

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.732:543.5

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЛАТРОХЕЛАТА КОБАЛЬТА(II): РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННАЯ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

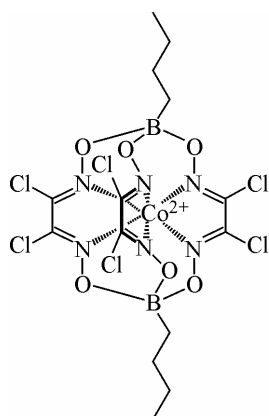
© 2012 И.Е. Пауков^{1*}, Ю.А. Ковалевская¹, В.И. Овчаренко²,
Г.В. Романенко², Я.З. Волошин³¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск³Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 4 апреля 2011 г.

Проведены исследования температурной зависимости теплоемкости поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II) в интервале 6—300 К. По сглаженной зависимости $C_p(T)$ были рассчитаны величины энтропии и энтальпии в температурном интервале 8—300 К и их стандартные значения при 298,15 К. На кривой $C_p(T)$ в диапазоне 50—70 К зафиксировано протекание процесса, энтропия и энтальпия которого равны 1,2 и 68 Дж моль⁻¹ соответственно. Сопоставление полученных результатов и данных многотемпературного рентгеноструктурного анализа позволило отнести этот процесс к структурному фазовому переходу.

Ключевые слова: кобальт(II), клатрохелаты, низкотемпературная калориметрия, теплоемкость, фазовый переход.

В отличие от алифатических и ароматических макробизицических *трис*-диоксиматов кобальта(II), являющихся низкоспиновыми d^7 -комплексами из-за высокой силы поля инкапсулирующего лиганда, клатрохелатные производные дигалогендиоксимов по данным магнетохимических исследований демонстрируют характерный для комплексов Co^{2+}



Схема

(электронная конфигурация d^7) постепенный и ступенчатый незавершенный спиновый переход $1/2 \leftrightarrow 3/2$ [1]. Это объясняется значительными электронными эффектами шести сильных электрон-акцепторных заместителей в реберных хелатирующих фрагментах высокосопряженного порфиринового клеточного лиганда, приводящими к понижению донорной способности координирующих оксимных атомов азота [2]. Проведенное ранее [1] многотемпературное рентгенодифракционное исследование монокристалла клатрохелата $Co(Cl_2Gm)_3(Bn-C_4H_9)_2$ (схема) позволило как структурно охарактеризовать спиновый переход $1/2 \leftrightarrow 3/2$ в кристалле этого комплекса и обнаружить структурное проявление эффекта Яна—Теллера, так и зафиксировать структурный фазовый переход в области низких температур. Задачей настоящей работы было тщательное изучение этого структурного фазового перехода методами РСА и калориметрии и определение его термодинамических параметров.

* E-mail:

Т а б л и ц а 1

Некоторые кристаллографические характеристики комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)_2$ при низких температурах

T, К	30	60	90
Пространственная группа	$P2_1/c$	$C2/c$	$C2/c$
a , Å	17,189(1)	17,2674(4)	17,2939(6)
b , Å	8,0637(5)	8,0855(2)	8,0946(2)
c , Å	17,179(1)	17,1495(5)	17,1620(6)
β , град.	91,95(2)	91,907(1)	91,928(3)
V , Å ³	2381,0(2)	2393,0(1)	2401,1(1)
$d_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1,841	1,831	1,825
μ , мм ⁻¹	1,442	1,434	1,429
$2\theta_{\text{max}}$, град.	55,00	55,00	50,00
Число отраж. / число уточн. параметров	5455 / 319	2671 / 160	2033 / 160
R [по F для отражений с $I > 2\sigma(I)$]	0,0262	0,0369	0,0263
R_w [по F^2 для всех отражений]	0,0826	0,0971	0,0807
GOOF	1,00	1,01	1,00
Co—N(1), Å	1,901(1)	1,891(2)	1,890(1)
Co—N(2), Å	1,885(1)	1,997(2)	1,999(2)
Co—N(3), Å	1,916(1)	2,055(2)	2,053(1)
Co—N(4), Å	1,950(1)		
Co—N(5), Å	2,147(1)		
Co—N(6), Å	2,095(1)		
Тепловой эллипсоид иона Co, Å			
x	0,010	0,036	0,034
y	0,008	0,010	0,010
z	0,008	0,008	0,007

