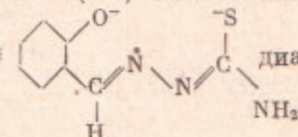


К. И. ТУРТА, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,
Н. В. ГЭРБЭЛЭУ, Р. А. СТУКАН

ГАММА-РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С ТИО- И СЕЛЕНОСЕМИКАРБАЗОНАМИ

В (1) методом гамма-резонансной (г.р.) спектроскопии нами было показано наличие спиновой изомерии (${}^6A_1 \rightleftharpoons {}^2T_2$) в комплексах Fe(III) с тиосемикарбазонами замещенных *o*-оксибензальдегидов. При низкой температуре оказалось устойчивым состояние 2T_2 , а при высокой — 6A_1 . Результаты этого исследования позволили выявить заселенность каждого из низших термов железа в отдельности, что нельзя было сделать на основании только магнитного изучения названных комплексов (2). Нами было проведено исследование более широкого круга комплексов этого типа, а именно комплексов Fe(II) и Fe(III) с тиосемикарбазонами — салицилового альдегида (H_2thsa), $thsa^- \equiv$



$H_2 dtho \equiv$ диацетилмоноксима (H_2dtho), пировиноградной кислоты (H_2thpu),

$thpu^- \equiv$ O — метилового эфира пировиноградной

кислоты (CH_3Hthpu), $CH_3thpu^- \equiv$, селеносемикар-

базона диацетилмоноксима (H_2dSeO), $H_2dSeO \equiv$, селеносемикар-

В комплексах с первыми четырьмя лигандами железа во всех случаях связано с O, N и S и меняется только характер кислородсодержащей функциональной группы. Большинство исследованных в работе веществ получалось по методикам, описанным ранее (3-6).

Соединение $Fe(CH_3thpu)_2$ (VII) было получено смешиванием стехиометрических количеств горячих метанольных растворов CH_3Hthpu и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ с последующим прибавлением рассчитанного количества

ацетата натрия. Выпавший шелковистый осадок в виде длинных темно-зеленых игл был отфильтрован, промыт спиртом и эфиром. Выход $\approx 80\%$ от теории. Соединение растворяется в метаноле, ацетоне и не растворяется в эфире. Элементарный анализ дает формулу $\text{FeC}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$, что согласуется с вычисленными данными.

Г. р. спектры комплексов снимались на установке электродинамического типа, работающего во временном режиме (7). Источник Co^{57} в матрице хрома при измерениях находился при комнатной температуре.

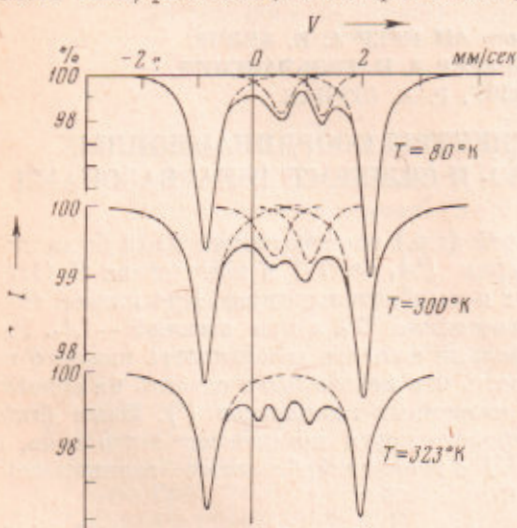


Рис. 1. Вид г.р. спектров комплекса III при различных температурах

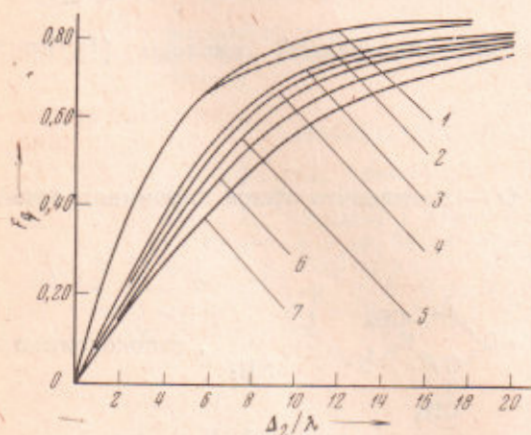


Рис. 2. Зависимость величины $F_0 = \text{к.р.}/5,6$ от параметров $\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2\lambda_0, T$ (по данным работы (9)). $\Delta_1 = 1/2\Delta_2$, 1 — $T = 77^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,90$; 2 — $T = 77^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,60$; 3 — $T = 300^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 1,00$; 4 — $T = 300^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,90$; 5 — $T = 300^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,80$; 6 — $T = 300^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,70$; 7 — $T = 300^\circ\text{K}$, $\alpha^2 = 0,66$

