

## MAGNETOCHEMISTRY: MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF SUBSTANCES

A. N. GLEBOV,  
A. R. BUDANOV

*Magnetochemistry is a well-developing area of chemistry that studies inorganic, organic, polymer and complex molecular systems. Magnetic properties of substances and experimental techniques for their investigation are considered. The relationship between magnetic susceptibility and the electron structure of substances is shown.*

**Магнетохимия – развивающаяся область химии, связанная с изучением магнитных свойств молекулярных систем: неорганических, органических, высокомолекулярных, координационных соединений. Рассмотрены магнитные свойства веществ и экспериментальные методы их изучения. Показана связь между магнитной восприимчивостью и электронным строением веществ.**

© Глебов А.Н., Буданов А.Р., 1997

# МАГНЕТОХИМИЯ: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

А. Н. ГЛЕБОВ, А. Р. БУДАНОВ

Казанский государственный университет

Магнетохимия – раздел химии, изучающий магнитные свойства веществ, а также их связь со строением молекул. Становление ее как науки можно отнести к началу XX века, когда были открыты основные законы магнетизма. Цель статьи – дать общие представления о магнетохимии.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Магнетизм – фундаментальное свойство материи. С глубокой древности известно свойство постоянных магнитов притягивать железные предметы. Много веков среди мореплавателей существовала легенда о магнитной скале, которая якобы способна притянуть из слишком близко подплывшего к ней корабля железные гвозди и разрушить его. К счастью, такое сильное магнитное поле может существовать только в окрестностях нейтронных звезд. Развитие электромагнетизма позволило создать электромагниты более сильные, чем существующие в природе постоянные. Вообще различные приборы и устройства, основанные на использовании электромагнитных явлений, распространены настолько широко, что сейчас без них нельзя уже представить жизни.

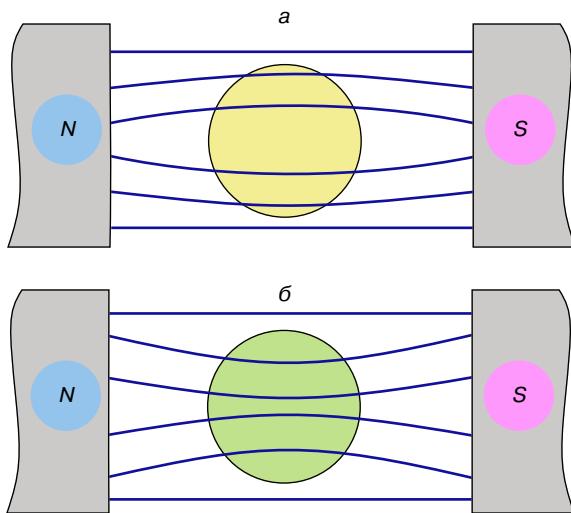
Однако с магнитным полем взаимодействуют не только постоянные магниты, но и все остальные вещества. Магнитное поле, взаимодействуя с веществом, изменяет свою величину по сравнению с вакуумом (здесь и далее все формулы записаны в системе СИ):

$$B = \mu \mu_0 H, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная, равная  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м,  $\mu$  – магнитная проницаемость вещества,  $B$  – магнитная индукция (в Тл),  $H$  – напряженность магнитного поля (в А/м). Для большинства веществ  $\mu$  очень близка к единице, поэтому в магнетохимии, где основным объектом является молекула, удобнее использовать величину  $\chi$ , определяемую уравнением

$$\chi = \frac{\mu - 1}{4\pi}, \quad (2)$$

которая называется магнитной восприимчивостью.  $\chi$  можно отнести к единице объема, массы или количества вещества, тогда она называется соответственно объемной (безразмерной)  $\chi_v$ , удельной  $\chi_d$  (в см<sup>3</sup>/г) или молярной  $\chi_m$  (в см<sup>3</sup>/моль) магнитной



**Рис. 1.** Поведение различных веществ в магнитном поле: *а* – диамагнетики, *б* – парамагнетики

восприимчивостью. Понятно, что, следуя формуле (2),  $\chi$  вакуума равна нулю. Вещества можно разделить на две категории: те, которые ослабляют магнитное поле ( $\chi < 0$ ), называются диамагнетиками, те, которые усиливают ( $\chi > 0$ ) – парамагнетиками (рис. 1). Можно представить себе, что в неоднородном магнитном поле на диамагнетик действует сила, выталкивающая его из поля, на парамагнетик, наоборот, – втягивающая. На этом основаны рассмотренные ниже методы измерения магнитных свойств веществ. Диамагнетики (а это подавляющее большинство органических и высокомолекулярных соединений) и главным образом парамагнетики являются объектами изучения магнетохимии.

