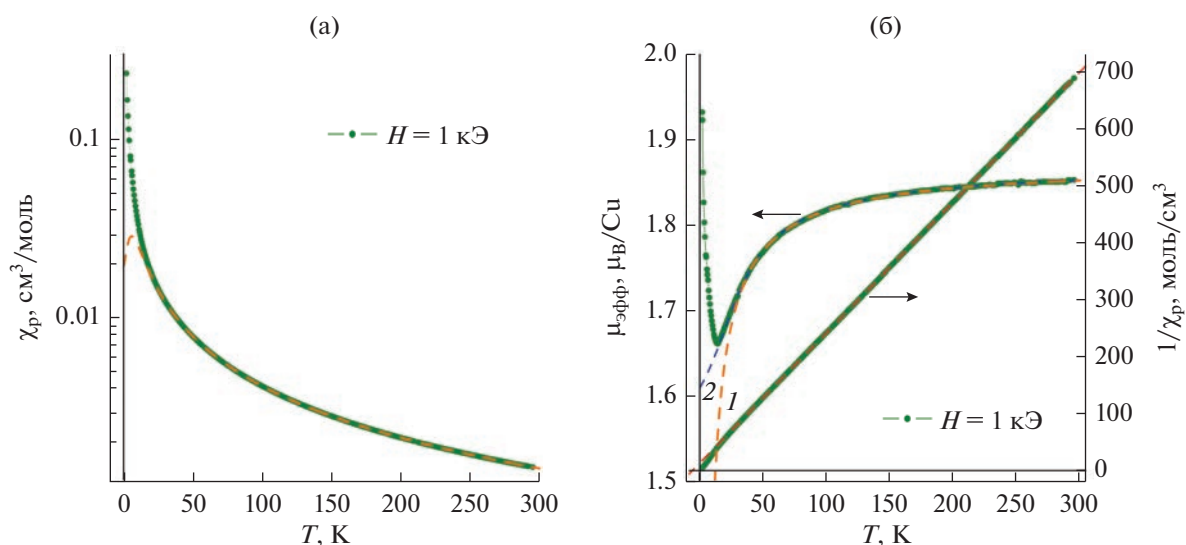


Рис. 5. Магнитные свойства комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: (а) – температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_p , измеренная в магнитном поле $H = 1$ кЭ (для сравнения штриховой линией показана зависимость Бонне–Фишера [31] для цепочек антиферромагнитно связанных магнитных моментов $S = 1/2$ ($J/k_B = 9$ К, $g = 2.16$)); (б) – температурная зависимость $1/\chi_p$ (красной штриховой линией показан результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри–Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 1.87 \mu_B$, $\theta = -5.8$ К) и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; оранжевая (1) и синяя (2) штриховые линии – варианты описания $\mu_{\text{эфф}}$ на основе АФМ цепочек, см. текст).

АФМ перехода, ожидаемого для трехмерной сетки обменных взаимодействий, ни плавного максимума в зависимости $\chi_p(T)$, ожидаемого для АФМ цепочек, а магнитная восприимчивость, наоборот, демонстрирует быстрый рост вплоть до минимальной достижимой температуры 1.77 К (рис. 5а). Температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в приближении $\theta = 0$ (рис. 5б) показывает ярко выраженный перегиб при ~ 14 К, где падение $\mu_{\text{эфф}}$ сменяется быстрым ростом.

При наличии конкурирующих взаимодействий, смена видимого в магнитных свойствах знака взаимодействия с ферромагнитного (ФМ) при высоких температурах на АФМ при низких является весьма частым явлением: более сильное ФМ взаимодействие в магнитных подрешетках и слабое АФМ взаимодействие между подрешетками завершается установлением АФМ-порядка. Обратное возможно лишь в виде слабого ферромагнетизма при нескомпенсированности или неколлинеарности АФМ-подрешеток. Чтобы проверить, не является ли низкотемпературный рост эффективного момента проявлением слабого ферромагнетизма, можно проанализировать полевую зависимость намагниченности, которая описывается выражением, где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна. Анализ экспериментальных данных $M(H)$ показывает (рис. 6), что намагниченность при $H = 10$ кЭ достигает $0.36 \mu_B$ на ион меди, а функциональная зависимость ближе всего к поведению магнитных моментов $S = 2$. Это означает, что в намагничива-

