

Н. А. СУББОТИНА, Г. М. КЛЕСОВА, Е. В. ИВАНОВ, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ,
академик В. И. СПИЦЫН

МАГНЕТИЗМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Re(IV)
СО СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Магнетизм координационных соединений Re(IV) типа $M_2 ReX_6$, где M — однозарядный неорганический или органический катион, а X — однозарядный анион, обсуждался неоднократно (1-6). Эффективные маг-

Таблица 1

Результаты магнитных измерений

(3-NH ₂ -C ₅ H ₄ NH) ₂ ReCl ₄ Br ₂ (I)									
($\chi_{\text{диа}} = -251,9 \cdot 10^{-6}$) $\theta = 10^\circ$									
T, °K	295	267	241	223	175	134	113	80	
$\chi_{\text{Г}} \cdot 10^6$	7,34	7,82	8,96	9,53	12,17	15,54	17,85	25,35	
$\chi_{\text{М}} \cdot 10^6$	4947,2	5240,7	6039,0	6423,2	8202,6	10473	12030,9	17085,9	
$\mu_{\text{эфф}} \text{ мБ}$	3,52	3,52	3,50	3,47	3,46	3,41	3,55	3,35	
(3-NH ₂ -C ₅ H ₄ NH) ₂ ReCl ₂ Br ₄ (II)									
($\chi_{\text{диа}} = -266,9 \cdot 10^{-6}$) $\theta = 3^\circ$									
T, °K	302	273	254	223	180	139	108	80	
$\chi_{\text{Г}} \cdot 10^6$	6,75	7,46	8,05	9,1	11,21	14,86	19,28	25,08	
$\chi_{\text{М}} \cdot 10^6$	174,5	5724,9	6175,2	7042,7	8599,2	11399	14795	19237,3	
$\mu_{\text{эфф}} \text{ мБ}$	3,64	3,64	3,64	3,69	3,59	3,62	3,63	3,55	
(3-NH ₂ -C ₅ H ₄ NH) ₂ ReCl ₅ I (III)									
($\chi_{\text{диа}} = -259,7 \cdot 10^{-6}$) $\theta = 6^\circ$									
T, °K	296	273	233	201	164	120	100	78	
$\chi_{\text{Г}} \cdot 10^6$	8,38	9,06	10,65	12,28	15,26	19,73	24,79	31,43	
$\chi_{\text{М}} \cdot 10^6$	5338,8	5795,0	6841,4	7887,4	9802,3	12671,8	15922,3	19991,4	
$\mu_{\text{эфф}} \text{ мБ}$	3,66	3,64	3,64	3,64	3,64	3,53	3,62	3,59	
(C ₁₀ H ₉ NH) ₂ ReCl ₄ Br ₂ (IV)									
($\chi_{\text{диа}} = -346,0 \cdot 10^{-6}$) $\theta = 5^\circ$									
T, °K	295	281	268	246	221	200	119	104	80
$\chi_{\text{Г}} \cdot 10^6$	6,08	6,41	6,71	7,36	8,11	9,12	15,70	17,80	22,40
$\chi_{\text{М}} \cdot 10^6$	4742	5000	5240	5745	6440	7118	12250	13880	17492
$\mu_{\text{эфф}} \text{ мБ}$	3,48	3,47	3,47	3,47	3,48	3,47	3,47	3,46	3,40
Re ₂ Phen ₃ Cl ₈ (V)									
($\chi_{\text{диа}} = -255,4 \cdot 10^{-6}$)									
T, °K	298	283	268	237	217	172	163	144	80
$\chi_{\text{Г}} \cdot 10^6$	0,98	1,07	1,11	1,35	1,51	1,96	2,06	2,47	4,63
$\chi_{\text{М}} \cdot 10^6$	621,5	682,3	726,4	857,1	960,4	1244,5	1305,3	1571,2	2938,8
$\mu_{\text{эфф}} \text{ мБ}$	1,45	1,46	1,46	1,46	1,46	1,44	1,43	1,46	1,43

нитные моменты этих соединений находятся в согласии с теорией для иона Re⁴⁺ в поле симметрии O_h, при учете спин-орбитального взаимодействия для свободного иона и параметров межэлектронного отталкивания, а также, если допускается делокализация электрона с d-орбиталями на атомы лигандов.

