

УДК 541.667.03

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. КЛЕСОВА, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, академик В. И. СПИЦЫН
МАГНИТНЫЙ ОБМЕН В КОМПЛЕКСАХ ВАНАДИЛА
С ТРИДЕНТАТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Комплексные соединения ванадила обычно относятся к точечной группе C_{4v} , и аксиальная компонента поля лигандов, во много раз превышающая константу спин-орбитального взаимодействия, определяет не только спектроскопические, но и магнитные свойства. Следствием этого является близость $\mu_{эфф}$ к «только спиновой» величине и подчинение обратной восприимчивости закону Кюри — Вейсса. Однако при исследовании магнитных

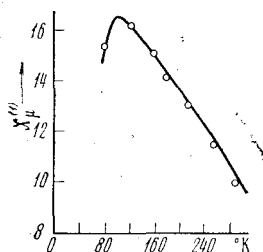


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости χ от температуры для 5-Br-салицилал- γ -пропанолимината ванадила

свойств внутрикомплексных соединений ванадила (в.к.с.) с шиффовыми основаниями типа салицилал-2-оксанилинов было обнаружено, что магнитные моменты подобных в.к.с. сильно зависят от температуры (¹⁻⁵). Одной из причин такой аномалии может быть обменное взаимодействие между атомами ванадила в димерной молекуле, подобной биядерным соединениям меди (⁶).

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных свойств впервые синтезированных в.к.с. ванадила с 2-формил-3-оксибензотиофен-о-оксанилином и замещенными салицилал-гидроксаликами.

Результаты анализа показывают, что состав этих комплексов отвечает формуле $(X - \text{LigVO})$:
 $C_{15}H_9NO_3SV$ (I); $C_{10}H_{10}NO_3ClV$ (II);
 $C_{10}H_{10}NO_3BrV$ (III); $C_{10}H_{11}NO_3V$ (IV);

$C_{14}H_{13}NO_3V$ (V); $C_9H_9NO_3V$ (VI); $C_{13}H_{11}NO_3V$ (VII). Магнитная восприимчивость измерялась в интервале температур 300–78° К. Полученные результаты приведены в табл. 1. Магнитная восприимчивость хелатов ванадила проходит через максимум, а магнитный момент, вычисленный по формуле

$$\mu_{эфф} = 2,84 \sqrt{(\chi_m - \chi_{т.н.п.})T}, \quad (1)$$

зависит от температуры, резко падая с ее уменьшением. Магнитные свойства полученных комплексов невозможно интерпретировать с точки зрения мономерной структуры. Используя модель спин-спинового обменного взаимодействия, мы применили уравнение Блинн и Бауэрс (⁷) для описания теоретического хода магнитной восприимчивости от температуры:

$$\chi_m^{(1)} = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} [1 + \frac{1}{3} \exp(-J/kT)]^{-1} + N_a. \quad (2)$$

Варьируя значения обменного интеграла J и g -фактора, мы получили величины этих параметров, наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным для комплексов I – IV, VI и VII.

Экспериментальные данные соединения V не описываются уравнением (2), вследствие зависимости обменного интеграла от температуры ($J_{290} = 221$, $J_{209,6} = 162$, $J_{162,1} = 131$, $J_{127,3} = 120$ и $J_{78,8} = 97,5$ см⁻¹). По-видимому,

Таблица 1

I. 2-Формил-3-оксибензотрифен-о-оксипанилат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	295,7	210,62	153,7	117,3	96,0	78,5
$\chi_M' \cdot 10^6$	979,5	1218,5	1410,5	1450,5	1406,5	1300,5
$\mu_{\text{эфф}}$	1,53	1,44	1,32	1,17	1,04	0,91

II. 5-Cl-салицилал-γ-пропанолиманат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	295,1	264,3	197,6	160,1	128,4	103,8	78,5
$\chi_M' \cdot 10^6$	962,6	1063,6	1273,6	1453,6	1563,6	1642,6	1467,6
$\mu_{\text{эфф}}$	1,51	1,50	1,42	1,37	1,27	1,18	0,96

III. 5-Br-салицилал-γ-пропанолиминат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	292,2	252,5	207,7	178,4	150,7	119,7	78,5
$\chi_M' \cdot 10^6$	1025	1134	1299	1404	1499	1620	1555
$\mu_{\text{эфф}}$	1,56	1,52	1,47	1,42	1,35	1,25	0,99