Диамагнетизм – важнейшее свойство материи, обусловленное тем, что под действием магнитного поля электроны в заполненных электронных оболочках (которые можно представить как маленькие проводники) начинают прецессировать, а, как известно, любое движение электрического заряда вызывает магнитное поле, которое по правилу Ленца будет направлено так, чтобы уменьшить воздействие со стороны внешнего поля. Электронную прецессию при этом можно рассматривать как круговые токи. Диамагнетизм свойствен всем веществам, кроме атомарного водорода, потому что у всех веществ имеются спаренные электроны и заполненные электронные оболочки.

Парамагнетизм обусловлен неспаренными электронами, которые называются так потому, что их собственный магнитный момент (спин) ничем не уравновешен (соответственно спины спаренных электронов направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга). В магнитном поле спины стремятся выстроиться по направлению поля, усиливая его, хотя этот порядок и нарушается хао-

тическим тепловым движением. Поэтому понятно, что парамагнитная восприимчивость зависит от температуры – чем ниже температура, тем выше значение  $\chi_m$ . В простейшем случае это выражается зависимостью, которая называется законом Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (3)$$

где  $C$  – константа Кюри, или законом Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (4)$$

где  $\theta$  – поправка Вейсса. Этот вид магнитной восприимчивости еще называют ориентационным парамагнетизмом, так как его причина – ориентация элементарных магнитных моментов во внешнем магнитном поле.

Магнитные свойства электронов в атоме можно описывать двумя способами. В первом способе считается, что собственный (спиновый) магнитный момент электрона не оказывает влияния на орбитальный (обусловленный движением электронов вокруг ядра) момент или наоборот. Точнее, такое взаимное влияние есть всегда (спин-орбитальное взаимодействие), но для  $3d$ -ионов оно мало, и магнитные свойства можно с достаточной точностью описывать двумя квантовыми числами  $L$  (орбитальное) и  $S$  (спиновое). Для более тяжелых атомов такое приближение становится неприемлемым и вводится еще одно квантовое число полного магнитного момента  $J$ , которое может принимать значения от  $|L + S|$  до  $|L - S|$  [1, 2]. Ван-Флек рассмотрел энергетические вклады орбиталей в зависимости от влияния магнитного поля (согласно квантовомеханической теории возмущений их можно разложить в ряд и суммировать):

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)}, \quad (5)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля и соответственно  $E^{(0)}$  – вклад, независимый от внешнего поля,  $E^{(1)}$  – вклад, прямо пропорциональный полю, и т.д. При этом оказалось, что энергия нулевого порядка определяется спин-орбитальным взаимодействием, важным в описании химических связей:

$$E^{(0)} = \lambda LS, \quad (6)$$

где  $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия. Энергия первого порядка (взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона ( $\mu = g\beta S$ ) с магнитным полем  $H$ ) равна

$$E^{(1)} = g\beta HS, \quad (7)$$

где  $g$  – фактор Ланда, обычно равный двум для большинства соединений,  $\beta$  – магнетон Бора, равный  $9,27 \cdot 10^{-19}$  эрг/Э (напомним, что энергия магнитных взаимодействий – это скалярное произведение векторов магнитных моментов  $\mu$  и  $H$ ).  $E^{(2)}$  – энергетический вклад, который придется принять на веру, так

как он зависит от тонких особенностей электронного строения и его сложно объяснить с точки зрения классической физики. Следует обратить внимание на малость величины энергии магнитного взаимодействия (для комнатных температур и магнитных полей, обычных в лаборатории, энергия магнитных взаимодействий на три-четыре порядка меньше, чем энергия теплового движения молекул).