существенно превышает время жизни ядра $\text{Fe}^{57\text{m}}$ в $14,4$ кэв возбужденном состоянии ($\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ сек.) (аналогично случаям, описанным в работе (1)). Высокоспиновая форма наблюдается во всем температурном интервале, причем доля ее, определяемая из г.р. спектров (см. (1)), растет

при измерениях находился при комнатной температуре. Поглотители в виде измельченных порошков толщиной 10 мг/см^2 Fe по его естественному изотопному составу исследовались при температурах 77 и 300°K . Точность измерения и.с. и к.р. равна $\pm 0,04 \text{ мм/сек}$. Значения и.с. даны относительно нитропрусида натрия при комнатной температуре.

Для замера статической магнитной восприимчивости соединений был использован метод Гуи. При расчете магнитных моментов вводилась диамагнитная поправка, рассчитанная по инкрементам, взятым из (8).

Данные магнитных измерений и параметры г.р. спектров, приведенные в табл. 1, показывают, что хелаты I и II содержат Fe(III) в низкоспиновом состоянии (3T_2), а хелаты IV и V в высокоспиновом (6A_1). Fe(II) находится в высокоспиновом состоянии (5T_2) в хелатах VI и VII и в низкоспиновом (1A_1) — в комплексах VIII, IX. Для комплекса III (см. рис. 1) наряду с основным широким дублетом низкоспиновой формы наблюдалось поглощение в средней части спектра, отвечающее высокоспиновой форме, в согласии с данными (8).

Таким образом, в данном случае наблюдается тепловое равновесие спиновых состояний комплекса, причем время жизни комплекса в данном магнитном состоянии (τ_n) существенно превышает время жизни ядра $\text{Fe}^{57\text{m}}$ в $14,4$ кэв возбужденном состоянии ($\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ сек.) (аналогично случаям, описанным в работе (1)). Высокоспиновая форма наблюдается во всем температурном интервале, причем доля ее, определяемая из г.р. спектров (см. (1)), растет

Параметры г.р. спектров хелатов

Таблица 1

Соединение	Обозначение компл.	T, °K	И. с., мм/сек.	К. р., мм/сек	F _{гипс}	μ _{эфф} μВ	Доля высокоспиновой формы
Fe (III)							
NH ₄ [Fe (thsa) ₂] (3)	I	80 300	0,52 0,44	2,92 2,81	— —	2,50 (6)	—
NH ₄ [Fe (thpu) ₂] (4)	II	80 300	0,50 0,41	3,18 3,18	— —	1,98 (6)	—
NH ₄ [Fe (thpu) (thsa)] · 1½H ₂ O (6)	⁶ A ₁	80	0,78	0,77	—	три пика	0,23 0,38 0,38
		300	0,58	0,68	—		
		323					
	² T ₂	80	0,51	3,00	—		
		300	0,41	2,86			
		323	0,41	2,86			
FeCl ₂ (Hthsa) · 2,5H ₂ O (3)	IV	80 300	0,70 0,61	0,90 0,86	—	6,00 ± 0,03	—
FeBr ₂ (Hthsa) · 2,5H ₂ O (3)	V	80 300	0,71 —	1,00 —	—	5,98 ± 0,02	—
Fe (II)							
[Fe (Hthpu) ₂] · H ₂ O (4)	VI	80 300	1,29 1,22	3,31 2,63	0,592 0,470	5,18 ± 0,02	—
Fe(CH ₃ sthp) ₂	VII	80 300	1,26 1,14	2,90 2,70	0,518 0,482	5,08 ± 0,01	—
FeCl ₂ · 2H ₂ dtho (6)	VIII	80 300	0,51 0,48	0,77 0,68	—	диамагн. (5)	—
FeCl ₂ · 2H ₂ dSeO	IX	80 300	0,57 0,56	0,92 0,77	—	диамагн.	—

с температурой, но вплоть до 323° K основная доля комплекса находится в низкоспиновом состоянии. Эти данные указывают на то, что расстояние между наиболее низко лежащей по энергии компонентой уровня ²T₂ и уровнем ⁶A₁, сравнимо с kT, так что происходит термическое заселение уровня ⁶A₁. При этом в исследованной нами области температур не происходит обращения уровней.

Анализ величин квадрупольного расщепления (к.р.) и их температурной зависимости в случае высокоспиновой формы комплексов Fe(II) (3) и низкоспиновой формы комплексов Fe(III) (10) позволяет оценить вид волновой функции основного состояния иона и величины расщеплений термов кристаллическим полем и за счет спин-орбитального взаимодействия.

