

УДК 541.667.03

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, И. К. СОМОВА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ $Mn(III)$
ТИПА $[Mn(Salen)]_2O$

(Представлено академиком В. И. Спицыным 19 VI 1972)

Большинство исследованных соединений $Mn(III)$ с основаниями Шиффа (¹⁻⁸) оказались высокоспиновыми, часть из которых характеризуется лишь слабым антиферромагнитным взаимодействием (^{1, 3, 7}). Вместе с тем известны фталоцианиновые комплексы $Mn(III)$ (⁹) и хелаты $Fe(III)$ с тетрадентатными шиффовыми основаниями (^{10, 11}), в которых атомы марганца и железа связаны в димерный комплекс кислородным мостиком. Строение и магнитные свойства соединений $Mn(III)$ определяются не только природой шиффова основания, но во многом обусловлены свойст-

Таблица 1

Соединения	Найдено, %						Вычислено, %					
	C	H	Mn	N	Br	Cl	C	H	Mn	N	Br	Cl
$[Mn-(5Br-Salen)]_2O \cdot 2H_2O$	37,96	2,70	10,56	6,05	—	—	38,0	2,77	10,9	5,55	—	—
$[Mn-(3Br-Salen)]_2O \cdot 2DMFA$	40,33	3,88	9,48	8,14	27,75	—	40,72	3,42	9,74	7,5	28,6	—
$[Mn-(3CH_3O-Salen)]_2O \cdot 2H_2O$	52,86	4,67	13,68	6,96	—	—	53,0	4,92	13,50	6,9	—	—
$[Mn-(5Cl-Salen)]_2O \cdot DMFA \cdot H_2O$	47,22	3,59	11,90	8,01	—	15,42	47,40	3,72	12,4	7,89	—	—
												-16,0

Таблица 2

Магнитная восприимчивость $\mu_{эфф}$ соединений $Mn(III)$

$[Mn-(3CH_3O-Salen)]_2O \cdot 2H_2O$, $\chi_{диа}^* = -234,52 \cdot 10^{-6}$

T, °K	272,49	252,90	223,76	200,71	172,0	142,8	125,35	96,30	77,7
$10^6 \cdot \chi_M'$	1295,5	1304,5	1248,5	1248,5	1166,5	1065,5	1004,5	859,5	760,5
$\mu_{эфф}^{**}$, м. Б.	1,69	1,63	1,51	1,42	1,27	1,11	1,01	0,82	0,69

$[Mn-(5Br-Salen)]_2O \cdot 2H_2O$, $\chi_{диа}^* = -263,77 \cdot 10^{-6}$

T, °K	270,0	257,11	236,19	228,42	215,88	197,48	183,56	166,13	144,67	116,6	91,35	77,7
$10^6 \cdot \chi_M'$	1605	1553	1525	1525	1525	1553	1545	1525	1514	1359	1191	1185
$\mu_{эфф}^{**}$, м. Б.	1,85	1,80	1,71	1,66	1,63	1,57	1,52	1,43	1,33	1,13	0,94	0,86

$[Mn-(5Cl-Salen)]_2O \cdot DMFA \cdot H_2O$, $\chi_{диа}^* = -267,69 \cdot 10^{-6}$

T, °K	285,88	266,42	245,72	210,98	182,37	172,0	152,1	127,1	96,0	76,2
$10^6 \cdot \chi_M'$	2552,7	2573,7	2573,7	2557,7	2527,7	2527,7	2529,7	2407,7	2197,4	2009,7
$\mu_{эфф}^{**}$, м. Б.	2,44	2,35	2,26	2,09	1,93	1,88	1,76	1,57	1,30	1,10

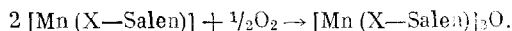
$Mn-(3Br-Salen)]_2O \cdot 2DMFA$, $\chi_{диа}^* = -314,41 \cdot 10^{-6}$

T, °K	292,85	260,21	245,03	231,4	217,72	193,92	164,10	150,52	123,32	91,90	77,4
$10^6 \cdot \chi_M'$	2244	2284	2333	2279	2334	2354	2473	2473	2584	2675	2714
$\mu_{эфф}^{**}$, м. Б.	2,30	2,19	2,15	2,06	2,02	1,92	1,81	1,73	1,60	1,41	1,30

* Расчет диамагнитных поправок по (¹²).