нии при низкой температуре участвуют не антиферромагнитно взаимодействующие моменты, а наоборот, ферромагнитно упорядоченные кластеры, включающие в среднем четыре иона Cu^{2+} . Экстраполяция кривой $M(H)$ в область высоких полей дает намагниченность насыщения $M \sim 0.7 \mu_B/\text{Cu}$. Это, с учетом квантовых флуктуаций, означает, что не менее $\sim 75\%$ ионов меди задействованы в ФМ-корреляциях. Данная оценка исключает интерпретации на основе неколлинеарных АФМ и ферромагнитных типов магнитного упорядочения, общим свойством которых являются малые величины намагниченности.

Приведенное на рис. 5б немонотонное поведение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ может быть объяснено двумя способами. Во-первых, при понижении температуры может происходить изменение величины обменных взаимодействий в цепочках из-за изменения углов связи, в результате чего АФМ-взаимодействие между ионами Cu^{2+} с $J/k_B \approx 9$ К при высоких температурах плавно переходит в ФМ-взаимодействие с $J/k_B \approx -0.8$ К при низких температурах. Во-вторых, АФМ- и ФМ-полимерные цепочки могут сосуществовать в структуре образца при всех температурах. Высокотемпературное поведение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ можно прекрасно описать уменьшенным (вплоть до $\sim 25\text{--}26\%$) количеством АФМ-цепочек, одновременно увеличив обменное взаимодействие в них до $J/k_B \approx 45$ К (синяя пунктирная линия на рис. 5б). Такое количество АФМ-цепочек не противоречит данным о наличии $\sim 75\%$ ФМ-цепочек при $T = 2$ К.

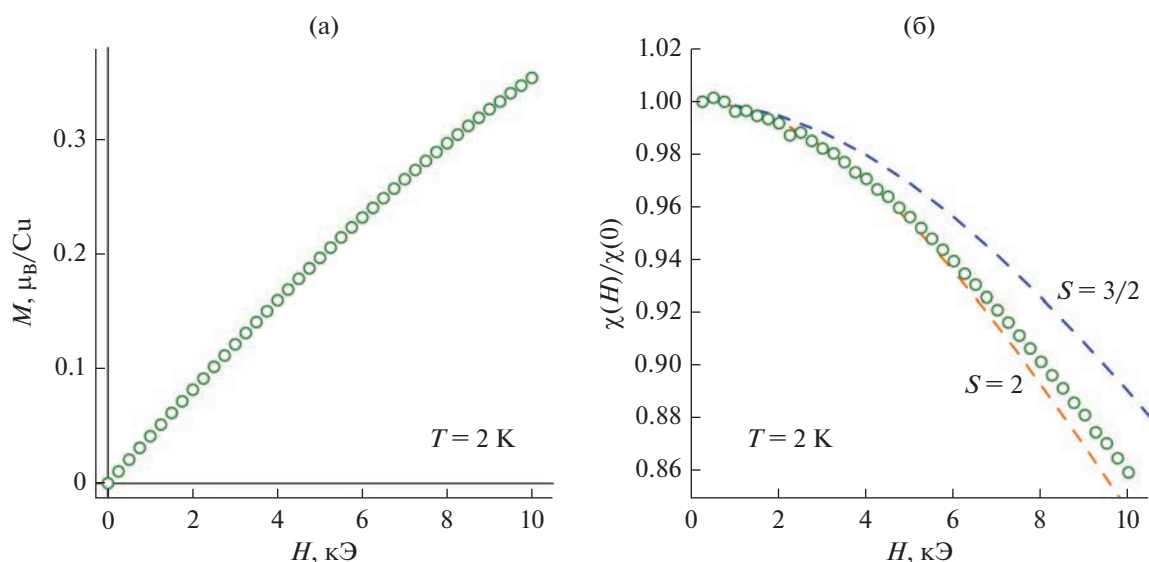


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности M (а) и магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ (б) для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. На рис. (а) штриховыми линиями показаны теоретические зависимости на основе функции Бриллюэна для магнитных моментов $S = 3/2$ и $S = 2$.