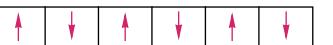
После математических преобразований выражение для макроскопической магнитной восприимчивости с учетом Больцмановского распределения ансамбля магнитных моментов по энергетическим уровням принимает вид (его вывод изложен, например, в [1]):

$$\chi_m = N_A \frac{\sum_n \left[ \frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Это и есть уравнение Ван-Флека – основное в магнетохимии, связывающее магнитные свойства со строением молекул. Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана. С некоторыми крайними случаями его мы уже встречались выше. Если  $E_n^{(0)} = 0$ , а  $E_n^{(2)}$  можно пренебречь, то мы получаем в результате закон Кюри (ср. уравнение (3)), но в более строгой форме:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{4kT}. \quad (9)$$

**Таблица 1.** Основные классы магнитных веществ

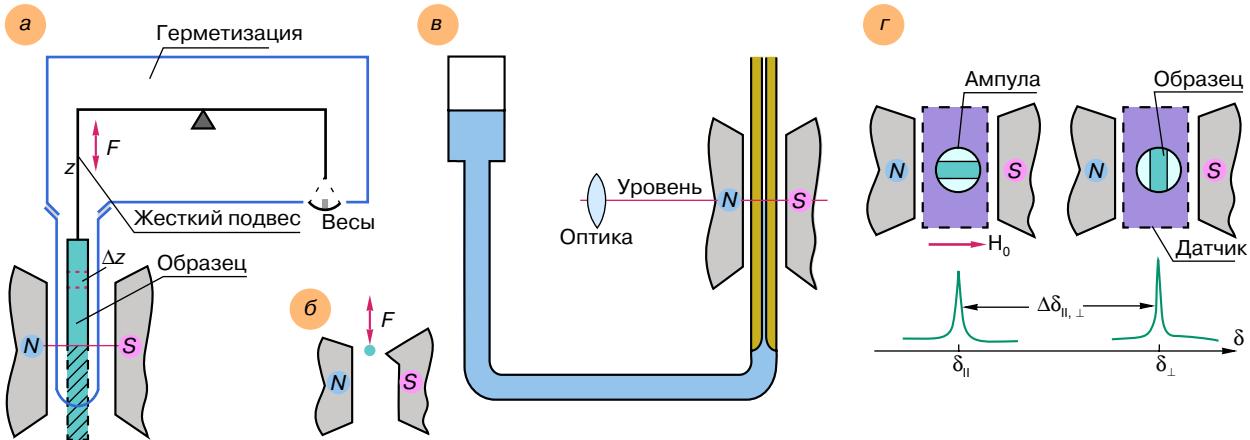
Свойство	Знак $\chi$	Величина $\chi$	Зависимость $\chi$ от магнитного поля	Значение $\chi_v$ типичных представителей при 25°C	Чем вызван магнетизм
Диамагнетизм	–	$10^{-6}$ – $10^{-5}$	Нет	$-0,72 \cdot 10^{-6}$ (вода) $-14 \cdot 10^{-6}$ (висмут)	Прецессия спаренных электронов 
Парамагнетизм	+	$10^{-5}$ – $10^{-2}$	Нет	$0,15 \cdot 10^{-6}$ (кислород) $14 \cdot 10^{-6}$ (вольфрам)	Собственный магнитный момент неспаренного электрона 
Ферромагнетизм	+	$10^2$ – $10^4$	Есть	До 650 (железо) До 8000 ( $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$ )	Кооперативное выстраивание спинов неспаренных электронов 
Антиферромагнетизм	+	$10^{-4}$ – $10^{-2}$	Есть	До $10^{-2}$ ( $\text{MnO}$ )	Антитандемное выстраивание спинов неспаренных электронов двух подсистем 
Ферримагнетизм	+	$10^1$ – $10^3$	Есть	До 60 ( $\text{BaFeO}_4$ )	Антитандемное выстраивание спинов неспаренных электронов двух разных подсистем 

Видно, что закон Кюри отражает так называемый чисто спиновый магнетизм, характерный для большинства парамагнитных соединений, например соединений меди, железа, никеля и других переходных металлов. Если  $E_n^{(1)} = 0$  и  $E_n^{(0)} \gg kT$ , то уравнение Ван-Флека значительно упрощается:

$$\chi_m = N_A (-2E_n^{(2)}) = N\alpha > 0, \quad (10)$$

где  $N\alpha$  – температурно независимый (ван-Флековский) парамагнетизм. Как видно из изложенного, ван-Флековский парамагнетизм – явление чисто квантовое и необъяснимо с позиций классической физики. Его можно представить как примешивание к основному состоянию молекулы возбужденных энергетических уровней [3].

