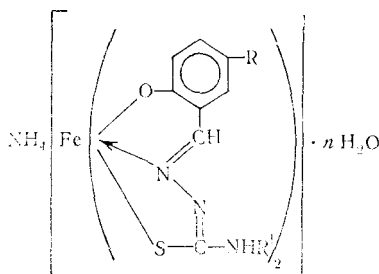


В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, Л. Г. БОГДАНОВА, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
И. В. ГЭРБЭЛЭУ, Ч. В. ДЯТЛОВА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТОВ Fe (III) С ТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ *o*-ОКСИАЛЬДЕГИДОВ

В продолжение работ (1-5) изучена магнитная восприимчивость хелатов Fe(III) с тиосемикарбазонами *o*-оксисальдегидов. С целью выяснения влияния заместителей R' и R на основное состояние атома железа(III) были исследованы соединения с комплексными анионами общей формулы *



При R = H R' = *o*-CH₃C₆H₄ и n = 3,5 (I); R' = *n*-CH₃C₆H₄ и n = 3,5 (II); R' = *n*-ClC₆H₄ и n = 0 (III); R' = *n*-BrC₆H₄ и n = 0 (IV); R' = *n*-CH₃OC₆H₄ и n = 1 (V). При R' = H и n = 0 R = CH₃ (VI); R = Cl (VII); R = Br (VIII); R = NO₂ (IX).

Магнитная восприимчивость измерялась в интервале 80—400° K на модернизированных весах Фарадея, принципиальная схема которых и методика измерений приведены в (1). В качестве эталонного вещества использовался HgCo(NCS)₂; $\mu_{\text{эфф}}$ рассчитывались по формуле $\mu_{\text{эфф}} = 2,84(\chi_m' T)^{1/2}$; поправки на диамагнетизм определялись из таблиц (6).

Результаты полученных экспериментальных данных представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Ранее (5) было показано, что замещение водорода в NH₂-группе на фенильный радикал (R' = C₆H₅) в NH₄[Fe(thsa)₂] (H₂thsa — тиосемикарбазон салицилового альдегида) почти не влияет на магнитные свойства, оба соединения являются низкоспиновыми. Из табл. 1 видно, что в том случае, когда в это фенильное кольцо вводятся заместители *o*-CH₃, *m*-CH₃, *n*-CH₃ и *n*-Br, происходит обращение термов ²T_{2g} и ⁶A_{1g}, о чем свидетельствует увеличение магнитного момента до 5,78—6,09 м.Б. При этом природа заместителя и его положение в фенильном кольце лишь в незначительной степени влияют на магнитные свойства комплексов. Зависимость обратной восприимчивости 1/χ_m' в интервале температур 80—300° K для хелатов I и IV подчиняется закону Кюри — Вейсса, а для II и III — закону Кюри.

Было подтверждено и подробно изучено впервые наблюдавшееся в (1) явление, состоящее в резком изменении магнитных параметров при адсорбции некоторой компоненты воздуха. Если вещество подвергнуть жесткой термической обработке, а именно нагреть в течение 2 час. при 400° K с одновременным вакуумированием до 10⁻² мм рт. ст., то, наряду с незначительным (~1%) уменьшением массы, происходит переход (в некоторых случаях очень резкий) вещества от низко- до высокоспинового состояния. Далее видно, что наличие адсорбированной компоненты

* Синтез хелатов будет опубликован в другом месте.

воздуха занижает величину $\mu_{\text{эфф}}$ почти для всех хелатов, замещенных в фенильной группе (заместители R). Это особенно сильно проявляется у хелата V. После описанной термической обработки, выдерживаемый в воздухе при постоянной температуре образец V постепенно в течение нескольких часов переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Этот переход сопровождается восстановлением первоначальной массы и, по-видимому, связан с поглощением компоненты воздуха.

Таблица 1

Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ исследованных хелатов

Соединение	До нагрева			После нагрева		Примечание
	T, °K	$\mu_{\text{эфф}}$, м.Б.	θ , °K	T, °K	$\mu_{\text{эфф}}$, м.Б.	
I	300 80	6,09	—3	400 80	6,09	Основн. сост. ${}^6A_{1g}$
II	300 80	6,04	0	400 80	6,04	То же
III	300 80	5,78	0	400 80	5,90	»
IV	300 80	4,64	4	400 80	5,80	»
V	300 80	2,65 2,41	—	400 80	5,92	
VI	300 80	2,49 2,05	15	400 300 80	5,82 2,90 2,17	Равновесие спиновых состояний ${}^6A_{1g} \rightleftharpoons {}^2T_{2g}$
VII	300 80	3,26 1,92	—	400 300 80	5,86 5,23 2,51	То же
VIII	300 80	4,04 2,06	—	400 300 80	5,84 5,54 2,21	»
IX	300 80	2,06 1,98	15	400 300 80	2,28 2,26 2,16	Основн. сост. ${}^2T_{2g}$ $\theta = 10^\circ\text{K}$ $\lambda = -238, k = 0,8, \Delta = 235$

Если природа заместителя и его положение в фенильном кольце, связанном с азотом NH_2 -группы тиосемикарбазида, не влияют на магнитные свойства соединения, поскольку этот азот не участвует в координации, то введение заместителя в бензольное кольцо салицилового альдегида сильно влияет на магнитную восприимчивость.