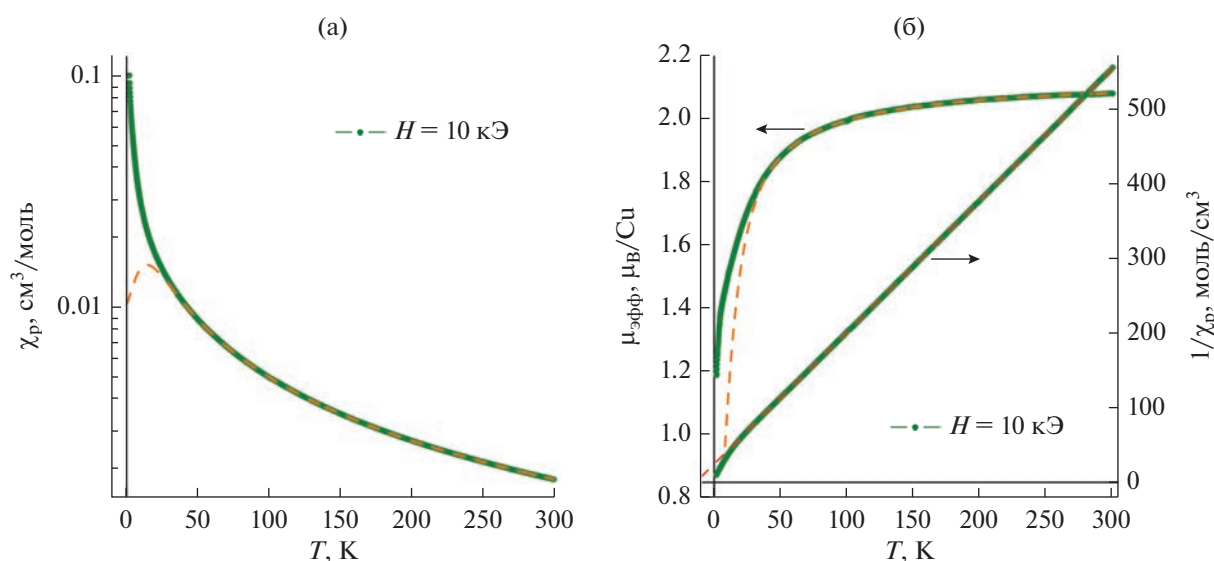


Рис. 7. Магнитные свойства комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$: (а) — температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_p , измеренная в магнитном поле $H = 10$ кЭ (штриховой линией показана зависимость Бонне—Фишера для АФМ цепочек при $J/k_B = 22$ К, $g = 2.46$); (б) — парамагнитная часть восприимчивости в координатах $1/\chi_p$ от температуры и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; красной штриховой линией показан результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри—Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 2.13 \mu_B$, $\theta = -14.5$ К и оранжевая штриховая линия — описание на основе АФМ цепочек, см. текст).

Наблюдаемые особенности магнитного поведения воспроизводятся и для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ с тем отличием, что g -фактор в этом комплексе имеет существенно большую, чем у его хлоридсодержащего аналога, величину $g \approx 2.46$, и все взаимодействия смещены в сторону усиления антиферромагнетизма. В высокотемпературной области 50–300 К магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$

может быть описана зависимостью Бонне—Фишера для АФМ-цепочек с параметрами $J/k_B \approx 22$ К, $g \approx 2.46$ (оранжевые пунктирные линии на рис. 7а, 7б). В области низких температур обменное взаимодействие, оставаясь антиферромагнитным, ослабевает до $J/k_B \approx 2.3$ К. Аналогично $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в комплексе $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ сложно исключить возможность сосуществования двух типов цепочек,

различающихся величиной внутрицепочечного АФМ-обменного взаимодействия.

Анализ всех полученных данных позволяет сделать вывод, что синтезированные комплексы I–III являются полиядерными за счет координации двух лигандов HL атомами азота двух тетраэдрических циклов к соседним ионам металла. Координация дополняется до октаэдрической галогенид-ионами, координационные узлы MN_4Hal_2 ($Hal = Cl^-, Br^-$).

