

УДК 541.667.03

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

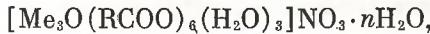
В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, Т. А. ЖЕМЧУЖНИКОВА, Ю. В. ЯБЛОКОВ, Х. М. ЯКУБОВ

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИМЕРНЫХ
ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ОКСИКАРБОКСИЛАТОВ ХРОМА(III)
И ЖЕЛЕЗА(III)

(Представлено академиком В. И. Спицыным 29 XII 1973)

Хотя гомоядерные карбоксилаты хрома и железа в течение долгого времени остаются предметом тщательного изучения (¹⁻³), механизм взаимодействия спинов неспаренных электронов и факторы, влияющие на величину спин-спинового взаимодействия, еще недостаточно ясны. Важное значение для более глубокого понимания природы магнитных взаимодействий в этих системах имеют исследования гетероядерных оксикарбоксилатов, содержащих в молекуле одновременно ионы Cr и Fe. В 1909 г. Вейланд (⁴) выделил кристаллические гетероядерные ацетаты хрома и железа. Однако кроме магнитных измерений (^{5, 6}) нет строгих доказательств того, что эти соединения являются индивидуальными, так как ни химический анализ, ни дифрактоскопические методы из-за изоморфности ацетатов хрома и железа не позволяют ответить на этот вопрос.

Нами впервые синтезированы и изучены магнитные свойства кристаллических гетероядерных оксикарбоксилатов хрома и железа общей формулы:



где Me_3 — Cr_2Fe и CrFe_2 , а RCOO — анионы пропионовой, бензойной и монохлоруксусной кислот.

Гетероядерные кластеры получены реакцией взаимодействия смесей азотокислых солей хрома и железа (в соотношении 1:2 и 2:1) с ангидридами карбоновых кислот в присутствии абсолютного этилового спирта (⁷). Бензоаты перекристаллизовывались из метанола, монохлорацетаты — из воды, а пропионаты из пропионовой кислоты. Состав и элементный анализ полученных комплексов приведены в табл. 1.

Под микроскопом все комплексы имеют вид однородных кристаллов одинаковой окраски. Карбоксилаты, содержащие группу Cr_2Fe , имеют красно-фиолетовый цвет, а CrFe_2 — красно-коричневый.

Индивидуальность гетероядерных комплексов установлена методом э.п.р. (⁸). Наблюдающийся при высоких температурах сложный протяженный спектр э.п.р. этих веществ трансформируется при температуре жидкого гелия в одиночную достаточно узкую линию, наличие которой однозначно доказывает индивидуальность гетероядерных соединений и отсутствие примесей в них.

Магнитные измерения полученных соединений, проведенные методом Фарадея в широком температурном интервале с использованием в качестве эталонного образца $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$, представлены в табл. 2.

Магнетизм исследуемых соединений также подтверждает их индивидуальность, потому что $\mu_{\text{афф}}$ гетероядерных карбоксилатов и механических смесей гомоядерных карбоксилатов (в соотношении 1:2 и 2:1) существенно различны. На рис. 1 показана зависимость $\mu_{\text{афф}}$ от состава механических смесей пропионатных кластеров. Магнитные моменты гетероядерных про-

Таблица 1

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	N	C	H	N
[CrFe ₂ O(CH ₂ ClCOO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃ ·3H ₂ O	16,06	3,02	1,69	15,82	2,63	1,54
[Cr ₂ FeO(CH ₂ ClCOO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃ ·3H ₂ O	15,76	3,06	1,83	15,89	2,65	1,54
[CrFe ₂ O(CH ₃ CH ₂ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃	29,36	5,08	2,18	29,44	4,91	1,91
[Cr ₂ FeO(CH ₃ CH ₂ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃	29,55	5,13	2,31	29,60	4,93	1,92
[CrFe ₂ O(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃	49,48	3,83	1,50	49,33	3,52	1,37
[Cr ₂ FeO(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃	49,07	3,60	1,63	49,52	3,54	1,38

Таблица 2

Эффективные магнитные моменты кластеров в расчете на один атом металла*

[Fe ₃ O(C ₂ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	294,0	246,0	224,0	204,0	176,0	154,0	129,0	105,0	92,0	79,4	
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,22	3,03	2,92	2,83	2,69	2,56	2,38	2,18	2,05	1,91	
[Fe ₂ CrO(C ₂ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	292,0	272,0	237,0	215,0	187,0	172,0	148,0	128,0	105,0	79,4	
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,04	2,96	2,84	2,71	2,56	2,49	2,32	2,18	2,00	1,78	
[FeCr ₂ O(C ₂ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	290,0	248,0	205,0	185,0	170,0	149,0	137,0	121,0	103,0	79,4	
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	2,89	2,71	2,50	2,38	2,30	2,16	2,08	1,97	1,84	1,63	
[Cr ₃ O(C ₂ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	290,0	273,0	244,0	208,0	195,0	166,0	140,0	123,0	96,0	79,4	
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,40	3,36	3,31	3,22	3,19	3,09	2,96	2,88	2,71	2,54	
[Fe ₃ O(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	295,0	274,0	260,0	247,0	227,0	212,0	171,0	149,0	81,0		
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,22	3,19	3,13	3,06	2,98	2,91	2,68	2,53	1,94		
[Fe ₂ CrO(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	298,0	278,0	246,0	223,0	188,0	154,0	119,0	115,0	78,0		
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,11	3,02	2,86	2,76	2,57	2,37	2,09	2,06	1,77		
[FeCr ₂ O(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	295,0	268,0	241,0	210,0	167,0	107,0	78,0				
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	2,94	2,82	2,69	2,53	2,26	1,82	1,56				
[Cr ₃ O(C ₆ H ₅ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]NO ₃											
<i>T</i> , К	296,0	272,0	234,0	211,0	187,0	148,0	83,0	78,0			
$\mu_{\text{эфф}}$, м. Б.	3,47	3,42	3,32	3,25	3,17	3,04	2,59	2,51			

* $\mu_{\text{эфф}} = 2,84 (X' M T)^{1/2}$ м. Б. Зависимость $\mu_{\text{эфф}} - T$ для монохлорацетатных кластеров представлена графически на рис. 2.