Как следует из табл. 1 введение в бензольное кольцо салицилового альдегида таких заместителей R, как $-\text{CH}_3$, Cl и Br (назовем их заместителями I рода) способствуют образованию аномальных хелатов VI—VIII, магнетизм которых объясняется тепловым равновесием различных спиновых состояний ⁽⁷⁾; введение группы NO_2 (заместитель II рода) стабилизирует низкоспиновое состояние хелата IX с основным термом ${}^2T_{2g}$. Используя результаты теоретического расчета температурной зависимости магнитного момента с учетом спин-орбитального взаимодействия и тетрагонального искажения ⁽⁸⁾, для этого терма были оценены параметры λ и Δ , хорошо передающие экспериментальный ход кривой $\mu_{\text{эфф}} - T$ хелата IX. Положительное значение Δ соответствует такому расщеплению орбитального триплета, при котором основным является орбитальный синглет ${}^2A_{2g}$. Из всех исследованных соединений наибольший интерес представляют хелаты VI—VIII, магнетизм которых обусловлен тремя факторами: 1) наличием заместителя I рода в бензольном кольце салицилового альдегида; 2) равновесием спиновых состояний ${}^6A_{1g} \rightleftharpoons {}^2T_{2g}$ в зависимости от температуры; 3) адсорбцией некоторой компоненты воздуха.

Рассмотрим зависимость $\mu_{\text{эфф}} - T$ и влияние термической обработки хелатов VI, VII и VIII на примере VII. Как видно из рис. 1, это соедине-

ние до жесткой термической обработки имеет $\mu_{\text{эфф}} = 3,26$ м. Б. при 300°K и $\mu_{\text{эфф}} = 1,92$ м. Б. при 80° , после нагрева $\mu_{\text{эфф}} = 5,23$ при 300° и $\mu_{\text{эфф}} = 2,51$ м. Б. при 80° , причем оба процесса воспроизводятся независимо от направления изменения температуры. После нагрева до 400°K комплекс теряет в массе 1,3%, которая восстанавливается до первоначальной в течение нескольких часов, причем магнитные свойства резко меняются, т. е. без

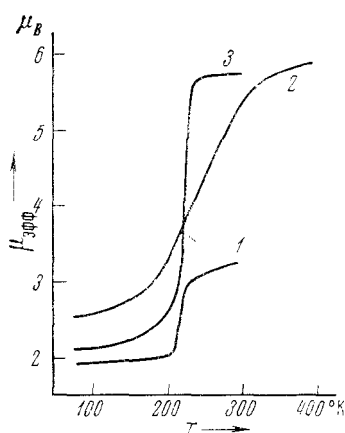


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\mu_{\text{эфф}} - T$ для соединения $\text{NH}_4[\text{Fe}(5\text{-Cl thsa})_2]$ (VII). 1 — до термической обработки; 2 — сразу после обработки; 3 — образец после термической обработки выдерживался сутки на воздухе

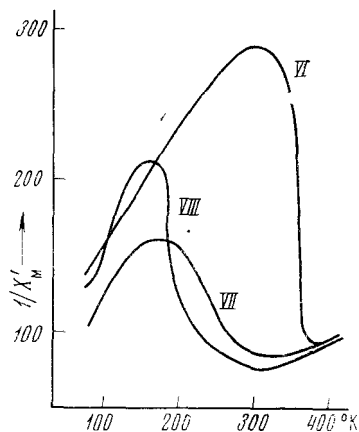


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/\chi'_M - T$ для соединений $\text{NH}_4[\text{Fe}(5\text{-CH}_3 \text{ thsa})_2]$ (VI), $\text{NH}_4[\text{Fe}(5\text{-Cl thsa})_2]$ (VII) и $\text{NH}_4[\text{Fe}(5\text{-Br thsa})_2]$ (VIII)

нагрева при комнатной температуре хелат становится высокоспиновым ($\mu_{\text{эфф}} = 5,74$ м. Б.), а при температуре кипения азота — низкоспиновым ($\mu_{\text{эфф}} = 2,40$ м. Б.). Последний процесс тоже не зависит от направления изменения температуры. На рис. 1 линии 1 и 3 соответствуют одной и той же навеске образца. Такое магнитное поведение, наблюдаемое для хелатов VI, VII и VIII, можно объяснить тем, что до жесткой термической обработки и после нее данные комплексы адсорбируют из воздуха разные компоненты. Исследования в этой области продолжаются; пока предполагается, что адсорбированными компонентами могут быть кислород и вода.

Известно, что у соединений, аномальное магнитное поведение которых объясняется наличием теплового равновесия между основным и первым возбужденным электронными уровнями, незначительное изменение в составе лигандов приводит к сильным изменениям в их свойствах. Для хелатов VI—VIII эффективный момент в предельных случаях высоких и низких температур постоянен и близок к низко- и высокоспиновому значениям. В области промежуточных температур происходит более или менее быстрое изменение магнитных свойств от одного предельного значения к другому, что иллюстрируется появлением максимумов и минимумов на кривых зависимости обратной восприимчивости от температуры (рис. 2).

Московский физико-технический институт

Поступило

Долгопрудный Моск. обл.

5 VI 1972

Институт химии Академии наук МССР

Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Иванов, Кандидатская диссертация, Долгопрудный, 1970.
- ² Е. В. Иванов, В. В. Зеленцов и др., ДАН, **191**, 827 (1970).
- ³ А. В. Аблов, В. И. Гольданский и др., ДАН, **196**, 1101 (1971).
- ⁴ В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин и др., Теоретич. и эксп. хим., **7**, 798 (1971).
- ⁵ В. В. Зеленцов, А. В. Аблов и др., ЖНХ, **17**, 1929 (1972).
- ⁶ G. Foëx, C. J. Gorter, L. S. Smits, Tables des Constantes sélectionnées de Diamagnétisme et de Paramagnétisme, Paris, 1957.
- ⁷ A. H. Ewald, R. L. Martin et al., Inorg. Chem., **8**, 1837 (1969).
- ⁸ B. N. Figgis, Trans. Farad. Soc., **57**, 498 (1961).