Таким образом, синтезированы и исследованы координационные соединения Co(II) и Cu(II) с новым лигандом, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразолом. Методом РСА определена кристаллическая структура полиядерного комплекса меди(II) с 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразолом состава $[CuL_2(H_2O)]_n$. Магнитные исследования показали, что в случае комплекса Co(II) магнитные свойства определяются в основном сильным расщеплением уровней в нулевом поле. Магнитную восприимчивость комплексов меди(II) можно описать в терминах одномерных цепочек ионов Cu^{2+} , величина обменного взаимодействия J/k_B в которых изменяется с понижением температуры от $\approx +9$ К (АФМ) до ≈ -0.8 К (ФМ) для $[Cu(HL)_2Cl_2]$ и от $\approx +22$ К до $+2.3$ К для комплекса $[Cu(HL)_2Br_2]$. Альтернативной версией описания является сосуществование в комплексах меди двух типов цепочек, различающихся величиной обменного взаимодействия.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.О. Матвееву за съемку дифрактограмм, А.С. Сухих – за проведение монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента, Л.А. Шелудякову – за съемку ИК-спектров и И.В. Юшину – за съемку спектров диффузного отражения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-63-46026, магнитные свойства) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8, 21031700314-5; синтез и структура).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang G.W., Zhang Y.T., Wu Q. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 450. P. 364.
2. Wright P.J., Kolanowski J.L., Filipek W.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 5260.
3. Kaleeswaran P., Azath I.A., Tharmaraj V. et al. // ChemPlusChem. 2014. V. 79. P. 1361.

4. Xing G., Zhang Y., Cao X. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 793.
5. Nasani R., Saha M., Mobin S.M. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9944.
6. Wang F., Zhang J., Yu R. et al. // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 671.
7. Tao P., Zhang Y., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9306.
8. Umamahesh B., Karthikeyan N.S., Sathiyarayanan K.I. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 10053.
9. Colombo A., Dragonetti C., Magni M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 11788.
10. Xu R.-J., Fu D.-W., Dai J. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 1093.
11. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 569 (Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 6. P. 507).
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH003601>
12. Zhao H., Qu Z.-R., Ye H.-Y. et al. // Chem Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 84.
13. Ouellette W., Jones S., Zubieta J. // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 4457.
14. Kang X.-M., Tang M.-H., Yang G.-L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 422. P. 213424.
15. Chi Y., Tong B., Chou P.-T. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 281. P. 1.
16. Massi M., Stagni S., Ogden M.I. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 375. P. 164.
17. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 5. С. 958 (Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Kuratieva N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 5. P. 919).
<https://doi.org/10.1134/S0022476617050092>
18. Grigorieva I.M., Serebryanskaya T.V., Grigoriev Y.V. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 74.
19. Voitekhovich S.V., Grigoriev Yu.V., Lyakhov A.S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 176. P. 114299.
20. Ivanova A.D., Grigoriev Yu.V., Komarov V.Yu. et al. // Polyhedron. 2020. V. 189. P. 114750.
21. Ivanova A.D., Grigoriev Yu.V., Komarov V.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120452.
22. Voitekhovich S.V., Grigoriev Yu.V., Lyakhov A.S. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114907.
23. Bruker APEX3 Software Suite (APEX3 v.2019.1-0, SADABS v.2016/2, SAINT v.8.40a), Madison (WI, USA): Bruker Nonius (2003–2004), Bruker AXS (2005–2018), Bruker Nano (2019).
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
27. Butler R.N. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds. Katritzky A.R., Rees C.W. Oxford.: Pergamon Press, 1984. V. 5. P. 791.
28. Gaponik P.N., Karavai V.P., Grigoriev Yu.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 1985. V. 21. № 11. P. 1255.
29. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Каравай В.П. и др. // Химия гетероцикл. соед. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 670 (Grigoriev Yu.V., Voitekhovich S.V., Karavai V.P. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. № 6–7. P. 670).
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2108-7>
30. Boča R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 757.
31. Bonner J.C., Fisher M.E. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A640.