

УДК 541.139

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, Н. А. СУББОТИНА, академик Викт. И. СПИЦЫН,
И. А. ЕМЕЛЬЯНОВА, А. И. БУСЕВ, В. К. АКИМОВ

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО РЕНИЯ

Магнитные свойства координационных соединений рения (IV) ($5d^3$ -электронная конфигурация) часто заметно отличаются от аналогичных соединений первого и второго переходных периодов. Это отличие вызвано увеличением в основном двух факторов: спин-орбитального взаимодействия (ξ) и магнитного обмена (J). Согласно простой теории Котани (¹), для конфигурации d^3 эффективный магнитный момент ($\mu_{эфф}$) лишь в малой степени будет зависеть от температуры даже при больших значениях ξ . Тем не менее учет примешивания высших состояний к основному и отклонение от связи Рассела — Саундерса позволяет предположить некоторое уменьшение эффективного магнитного момента в октаэдрических комплексах рения (IV), особенно при низких температурах. В еще боль-

Таблица 1
Эффективные магнитные моменты гексагалогеноренатов (IV)

Комплекс	$\mu_{эфф}$	θ° , К	Источник
K_2ReF_6	3,30		(2)
Rb_2ReF_6	3,24		(2)
Cs_2ReF_6	3,32		(3)
$(N_2H_6)ReF_6$	3,27		(4)
K_2ReCl_6	3,25		(2)
Cs_2ReCl_6	3,35	45	(2)
Ag_2ReCl_6	3,31	120	(5)
$(PyH)_2ReCl_6$	3,58	14	(2, 5)
$(QuinH)_2ReCl_6$	3,54	13	(2)
$(TolH)_2ReCl_6$	3,50	35	(2)
$DipyH_2ReBr_6$	3,40		(7, 8)
$(CH_3NH_3)_2ReCl_6$	3,58	38	(9)
$(BzIAnH)_2ReCl_6$	3,74		(10)
$(BtaH)_2ReCl_6$	3,59		(10)
$[2,6-(NH_2)_2PyH]_2ReCl_6$	3,64		(10)
$(3-NH_2PyH)_2ReCl_2Br_4$	3,63		(11)

Примечание. Quin — хинолин; BzIAn — бензальанилин; Tol — толлуидин; Bta — бензотриазол.

шей степени влияет на величину $\mu_{эфф}$ магнитный обмен между атомами рения в кристаллической решетке комплекса. Последнее обстоятельство неоднократно подчеркивалось многими авторами (²⁻¹¹). Учитывая оба эти фактора, следует ожидать для соединений четырехвалентного рения типа $K_2^+ReG_6$, где K^+ — однозарядный неорганический или органический катион, а G — Cl, Br или J, значительного уменьшения эффективного магнитного момента, а в некоторых случаях его зависимости от температуры.

(Anth)₂ReCl₆; $\chi_{\text{диам}} = -370 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	291,6	251,1	228,7	187,3	149,5	124,2	93,4	79,0
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	4770	5440	5960	7170	9160	11070	14640	17320
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,33	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32	3,32

(Anth)₂ReBr₆; $\chi_{\text{диам}} = -440 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	285,9	273	251,6	235,3	215,6	198,2	144,5	108,8	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	5890	6190	6640	7090	7710	8330	9320	14740	20040
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,68	3,68	3,67	3,67	3,66	3,65	3,64	3,60	3,58

(ДАНН)₂ReCl₆; $\chi_{\text{диам}} = -600 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	288,4	270,4	249,5	223,9	201,5	154,1	124,2	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6120	6540	7040	7850	8710	11350	14150	22000
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,77	3,77	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76

(ДАНН)₂ReBr₆; $\chi_{\text{диам}} = -660 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	283,1	257,1	232,0	211,6	186,6	160,5	128,2	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6520	7160	7900	8700	9750	11330	14160	22740
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,86	3,86	3,85	3,85	3,84	3,83	3,82	3,81

(ДАМНН)₂ReCl₆; $\chi_{\text{диам}} = -630 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	287,2	267	239,9	222,5	194,9	169,2	131,1	105,2	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6030	6510	7190	7770	8770	9970	12530	15790	20330
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,74	3,74	3,74	3,74	3,72	3,69	3,69	3,67	3,66

(ДАМНН)₂ReBr₆; $\chi_{\text{диам}} = -690 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	287,8	263,8	238,3	211	191,0	170,7	150,5	116,2	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6190	6780	7400	8330	9140	10130	11510	14690	21530
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,79	3,79	3,77	3,76	3,75	3,74	3,74	3,73	3,72

(ДАПМН)₂ReCl₆; $\chi_{\text{диам}} = -670 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	288,4	248,0	214,0	179,3	158,6	135,1	94,0	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6120	7050	8030	9630	10820	12570	17770	20690
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,77	3,76	3,74	3,73	3,71	3,70	3,67	3,64

(ДАПМН)₂ReBr₆; $\chi_{\text{диам}} = -740 \cdot 10^{-6}$; $\theta = -17,5^\circ \text{K}$

$T, ^\circ\text{K}$	286,3	264,5	243,3	208,3	180,8	151,9	123,1	90,4	79,4
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6340	6820	7360	8580	9790	11590	14090	19040	21040
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,83	3,81	3,80	3,79	3,77	3,76	3,74	3,72	3,70

(ДАФМН)₂ReCl₆; $\chi_{\text{диам}} = -700 \cdot 10^{-6}$

$T, ^\circ\text{K}$	289,0	268,4	228,6	193,1	150,5	120,9	80,0
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	5990	6430	7580	8930	11400	13930	20100
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,74	3,73	3,73	3,73	3,72	3,69	3,60

(ДАФМН)₂ReBr₆; $\chi_{\text{диам}} = -770 \cdot 10^{-6}$; $\theta = -20^\circ \text{K}$

$T, ^\circ\text{K}$	287,0	273,6	249,5	192,3	119,7	80,6
$\chi_{\text{M}} \cdot 10^6$	6210	6480	6990	8910	13970	19970
$\mu_{\text{эфф}}, \text{м. Б}$	3,80	3,78	3,75	3,73	3,68	3,62

Сопоставление магнитных свойств анионов ReG_6^{2-} с различными катионами (табл. 1) позволило нам сделать вывод, что большой органический катион может служить своеобразным диамагнитным разбавителем (⁹⁻¹¹).