Существует довольно много веществ, которые при понижении температуры ведут себя сначала как парамагнетики, а затем при достижении определенной температуры резко меняют свои магнитные свойства. Самый известный пример – ферромагнетики и вещество, по которому они получили свое название, – железо, атомные магнитные моменты которого ниже температуры Кюри (в этом случае равной  $T_c = 770^\circ\text{C}$ ) выстраиваются в одном направлении, вызывая спонтанную намагниченность. Однако макроскопической намагниченности при отсутствии поля не возникает, так как образец самопроизвольно разделяется на области размером около 1 мкм, называемые доменами, в пределах которых элементарные магнитные моменты



**Рис. 2.** Некоторые методы измерения магнитной восприимчивости: *а* – Гуи, *б* – Фарадея, *в* – Квинке, *г* – ЯМР в плоских ампулах

направлены одинаково, но намагниченности разных доменов ориентированы случайно и в среднем компенсируют друг друга. Силы, вызывающие ферромагнитный переход, можно объяснить только при помощи законов квантовой механики.

Антиферромагнетики характеризуются тем, что спиновые магнитные моменты при температуре антиферромагнитного перехода (температура Нееля  $T_N$ ) упорядочиваются так, что взаимно компенсируют друг друга. Максимальное значение магнитной восприимчивости достигается при  $T_N$ , выше которой  $\chi$  уменьшается по закону Кюри–Вейсса, ниже – вследствие так называемых обменных взаимодействий. Антиферромагнетиками являются, например, MnO и KNiF<sub>3</sub>.

Если компенсация магнитных моментов неполная, то такие вещества называются ферримагнетиками, например Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Последние три класса соединений (табл. 1) являются твердыми телами и изучаются в основном физиками. За последние десятилетия физики и химики создали новые магнитные материалы, более подробно о свойствах которых можно узнать в [2, 3].

В молекуле, содержащей неспаренный электрон, остальные (спаренные) электроны ослабляют магнитное поле, но вклад каждого из них на два-три порядка меньше. Однако если мы хотим очень точно измерить магнитные свойства неспаренных электронов, то должны вводить так называемые диамагнитные поправки, особенно для больших органических молекул, где они могут достигать десятков процентов. Диамагнитные восприимчивости атомов в молекуле складываются друг с другом согласно правилу аддитивности Паскаля–Ланжевена [4]. Для этого диамагнитные восприимчивости атомов каждого сорта умножают на количество таких атомов в молекуле, а затем вводят конститутивные поправки на особенности строения (двойные и трой-

ные связи, ароматические кольца и т.п.). Переидем к рассмотрению того, как же экспериментально изучают магнитные свойства веществ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Основные экспериментальные методы определения магнитной восприимчивости были созданы еще в прошлом веке. Согласно методу Гуи (рис. 2, *а*), измеряется изменение веса образца в магнитном поле по сравнению с его отсутствием, которое равно

$$\Delta mg = \frac{1}{2}(\chi - \chi_0)S(H_{\max}^2 - H_{\min}^2), \quad (11)$$

где  $\Delta mg = F$  – сила, действующая на вещество в градиенте магнитного поля,  $\chi$  – измеряемая магнитная восприимчивость вещества,  $\chi_0$  – магнитная восприимчивость среды (воздуха),  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $H_{\max}$  и  $H_{\min}$  – максимальная и минимальная напряженность внешнего магнитного поля.

По методу Фарадея (рис. 2, *б*) измеряется сила, действующая на образец в неоднородном магнитном поле:

$$F = \chi m H_0 \frac{dH}{dz}. \quad (12)$$

Образец выбирается малым, чтобы  $H_0 dH/dz$  в его пределах оставалось постоянной, а максимальное значение параметра достигается выбором специального профиля наконечников магнита. Основное отличие метода Гуи от метода Фарадея заключается в том, что в первом случае поддерживается неоднородность по (протяженному) образцу, а во втором – по магнитному полю.

Метод Квинке (рис. 2, *в*) применяется только для жидкостей и растворов. В нем измеряется изменение

высоты столбика жидкости в капилляре под действием магнитного поля

$$\Delta h = \frac{H_0^2(\chi - \chi_0)}{2g}. \quad (13)$$

При этом для диамагнитных жидкостей высота столбика понижается, для парамагнитных повышается.