Низкоспиновые комплексы d⁵ обычно рассматриваются как низкоспиновые комплексы d⁶, у которых удален один электрон, так что появляется дырка в симметричном распределении электронного заряда t_{2g}-орбиталей, характерном для низкоспинового состояния d⁶. К.р. зависит от распределения заряда дырки по t_{2g}-орбиталям. Для исследованных низкоспиновых комплексов Fe(III), (I и II) к.р. равно соответственно 2,90 и 3,18 мм/сек и почти не зависит от температуры.

Отсюда следует, что в основном состоянии комплекса дырка локализована на d_{xy}-орбитали, причем величина расщепления термов аксиальной компонентой электрического поля много больше константы спин-орбитального взаимодействия (δ/ξ ≫ 1). Отметим, что наблюдавшиеся нами величины к.р. существенно больше максимального значения, равного 2,54 мм/сек, ожидаемого из расчетов Голдинга (10).

Для высокоспиновых комплексов Fe(II) на основе графиков, взятых из (9), были построены зависимости величины $F_d = \text{к.р. (мм/сек)}/5,6$ от величины, характеризующих расщепление терма 2T_2 кристаллическим полем (Δ_1 и Δ_2), и параметра ковалентности (α^2) при 77 и 300° К. (Константа спин-орбитального взаимодействия для Fe^{2+} 102 см^{-1} .)

Сравнивая полученные экспериментальные данные с графиком (рис. 2) для VI, мы нашли $\Delta_1 = 260 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_2 = 520 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha^2 = 0,95$. Для других комплексов соотношение $\Delta_1 = 1/2 \Delta_2$ не выполняется, так что определить эти параметры на основе графиков работы (9) не удается, однако более слабая температурная зависимость к.р. комплекса VII указывает на большее по сравнению с VI расщепление термов кристаллическим полем, т. е. хотя ближайшее окружение атома железа и не меняется, изменение природы кислородсодержащей функциональной группы существенно сказывается на электронной структуре хелата и его г.р. спектрах.

При замене S на Se (комплексы VIII и IX) наблюдается увеличение как и.с., так и к.р. Увеличение и.с., т. е. уменьшение электронной плотности на ядре ($|\psi_{3s}(0)|^2$) может быть связано либо с уменьшением заселенности s-орбиталей железа (σ-связи в комплексе), либо с возрастанием заселенности p- и d-валентных орбиталей, т. е. с усилением экранирования s-электронов.

Ниже приведены энергии связи валентных электронов S и Se (12):

	ns, см^{-1}	np, см^{-1}
S ($n = 3$)	167 000	94 000
Se ($n = 3$)	168 000	87 000

В образовании π-связей участвуют только p_x, y -электроны S и Se, а в образовании σ-связей с металлом главным образом p_z -электроны с некоторой примесью s-состояния. Таким образом, при замене S на Se следует ожидать смещения общей электронной плотности от лиганда к металлу, причем более значительного смещения по системе π-связей.

Таким образом, главным эффектом будет увеличение заселенности d-орбиталей железа, участвующих в образовании связей Fe—S(Se), приводящее к увеличению к.р. и уменьшению и.с. вследствие эффекта экранирования.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VIII 1970

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, В. И. Гольданский и др., ДАН, 196, № 5 (1971). ² Е. В. Иванов, Кандидатская диссертация, Долгопрудный, МФТИ, 1970. ³ А. В. Аблов, Н. В. Гербэлеу, ЖНХ, 10, в. 1, 61 (1965). ⁴ А. В. Аблов, Н. В. Гербэлеу, ЖНХ, 8, в. 7, 1854 (1970). ⁵ А. В. Аблов, Н. И. Беличук, ЖНХ, 8, в. 1, 77 (1963). ⁶ Е. В. Иванов, Б. В. Зеленцов и др., ДАН, 191, № 4, 827 (1970). ⁷ Л. А. Корытко, И. П. Суздаев, В. А. Трухтанов, Зав. лаб., 31, 1519 (1965). ⁸ П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958, стр. 88, 105. ⁹ R. Ingalls, Phys. Rev., 133A, 787 (1964). ¹⁰ R. M. Golding, Molecular Phys., 12, 13 (1967). ¹¹ В. И. Гольданский, Эффект Мёссбауэра и его применение в химии, Изд. АН СССР, 1963. ¹² C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Molecular Orbital Theory, N. Y.—Amsterdam, 1964, p. 122.