Экспериментальная часть. Монокристаллы комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)_2$ (см. схему) были получены медленным упариванием при комнатной температуре насыщенных растворов этого комплекса в смеси бензол—гептан (1:1).

Низкотемпературные рентгеноструктурные исследования монокристалла $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)_2$ проведены с использованием автоматического дифрактометра Bruker APEX II CCD, снабженного графитовым монохроматором (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å) [3, 4]. Поглощение учитывали по программе Bruker SADABS (версия 2.10) [5].

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов, используя комплекс программ SHELXTL [6]. Положения атомов водорода выявлены из разностного Фурье-синтеза и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{eq}}(\text{C})$, где $n = 1,5$ для метильных и 1,2 для остальных групп, а $U_{\text{eq}}(\text{C})$ — эквивалентный изотропный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом водорода. Данные PCA приведены в табл. 1.

Измерения теплоемкости порошкообразного образца клатрохелата кобальта(II) были выполнены в температурном интервале 6—300 К с использованием автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра [7]. Было проведено 78 калориметрических экспериментов (табл. 2); на рис. 1 представлен общий вид зависимости $C_p(T)$ во всем изученном интервале температур. Масса образца составляла 4,0365 г; молекулярная масса клатрохелата равна 659,59 г моль⁻¹. Методика измерений была протестирована с использованием бензойной кислоты, принятой в качестве стандарта для низкотемпературной калориметрии. Сравнение с досто-

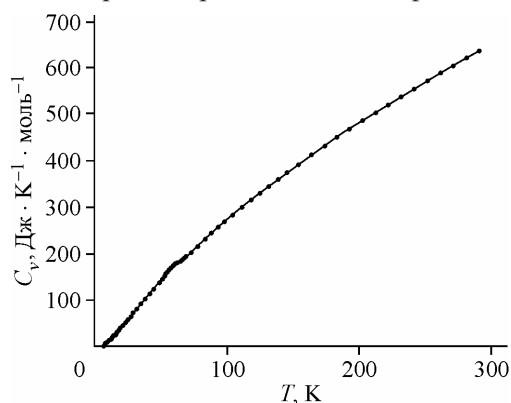
Экспериментальные значения теплоемкости ($\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$) поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II)

$T, \text{ К}$	C_p^0	$T, \text{ К}$	C_p^0	$T, \text{ К}$	C_p^0	$T, \text{ К}$	C_p^0	$T, \text{ К}$	C_p^0	$T, \text{ К}$	C_p^0
8,19	5,893	16,70	28,89	44,88	122,2	64,58	182,0	111,48	297,7	213,40	498,3
8,29	6,140	17,96	32,81	48,95	135,7	66,09	185,1	118,32	313,3	223,23	515,6
9,21	7,914	19,23	36,76	50,89	142,9	67,60	188,7	125,18	328,7	233,05	532,6
9,45	8,563	20,94	42,64	52,43	148,2	69,11	192,3	132,08	343,6	242,93	549,6
10,34	10,63	23,06	49,78	53,02	149,5	72,65	200,7	139,03	358,2	252,81	565,9
10,56	11,14	25,18	56,59	53,97	153,4	77,71	213,9	145,96	372,6	262,69	582,5
11,57	13,80	27,26	63,20	55,51	158,9	82,72	227,1	154,33	389,4	272,58	599,1
11,69	14,05	29,33	70,26	57,02	163,8	83,32	228,7	164,26	408,8	282,39	615,1
12,81	17,10	31,93	79,18	58,55	168,4	88,37	241,8	174,18	427,7	292,22	631,3
12,86	17,39	35,04	89,47	60,07	172,8	93,40	254,5	184,01	445,8	296,55	637,9
14,12	21,01	38,17	99,82	61,58	176,3	98,46	267,2	193,77	463,4	299,47	642,9
15,41	24,96	41,29	110,2	63,09	179,6	104,52	281,5	203,57	480,9		