Рентгеноструктурное исследование соединений такого типа (¹²) показало наличие слоисто-островной структуры, образованной октаэдрическими анионами ReG_6^{2-} и плоскими молекулами органических катионов. И хотя, казалось бы, парамагнитные центры надежно изолированы друг от друга шестью лигандами, расположенными в вершинах октаэдра, тем не менее магнитный обмен может осуществляться по цепочке $-\text{Re}-\text{G}-\text{G}-\text{Re}-$ как в слое, так и между слоями.

Очевидно, что расстояние между слоями будет определяться размером и строением катионов и может быть значительно увеличено путем введения соответствующего катиона. Действительно, гексахлороренаты (IV) с катионами — бензальбанилином, бензатриазолом, производными пиридина (⁹⁻¹¹) имеют величину $\mu_{\text{эфф}}$, приближающуюся только к спиновому значению (3,6 — 3,7 м. Б.).

В этой статье исследованы магнитные свойства гексагалогеноренатов антипирина и его производных типа $(\text{АН})_2 \text{ReG}_6$ (¹³), где А — антипирин (Ant), диантипирилметан (ДАМ), диантипирилметилметан (ДАММ), диантипирилпропилметан (ДАПМ), диантипирилфенилметан (ДАФМ).

Магнитные измерения приведены методом Фарадея относительным способом в интервале температур 80—300 К.

Результаты измерений приведены в табл. 2. Все измеренные соединения подчиняются закону Кюри или Кюри — Вейсса с небольшими константами Вейсса.

Интересно отметить, что для всех изученных соединений впервые наблюдается высокое значение эффективного магнитного момента, в отдельных случаях приближающееся при комнатной температуре к 3,88 м. Б. для $S = 3/2$. Это наводит на мысль, что определяющим фактором в магнитных свойствах гексагалогеноренатов (IV) изучаемого типа является обменное магнитное взаимодействие, которое может существенно зависеть от природы и размеров органического катиона. Вклад же от спин-орбитального взаимодействия оказывается минимальным вследствие того, что параметр $\eta = \zeta / (3B + C) *$ в конечном счете будет зависеть от симметрии комплекса: чем ближе его симметрия к идеально октаэдрической, тем меньше возможность примешивания вышележащих состояний. И хотя во всех соединениях рассматриваемым фрагментом служит октаэдрический анион ReG_6^{2-} (различаются лишь катионы), отклонение от октаэдрической симметрии, помимо всех прочих факторов, может быть связано с поляризующим действием катиона. Небольшие однозарядные ионы щелочных металлов оказывают более сильное поляризующее действие, следствием чего является весьма существенная деформация аниона. (Возвращаясь к табл. 1, мы видим тому подтверждение). С другой стороны, чем меньше катион, тем меньше то диамагнитное разбавление, которое он может создавать.

Таким образом, наблюдается симбатное влияние размера, заряда и строения катиона на оба фактора, определяющих магнитные свойства изучаемых соединений: спин-орбитальное взаимодействие и магнитный обмен.

Поляризующее действие органических катионов значительно меньше, поэтому в соединениях с антипирином симметрия иона наилучшим образом приближается к идеально октаэдрической.

Таким образом, в противоположность бытующему до сих пор мнению (²), что катион лишь в незначительной степени влияет на магнитные свой-

* B, C — параметры Рака.

ства парамагнитного аниона, можно с уверенностью говорить о существенном диамагнитном разбавлении, создаваемом определенным классом органических катионов.

Авторы благодарны А. П. Богданову за помощь в работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Kotani, J. Phys. Soc. Japan, 4, 293 (1949). ² А. Б. Нейдинг, Физическая химия, Магнетохимия, гл. IV, М., 1970. ³ B. M. Figgis, S. J. Lewis, F. E. Mabbs, J. Chem. Soc., 1961, 3138. ⁴ E. Weise, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 283, 377 (1965). ⁵ B. Erlec, H. Selig, H. H. Hyman, Inorg. Chem., 6, № 10, 1775 (1967). ⁶ G. E. Boyd, C. M. Nelson, W. T. Smith, J. Am. Chem. Soc., 76, 348 (1954). ⁷ В. И. Белова, Я. К. Сыркин и др., ЖСХ, 5, 281 (1964). ⁸ M. C. Chakravorti, J. Indian Chem. Soc., 44, № 9, 809 (1967). ⁹ Н. А. Субботина, Е. В. Иванов и др., ДАН, 188, № 6, 1336 (1969). ¹⁰ В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина и др., ЖНХ, № 1, 3283 (1970). ¹¹ Н. А. Субботина, Г. М. Клесова и др., ДАН, 192, № 4, 821 (1970). ¹² H. Elinor, Inorg. Chem., 6, № 2, 211 (1967). ¹³ В. Р. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, ЖАХ, 25, 1938 (1970).