IV. Салицилал-γ-пропанолиминат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	291,2	238,2	198,4	164,5	122,8	86,4	78,2
$\chi_M' \cdot 10^6$	1100	1317	1501	1687	1942	1967	1949
$\mu_{\text{эфф}}$	1,61	1,59	1,55	1,49	1,39	1,17	1,10

V. 5,6-Бензосалицилал-γ-пропанолиминат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	290,2	261,7	236,5	209,6	162,2	127,3	93,4	78,8
$\chi_M' \cdot 10^6$	850,1	965,2	1053,7	1168,7	1469,6	1682	2027	2115,7
$\mu_{\text{эфф}}$	1,41	1,43	1,42	1,41	1,39	1,31	1,23	1,16

VI. Салицилал-β-этанолминат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	292	210,4	170,9	129,5	91,0	78,0
$\chi_M' \cdot 10^6$	684	690	680	584	402	361
$\mu_{\text{эфф}}$	1,27	1,08	0,97	0,78	0,54	0,48

VII. 5,6-Бензосалицилал-β-этанолминат ванадила

$T, ^\circ\text{K}$	294,2	272,4	238,2	161,02	77,4
$\chi_M' \cdot 10^6$	674,4	674,4	691,2	607,2	209,7
$\mu_{\text{эфф}}$	1,26	1,22	1,15	0,89	0,36

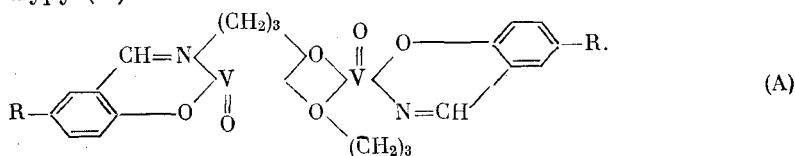
Таблица 2

Значения g-фактора и обменного интеграла, рассчитанные из уравнения (2)

Комп-лекс	g	$J, \text{см}^{-1}$	% ошибки	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{K}$	Комп-лекс	g	$J, \text{см}^{-1}$	% ошибки	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{K}$
I	1,96	139 ± 4	3	125	IV	1,99	102 ± 3	3	94
II	1,98	142 ± 11	8	128	VI	1,98	264 ± 28	10	240
III	1,98	131 ± 6	4,5	118	VII	1,98	290 ± 20	7	260

используемая в этом случае простая модель двух взаимодействующих атомов ванадила ($S = 1$) не в полной мере передает зависимость $\chi - T$ комплекса V. Как и для других соединений, здесь необходимо учитывать возможность обменного взаимодействия между димерами, а также вклад в общую восприимчивость от мономеров ($\chi_M^{(1/2)}$).

На рис. 1 приведена теоретическая зависимость $\chi - T$ для комплекса ванадила с 5-Br-салицилал-γ-пропанолимином. Соединения, для которых зависимость $\chi - T$ описывается уравнением (2), имеют, по-видимому, димерную структуру (A)



Взаимодействия же между димерными фрагментами в исследуемом интервале температур практически не сказываются на зависимости $\chi - T$. Как видно из табл. 2, величины обменных интегралов для в.к.с. ванадила на основе замещенных производных салицилал- γ -аминопропанола существенно не меняются при переходе от H к Cl и к Br. Это свидетельствует о том, что степень перекрывания $3d_{xy}$ -орбиталей металла мало зависит от рода заместителей в ароматическом ядре и в конечном счете не вызывает существенного изменения эффективного заряда атома ванадия.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Э. Г. Остапенко за предоставление основания Шиффа: 2-формил-3-оксибензотиофен-*o*-оксианилин.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1972

Московский физико-технический институт
Долгопрудный Моск. обл.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Зеленцов, ДАН, 139, № 5, 1110 (1961). ² В. В. Зеленцов, ЖНХ, 7, 1329 (1962). ³ И. Я. Каспарова, В. В. Зеленцов, ДАН, 173, 127 (1967). ⁴ A. P. Ginsberg, E. Koubek, H. J. Williams, Inorg. Chem., 5, 1656 (1966). ⁵ Y. Kuge, S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3972 (1970). ⁶ G. A. Barclay, B. F. Hoskins, J. Chem. Soc., 1965, 1979. ⁷ B. Bleaney, R. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., A214, 451 (1952).