По методу вискозиметра измеряется время истечения жидкости через малое отверстие при включенном ( $t_H$ ) и выключенном ( $t_0$ ) магнитном поле. Время истечения парамагнитных жидкостей в магнитном поле заметно меньше, чем при отсутствии поля, для диамагнитных — наоборот. Разность двух времен истечения определяется магнитной восприимчивостью

$$\frac{t_0 - t_H}{t_H} = k\chi, \quad (14)$$

а значение калибровочной константы  $k$  определяется при помощи измерения жидкости с известной магнитной восприимчивостью. Объемные магнитные восприимчивости некоторых распространенных растворителей приведены ниже.

Растворитель	$\chi_v, \times 10^6$
Вода	-0,7179
Тетрагидрофуран	-0,6389
Толуол	-0,6137
Бензол	-0,6070
Изопропанол	-0,6031
н-Октан	-0,5966
Нитробензол	-0,5950
Этанол	-0,5777
Диметилформамид	-0,5682
Метанол	-0,5227
Ацетонитрил	-0,5220
Ацетон	-0,4600

Магнитную восприимчивость можно измерить и при помощи ЯМР-спектрометра. О физических основах метода ЯМР можно прочитать в [1, 5]. Мы ограничимся лишь тем, что отметим: величина химического сдвига сигнала ЯМР в общем случае определяется не только константой экранирования, которая является мерой электронной плотности на исследуемом ядре, но и магнитной восприимчивостью образца. Для образца в форме прямоугольного параллелепипеда химический сдвиг определяется еще и ориентацией образца в магнитном поле

$$\delta_{\perp} - \delta_{\parallel} = A\chi + B, \quad (15)$$

где калибровочные константы  $A$  и  $B$  определяются измерением двух жидкостей с известной магнитной восприимчивостью (чаще всего воды и ацетона). Этот метод был развит на кафедре неорганической

химии Казанского университета и является единственным, который позволяет производить калибровку прибора по диамагнитным стандартам, а затем проводить измерения также и с парамагнитными образцами [4]. Таким образом были измерены магнитные восприимчивости многих веществ. Что же они позволили узнать об их строении?

### КАК СОСЧИТАТЬ ЭЛЕКТРОНЫ ПРИ ПОМОЩИ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Полученное значение магнитной восприимчивости для парамагнетиков определяется количеством неспаренных электронов (ср. с (9) для одного неспаренного электрона)

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \beta^2}{2kT} S(S+1). \quad (16)$$

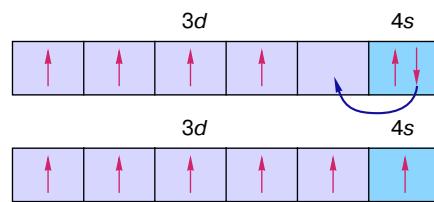
Таким образом можно определить спиновое квантовое число  $S$ , а следовательно, и число неспаренных электронов. Следует отметить, что в реальных соединениях  $g$ -фактор несколько изменяется от величины “чисто спинового” значения, равного, как отмечалось выше, двум.

Значения  $\chi_m$  парамагнитных веществ малы и не очень удобны при объяснении строения соединений. Поэтому чаще парамагнитную восприимчивость характеризуют эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}}$ , который определяется уравнением

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3kT}{N_A \beta^2}} \chi_m. \quad (17)$$

Тогда при температуре 298 К “чисто спиновое” значение для одного неспаренного электрона  $\mu_s = 1,73$  магнетона Бора ( $\mu_B$ ), для двух —  $3,46 \mu_B$  и т.д. (табл. 2). Вклад других факторов, в первую очередь спин-орбитального взаимодействия, отражается на величине  $g$ -фактора и приводит к тому, что  $\mu_{\text{eff}}$  отличается от  $\mu_s$ .

Знание количества неспаренных электронов помогает понять некоторые особенности размещения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева. Так, электронные оболочки, заполненные полностью либо точно наполовину, обладают повышенной устойчивостью. С возрастанием относительной атомной массы мы впервые сталкиваемся с этим у хрома. Сравним электронные конфигурации в основном состоянии: Sc  $3d^1 4s^2$ , Ti  $3d^2 4s^2$ , V  $3d^3 4s^2$ , следующий хром не  $3d^4 4s^2$ , а  $3d^5 4s^1$ , более устойчивая полузаполненная оболочка подчеркнута:



**Таблица 2.** Теоретические и экспериментальные значения магнитной восприимчивости (в  $\mu_B$ ) парамагнитных 3d- и 4f-акваионов [1, 4]