пионатов лежат значительно ниже прямой, полученной для механических смесей пропионатов.

Температурная зависимость магнитных моментов гетероядерных окси-карбоксилатов напоминает зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для гомоядерных карбоксилатов хрома и железа (¹⁻³) и качественно хорошо объясняется неэквивалентным антиферромагнитным обменным взаимодействием между ионами металлов в треугольном кластере с основным состоянием системы $S' = 1/2$.

С целью исследования корреляции между магнетизмом и обменными взаимодействиями $J_{M_i-M_i}$ и $J_{M_i-M_j}$ гомоядерных и гетероядерных триад, нами

также синтезированы и изучены магнитные свойства соответствующих гомоядерных карбоксилатов хрома и железа (табл. 2). Рис. 2 иллюстрирует на примере монохлорацетатных тримеров типичные температурные зависимости магнитных моментов серии оксикарбоксилатных кластеров, содержащих Cr_3 , Fe_3 , Fe_2Cr , FeCr_2 .

Кривые $\mu_{\text{эфф}} - T$ для гетероядерных соединений лежат заметно ниже аналогичных кривых для гомоядерных тримеров $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, при этом в исследуемом температурном интервале магнитные моменты карбоксилатов хрома выше $\mu_{\text{эфф}}$ тримерных комплексов железа, тогда как $\mu_{\text{эфф}}$

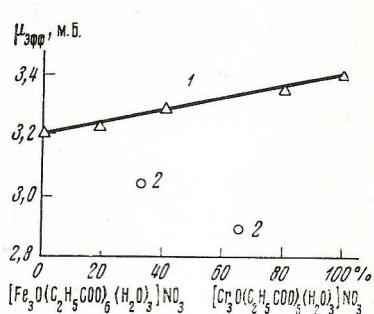


Рис. 1

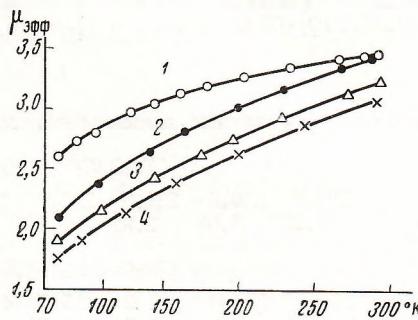


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ от состава механических смесей гомоядерных пропионатов хрома и железа (1) и гетероядерных пропионатных кластеров (2) при 291° К

Рис. 2. Экспериментальная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры для $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{CrFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) и $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4)

соединений, содержащих Cr_2Fe -группу, ниже $\mu_{\text{эфф}}$ CrFe_2 -кластеров. Учитывая этот факт и принимая во внимание, что максимальный спин гетероядерных тримеров ($S_{\text{CrFe}_2}^{\text{max}} = 13/2$, $S_{\text{Cr}_2\text{Fe}}^{\text{max}} = 11/2$) выше мультиплетности комплексов хрома ($S_{\text{Cr}}^{\text{max}} = 9/2$), разумно предположить, что эффективные обменные взаимодействия в гетероядерных кластерах сильнее, чем в карбоксилатах хрома.

В настоящее время установлено, что магнитные свойства трехъядерных кластеров следует аппроксимировать квадратичными и биквадратичными по спиновым переменным изотропными обменными взаимодействиями (^{9, 10}), а также антисимметричной частью анизотропных взаимодействий (¹¹). Учет этих эффектов для гомо- и гетероядерных триад требует обстоятельного анализа и ему будет посвящено специальное сообщение.

Московский физико-технический институт

Поступило 25 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Earnshaw, B. Figgis, J. Lewis, J. Chem. Soc., A, 1966, 1656.
- ² J. F. Dunkan, C. R. Kanekar, K. F. Mok, J. Chem. Soc., A, 1969, 480.
- ³ G. J. Long, N. T. Robinson et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 573.
- ⁴ R. Weinland, E. Gussmann, Ber., B. 42, 3881 (1909).
- ⁵ L. A. Welo, Phil. Mag., v. 6, 481 (1928).
- ⁶ H. M. Gijssman, T. Karantassis, J. Wucher, Physica, v. 20, 367 (1954).
- ⁷ K. Starke, J. Inogr. and Nucl. Chem., v. 13, 254 (1960).
- ⁸ Ю. В. Яблоков, В. А. Гапоненко и др., ЖЭТФ, т. 65, в. 5, 1979 (1973).
- ⁹ В. А. Гапоненко, В. А. Жихарев, Ю. В. Яблоков, ФТТ, т. 13, 2234 (1971).
- ¹⁰ Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ФТТ, т. 15, 29 (1973).
- ¹¹ В. А. Гапоненко, М. В. Еремин, Ю. В. Яблоков, ФТТ, т. 15, 1336 (1973).