верными литературными данными по теплоемкости бензойной кислоты в широком диапазоне температур показало, что точность использованной нами методики составляет в среднем 0,6 % в интервале 5—15 К, 0,3 % в интервале от 15 до 40 К и 0,1 % при $T > 40$ К. Измерения проводились методом ступенчатого нагрева. Медную калориметрическую ампулу объемом 6 см^3 и весом 20,45 г для улучшения теплообмена с образцом заполнялась газообразным гелием при давлении $3,0 \cdot 10^3$ Па. Поскольку градуировку калориметра проводили при меньшем давлении теплообменного гелия (428 Па), была рассчитана поправка на теплоемкость "избыточного" гелия, которая составила ~0,4 % теплоемкости образца при 8 К и быстро убывала с увеличением температуры. Величина этой поправки была меньше погрешности измерений и не учитывалась в дальнейших расчетах.

Сглаживание экспериментальных данных было проведено с использованием сплайнов [8]. Средний разброс экспериментальных данных относительно сглаженной кривой составлял 0,7 % в интервале от 8 до 20 К, 0,4 % при 20—40 К и 0,06 % при температурах выше 40 К. Величины калориметрической энтропии и энтальпии при некоторых температурах были рассчитаны с использованием сглаженных значений теплоемкости. Полученные значения термодинамических функций и сглаженные величины теплоемкости приведены в табл. 3.

Обсуждение результатов. Многотемпературное исследование монокристаллов комплекса $\text{Co}(\text{C}_2\text{Gm})_3(\text{Вп}-\text{C}_4\text{Н}_9)_2$ было проведено в температурном диапазоне от 30 до 295 К и показало, что базоцентрированная моноклинная элементарная ячейка сохраняется вплоть до температуры 50 К, при которой начинается фазовый переход (см. табл. 1), проявляющийся в уширении пи-



ков на рентгенограммах и приводящий к наблюдаемому уже при 40 К переходу от базоцентрированной ячейки к примитивной с теми же кристаллографическими параметрами.

При 30 К число нарушений систематических погасаний, соответствующих С-ячейке (рефлексы с индексами hkl , для которых $h + k = 2n$), превышает 56 %,

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II) в интервале 6—300 К

Т а б л и ц а 3

Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций для поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II)

T, K	C_p^0	$S^0(T) - S^0(0),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	T, K	C_p^0	$S^0(T) - S^0(0),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
8,19	5,845	1,948	11,97	90	245,8	205,5	10740
10	9,868	3,499	26,14	100	270,7	232,7	13330
15	23,58	9,977	108,34	120	317,1	286,2	19210
20	39,39	18,90	265,28	140	360,3	338,4	25990
25	55,89	29,46	503,39	160	400,5	389,1	33600
30	72,54	41,12	824,41	180	438,4	438,5	42000
35	89,24	53,55	1229	200	474,6	486,6	51130
40	105,9	66,56	1717	220	509,9	533,5	60970
45	122,6	79,99	2288	240	544,5	579,3	71520
50	139,6	93,78	2943	260	578,1	624,3	82750
60	172,2	122,2	4509	280	611,2	668,3	94640
70	194,2	150,5	6342	298,15	640,7	707,6	106000
80	220,0	178,1	8413	299,47	642,9	710,5	106900

и их интенсивность составляет в среднем $6,2\sigma$. Необходимо отметить, что повышение температуры от 30 до 40 К приводит к растрескиванию кристалла.