В настоящей работе приводятся результаты изучения магнитного поведения комплексов четырехвалентного рения со смешанными лигандами, типа $(\text{АН})_2\text{ReX}_n\text{Y}_{6-n}$, где А — органический амин, а X и Y — Cl, Br или J (7) и соединение состава $(\text{Phen})_3\text{Re}_2\text{Cl}_8$. Измерение электронных спектров поглощения одномолярных растворов соединений первого типа позволяет отнести симметрию комплексных ионов к точечной группе D_{4h} ,

Таблица 2
Полосы (см^{-1}) в и.-к. спектрах комплексных соединений Ni и Re

$\text{NiPhen}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,5}$	<i>I</i>	$\text{NiPhen}(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}$	<i>I</i>	$\text{Re}_2\text{Phen}_3\text{Cl}_8$	<i>I</i>
1606	ср.	1615	ср.	1605	с.
1590	ср.	1588	ср.	1549	с.
1585	ср.	—	—	—	—
1520	с.	1524	с.	1529	ср.
1428	ср.	1433	ср.	1435	ср.
1215	ср.	1237	ср.	1242	ср.
1199	ср.	1154	ср.	1199	ср.
871	ср.	873	ср.	858	с.
850	с.	858	с.	850	с.
726	с.	728	с.	728	с.

что указывает на их транс-конфигурацию. Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея в интервале температур $300-80^\circ\text{K}$ (табл. 1). Соединения типа $(\text{АН})_2\text{ReX}_n\text{Y}_{6-n}$ подчиняются закону Кюри — Вейсса.

Понижение кубической симметрии до D_{4h} в явном виде не сказывается на магнитных свойствах комплексов $(\text{АН})_2\text{ReX}_n\text{Y}_{6-n}$. Замена двух атомов хлора в ReCl_6^{2-} на два атома брома вызывает большее понижение магнитного момента, чем замещение двух атомов брома в ReBr_6^{2-} на хлор. Возможным объяснением этого может служить то обстоятельство, что обменное взаимодействие в гексахлороренатах (IV) в основном осуществляется за счет лигандов, расположенных на аксиальных координатах, в то время как лиганды находящиеся в экваториальной плоскости, участвуют в обмене в меньшей степени.

Величина эффективного магнитного момента $\text{Re}_2\text{Phen}_3\text{Cl}_8$ меньше «только спиновой» для неспаренного электрона и мало зависит от температуры. На основании сопоставления и.-к. спектров $\text{Re}_2\text{Phen}_3\text{Cl}_8$ (Perkin — Elmer, mod 457) и фенантролиновых комплексов никеля (8) можно сделать вывод, что молекула 1,10-фенантролина координационно связана с атомом рения (табл. 2). По всей вероятности, симметрия атома в этом соединении отличается от октаэдрической, что приводит к электронной конфигурации, соответствующей низкоспиновому состоянию Re. Отсутствие изменения $\mu_{\text{эфф}}$ с температурой говорит в пользу того, что обменное взаимодействие между парамагнитными атомами не сказывается на магнетизме комплекса, а уменьшение эффективного магнитного момента по сравнению с теоретической величиной для $s' = 1/2$ обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и тетрагональным искажением.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Московский физико-технический институт

Поступило
10 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. И. Белова, Я. К. Сыркин и др., ЖСХ, 5, 281 (1964). 2 A. D. Westland, N. C. Whiwandker, Canad. J. Chem., 38, 1284 (1961). 3 В. И. Белова, Г. К. Бабешкина, Я. К. Сыркин, ЖСХ, 9, 464 (1968). 4 R. Colton, Austral. J. Chem., 18, 435 (1965). 5 R. Colton, R. Lewitus, S. Wilkinson, J. Chem. Soc., 10, 4122 (1960). 6 S. Rouschias, S. Wilkinson, Chem. Commun., 442 (1967). 7 Н. А. Субботина, В. В. Зеленцов, В. И. Спицын, Вестн. Московск. ун-в., сер. II, химия, № 6, 52 (1969). 8 A. Schilt, J. Am. Chem. Soc., 81, 2966 (1959).