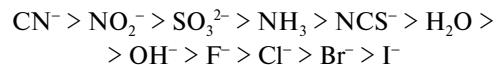
Аквион	Электронная конфигурация	Спин $S$	$\mu_s$	$\mu_{eff}$
Ti <sup>3+</sup>	3d <sup>1</sup>	1/2	1,73	1,72
VO <sup>2+</sup>	3d <sup>1</sup>	1/2	1,73	1,78
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	1	2,83	2,89
Cr <sup>3+</sup>	3d <sup>3</sup>	3/2	3,87	3,92
Mn <sup>2+</sup>				5,90
Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	5/2	5,92	5,89
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	2	4,90	5,13
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	3/2	3,87	4,97
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	1	2,83	3,11
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	1/2	1,73	1,83
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	1/2	1,73	2,5
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	1	2,83	3,5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	3/2	3,87	3,6
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	2	4,90	~2,8
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	5/2	5,92	1,5
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	3	6,92	3,4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	7/2	7,94	7,9
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	3	6,92	9,7
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	5/2	5,92	10,5
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	2	4,90	10,5
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	3/2	3,87	9,5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	1	2,83	7,4
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	1/2	1,73	4,5

А установлено это именно по измерениям магнитной восприимчивости, когда было обнаружено, что атом хрома содержит шесть неспаренных электронов, а не четыре. Правда, для этого пришлось выполнить довольно тонкие измерения на изолированных атомах в газовой фазе, так как магнитные свойства проводников не связаны с числом неспаренных электронов (потому что валентные электроны в металлах не привязаны к определенным атомам, а хаотически движутся по всему кристаллу), а определяются квантовыми законами (так называемые диамагнетизм Ферми и парамагнетизм Ландау [2, 3]). В то же время, например, порядок заполнения 5d- и 4f-орбиталей в ряду лантанидов не изменяет числа неспаренных электронов, поэтому правильные электронные конфигурации были установлены только в 60-е годы путем квантовомеханических расчетов (по магнитным измерениям нельзя различить конфигурации 5d<sup>1</sup> и 4f<sup>1</sup>). Тем не менее магнетохимические исследования позволяют установить электронную конфигурацию, как, наверное, уже заметил внимательный читатель, соединений переходных металлов, которые составляют основу химии координационных (комплексных) соединений.

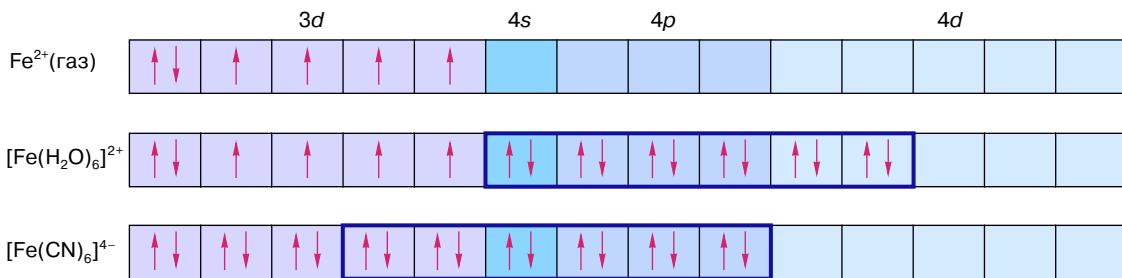
Координационные соединения образуются, как правило, за счет донорно-акцепторной связи, то есть неподеленные пары электронов лигандов занимают вакантные места на орбиталях центрального атома. При этом количество неспаренных электронов и магнитный момент ионов-комплексообразователей остается таким же, как и у свободного иона в газовой фазе. Это справедливо для аквакомплексов переходных металлов, например железа(II) (рис. 3). Однако существуют также магнитно-аномальные комплексы, магнитный момент которых ниже, чем у газообразного иона. Их электронную структуру можно объяснить в рамках метода валентных связей следующим образом. Очень многие комплексные соединения имеют координационное число шесть. Шесть лигандов симметрично расположены в вершинах октаэдра. Для того чтобы получить шесть гибридных орбиталей, в их образовании должны принять участие шесть валентных орбиталей центрального атома: такое перераспределение электронной плотности называется  $sp^3d^2$ -гибридизацией (ср. с  $sp^3$ -гибридизацией атома углерода в алканах, где четыре связи направлены к вершинам тетраэдра). Обратите внимание, что в образовании гибридных орбиталей принимают участие  $d$ -орбитали с таким же порядковым номером, что и  $s$ ,  $p$ -орбитали. Это объясняется тем, что расположенные ниже по энергии внутренние  $d$ -орбитали заняты собственными электронами иона металла. Для того чтобы занять расположенные ниже по энергии орбитали, лигандаe должны вынудить собственные электроны иона металла спариться и освободить внутренние  $d$ -орбитали для так называемой  $d^2sp^3$ -гибридизации. Это могут сделать только лигандаe сильного поля, образующие прочные связи с ионом металла, например цианид-ионы в комплексном гексацианоферрате(II) (см. рис. 3).