Попытка провести рентгеноструктурный эксперимент при повышении температуры от 30 до 40 К не увенчалась успехом, поскольку оказалось, что выдерживание кристалла при этой температуре приводит к его растрескиванию (на рентгенограммах становится заметно, что пики неоднородны и состоят из двух и более частей). Дальнейшее повышение температуры дает некоторое улучшение качества кристалла и проведенное после нагрева образца до 150 К определение параметров элементарной ячейки показало, что она опять становится базоцентрированной.

Следует отметить, что защита кристалла слоем эпоксидной смолы предотвращает растрескивание кристалла и это позволило провести рентгеноструктурный эксперимент при 30 К.

В интервале 5—8 К экспериментальные значения теплоемкости оказались близкими к нулю. При этом наблюдалось длительное выравнивание температуры по образцу после введения тепла в калориметр. Это свидетельствует о практически полном поглощении поликристаллическим образцом клатрохелата кобальта(II) газообразного гелия, который находился в калори-

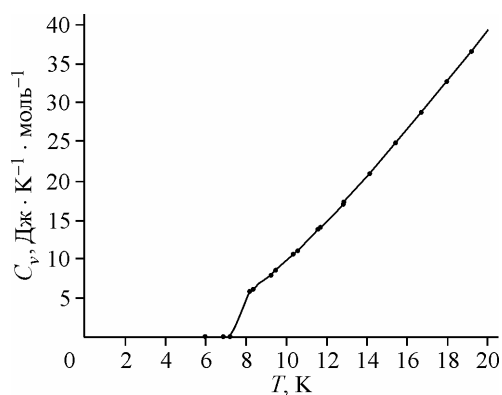


Рис. 2. Теплоемкость поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II) при температурах, близких к температуре жидкого гелия

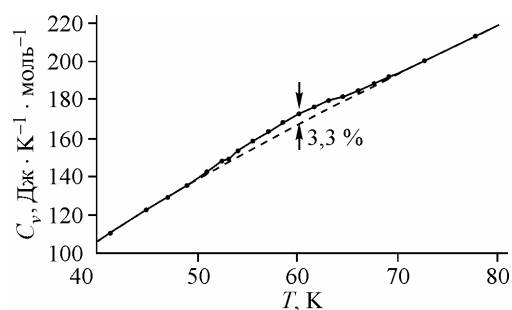


Рис. 3. Теплоемкость поликристаллического образца клатрохелата кобальта(II) в интервале 40—80 К и ее аномалия

метрической ампуле для увеличения теплопроводности. Поэтому в табл. 2 даны экспериментальные данные по теплоемкости образца выше 8 К.

Экспериментальные результаты измерений в области температур, близких к температуре жидкого гелия, приведены на рис. 2.

В интервале 50—70 К на зависимости $C_p(T)$ была обнаружена аномалия около 3 % в виде выпуклости над регулярной кривой. На рис. 3 представлена температурная зависимость C_p в области аномалии; рассчитанные по экспериментальным данным энтропия и энтальпия этого процесса равны 1,2 и 68 Дж моль⁻¹ соответственно.

Таким образом, нами калориметрически были определены термодинамические параметры структурного фазового перехода в поликристаллическом образце клатрохелата кобальта(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – DOI: 10.1002/ejic.201000444.
2. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Vorontsov I.I., Antipin M.Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 3400.
3. *Bruker.* APEX2 software package – Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317, 2005.
4. *Bruker SMART.* Bruker Molecular Analysis Research Tool, v.5.059 – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998b.
5. *Sheldrick G.M.* SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998a.
6. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v.5.10, Structure Determination Software Suite – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998b.
7. *Paukov I.E., Kovalevskaya Yu.A., Rahmoun N.S., Geiger C.A.* // Amer. Mineral. – 2006. – **91**. – P. 35.
8. *Чернявский Л.И., Тутов В.А., Воронин И.А., Корнилов А.Н.* // Журн. физ. хим. – 2006. – **80**. – С. 1174.