Соответственно первый тип комплексов, обладающий высоким магнитным моментом, называется внешнеорбитальным комплексом, а второй тип с пониженным магнитным моментом – внутриорбитальным комплексом. Это различие, приводящее к изменению числа неспаренных электронов в комплексе, приводит к изменению магнитных моментов внешне- и внутриорбитальных комплексов соответственно и, вызвано энергетической неравноценностью соответствующих  $d$ -орбиталей (обычно ее называют энергией расщепления в поле лигандов и обозначают  $\Delta$  или  $10Dq$  [6]).

По способности образовывать внутриорбитальные комплексы (по величине  $\Delta$ ) все лигандаe можно расположить в ряд, который называется спектрохимическим рядом лигандов:



Он получил свое название, потому что окраска комплекса зависит от положения лиганда в этом ряду, и



**Рис. 3.** Электронное строение внешне- и внутриорбитальных комплексов железа (II)

в этом проявляется связь оптических и магнитных свойств координационных соединений [6].

Таким образом, измеряя магнитную восприимчивость, можно легко судить о степени окисления и геометрии первой координационной сферы в комплексе. Данные по магнитной восприимчивости ряда ионов переходных металлов и лантанидов приведены в табл. 2. Видно, что магнитные свойства 3d-ионов в большинстве случаев хорошо соответствуют чисто спиновым значениям  $\mu_s$ , а для объяснения магнитных свойств лантанидов требуется уже более сложная модель с привлечением упомянутого выше квантового числа  $J$ .

Известно, что большинство важных на практике химических реакций протекают в растворах, к ним относятся также и реакции комплексообразования, поэтому в следующем разделе рассмотрим магнитные свойства растворов, в которых соединения переходных металлов реализуются в виде комплексов.

### МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ

При переходе от твердого тела к раствору следует учитывать магнитные восприимчивости растворителя и всех растворенных веществ. При этом простейшим способом такого учета будет суммирование вкладов всех компонентов раствора по правилу аддитивности. Принцип аддитивности — один из основополагающих принципов в обработке экспериментальных данных. Временами он даже подводит экспериментаторов, потому что человеческому разуму трудно представить себе другой механизм взаимодействия разнообразных факторов, помимо простого их сложения. Любые отклонения от него чаще связывают с тем, что сам принцип аддитивности выполняется, а компоненты раствора изменяют свои свойства. Поэтому принимается, что магнитная восприимчивость раствора равна сумме магнитных восприимчивостей отдельных компонентов с учетом концентрации

$$\chi_v = \frac{1}{1000} \sum_i c_i \chi_{mi}, \quad (18)$$

где  $c_i$  — концентрация (в моль/л),  $\chi_{mi}$  — молярная магнитная восприимчивость  $i$ -го компонента растворителя.

вора, коэффициент 1/1000 используется для перехода к молярной концентрации. При этом суммирование производится по всем растворенным веществам и растворителю [1]. Можно заметить, что вклады парамагнитных и диамагнитных веществ в измеряемую магнитную восприимчивость противоположны по знаку и их можно разделить

$$\chi_v(\text{изм}) = \chi_v(\text{пара}) - \chi_v(\text{диа}). \quad (19)$$

При исследовании магнитных свойств одного и того же вещества в разных растворителях (табл. 3) видно, что они могут заметно зависеть от природы растворителя. Это можно объяснить вхождением молекул растворителя в первую координационную сферу и изменением соответственно электронного строения комплекса, энергий  $d$ -орбиталей ( $\Delta$ ) и других свойств сольватокомплекса. Таким образом, магнетохимия позволяет изучать и сольватацию, то есть взаимодействие растворяемого вещества с растворителем.

В растворах определение  $\chi_m$  и  $\mu_{\text{eff}}$  координационных соединений позволяет, как это видно из изложенного выше теоретического материала, определить ряд структурных параметров ( $\lambda$ ,  $S$ ,  $\Delta$ ), что делает магнетохимические исследования весьма ценными. Разные комплексы одного и того же иона металла могут заметно отличаться по величине эффективного магнитного момента. На примере меди(II) видно, что при комплексообразовании эффективный магнитный момент увеличивается, а когда образуется димерный комплекс — уменьшается вследствие антиферромагнитного взаимодействия неспаренных электронов ионов меди(II). Магнитные свойства комплексных соединений меди(II)

**Таблица 3.** Влияние растворителя на магнитную восприимчивость  $\text{CoCl}_2$  при 310 К

Растворитель	$\chi_m$ , $10^6 \text{ см}^3/\text{моль}$	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B$
Вода	10 380	5,07
Метанол	10 020	4,98
Этанол	9 545	4,86
Триэтилfosfat	9 174	4,77
Ацетонитрил	9 039	4,73

приведены ниже. (При записи формул использованы сокращенные обозначения лигандов, принятые в координационной химии: асас – ацетилацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ,  $\text{H}_4\text{Tart}$  – винная кислота  $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ .)

Вещество	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,83
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	1,88
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1,89
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{2+}$	1,95
$[\text{CuH}_2\text{Tart}]$	1,91
$[\text{Cu}_2(\text{HTart})_2]^{2-}$	1,73

Несколько слов о “магнитной” воде, точнее, о водных растворах (поскольку даже в дистиллированной воде содержатся примеси, например растворенный кислород, а он парамагнитен). Эта тема, конечно, требует отдельного рассмотрения, мы затронем ее лишь в связи с магнетохимией. Если магнитное поле влияет на свойства раствора, а многочисленные экспериментальные факты (измерения плотности, вязкости, электропроводности, концентрации протонов, магнитной восприимчивости) свидетельствуют, что это так [7], то следует признать, что энергия взаимодействий отдельных компонентов раствора и ансамбля молекул воды достаточно высока, то есть сопоставима или превышает энергию теплового движения частиц в растворе, которое усредняет всякое воздействие на раствор. Напомним, что энергия магнитного взаимодействия одной частицы (молекулы) мала по сравнению с энергией теплового движения. Такое взаимодействие возможно, если принять, что в воде и водных растворах за счет кооперативного характера водородных связей реализуются большие льдоподобные структурные ансамбли молекул воды, которые могут упрочняться или разрушаться под воздействием растворенных веществ [7]. Энергия образования таких “ансамблей”, по-видимому, сопоставима с энергией теплового движения и под магнитным воздействием раствор может запомнить его и приобрести новые свойства, но броуновское движение или повышение температуры ликвидирует эту “память” в течение некоторого времени.

Обратите внимание, что, точно подбирая концентрации парамагнитных веществ в диамагнитном растворителе, можно создать немагнитную жидкость, то есть такую, средняя магнитная восприимчивость которой равна нулю или в которой магнитные поля распространяются точно так же, как и в вакууме. Это интересное свойство пока не нашло применения в технике.

## ЛИТЕРАТУРА

- Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Магнетохимия и радиоспектроскопия координационных соединений. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. С. 4–33.
- Каганов М.И., Цукерник В.М. Природа магнетизма. М.: Наука, 1982. 192 с. (Б-чка “Квант”; Вып. 16).
- Ракитин Ю.В., Калинников В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. С. 18–30.
- Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 262 с.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 447 с.
- Макашев Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках. Л.: Химия, 1976. 216 с.
- Сокольский Ю.М. Омагниченная вода: правда и вымысел. Л.: Химия, 1990. 144 с.

\* \* \*

Александр Николаевич Глебов, профессор Казанского государственного университета, академик РЭА, в 1993 году работал профессором в Европейской высшей химико-технологической школе (EHICS, Страсбург, Франция). Член Нью-Йоркской академии наук. Область интересов – физическая химия координационных соединений в растворах. Автор 230 научных трудов, включая книги и патенты.

Андрей Робертович Буданов – Соросовский аспирант. В 1993 году стажировался в Университете Гиссена, Германия. Область интересов – физическая химия координационных соединений в растворах. Автор 15 публикаций.