** $\mu_{эфф} = 2,84 \sqrt{\chi_M' \cdot T}$.

вами растворителя, в среде которого осуществляется синтез (², ⁸). Используя в качестве растворителя диметилформамид (ДМФА), мы синтезировали четыре новых комплекса Mn(III) окислением кислородом воздуха соответствующих хелатов Mn(II)



Анализ полученных соединений приведен в табл. 1.

Магнитная восприимчивость измерена методом Фарадея в интервале 78–300° К с использованием в качестве эталона $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ и приведена в табл. 2, из данных которой видно, что магнитные свойства всех четырех

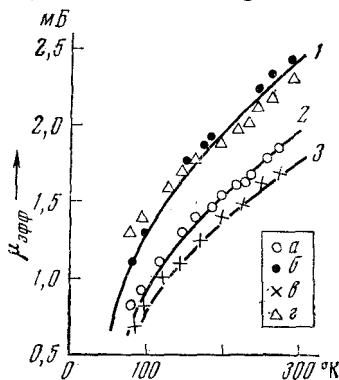


Рис. 1. Зависимость магнитного момента димерных хелатов Mn(III) от температуры. 1, 2, 3 — теоретические кривые, обменные интегралы которых $I = -61, -87, -105 \text{ см}^{-1}$ соответственно; $a - [\text{Mn} - (5\text{Br} - \text{Salen})]_2 \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $b - [\text{Mn} - (5\text{Cl} - \text{Salen})]_2 \text{O} \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $c - [\text{Mn} - (3\text{CH}_3\text{O} - \text{Salen})]_2 \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d - [\text{Mn} - (3\text{Br} - \text{Salen})]_2 \text{O} \cdot 2\text{ДМФА}$

соединений близки между собой и характеризуются следующими особенностями: эффективные магнитные моменты значительно ниже только спиновой величины для четырех неспаренных электронов (4,9 м.Б.) и резко уменьшаются с понижением температуры. По-видимому, обнаруженная зависимость ($\mu_{\text{эфф}} - T$) может быть объяснена обменным спин-спиновым взаимодействием, осуществляющимся между атомами Mn(III) в димерных молекулах. Используя модель изотропного антиферромагнитного обменного взаимодействия для $S = 2$ (¹²), мы получили хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов для всех обсуждаемых соединений при значениях обменных интегралов $I = -61 \div -105 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1 экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}} - T$ сопоставлены с теоретическими для $n = 2$ при $g = 2$; совпадение опытных данных и результатов расчета согласуется с нашим предположением о димерности полученных соединений. Наиболее вероятно, что обменное взаимодействие в этих комплексах осуществляется через кислородный мостик, как это имеет место в комплексах Fe(III) с такими же лигандами (¹⁰, ¹¹).

Московский физико-технический институт

Поступило
15 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Earnshaw, E. A. King, L. F. Larkworthy, J. Chem. Soc. A, 1968, 1048.
- ² I. Lewis, F. E. Mabbs, H. Weigold, J. Chem. Soc. A, 1968, 1699. ³ A. Van Den Bergen, K. S. Murray et al., Austr. J. Chem., 22, 39 (1969). ⁴ B. C. Sharma, C. C. Patel, Indian J. Chem., 8, 747 (1970). ⁵ C. C. Patel, C. P. Prabhakaran, J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 3316 (1969). ⁶ B. C. Sharma, C. C. Patel, Indian J. Chem., 8, 94 (1970). ⁷ B. Das Sarma, R. Roy, et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 14 (1964). ⁸ T. Yarino, T. Matsushita et al., J. Chem. Soc. D, 1970, 1317. ⁹ L. H. Vogt, A. Zalkin, D. H. Templeton, Science, 151, № 3710, 569 (1966). ¹⁰ I. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards, J. Chem. Soc. A, 1967, 1014. ¹¹ V. V. Zelentsov, Proc. 10th ICCS, Tokyo—Nikko, 1967, Abstr. Papers, Tokyo, Chem. Soc. Japan, 1967, p. 340. ¹² A. Earnshaw, I. Lewis, B. N. Figgis, J. Chem. Soc. A, 1966, 1656. ¹³ Современная химия координационных соединений, ИЛ, 1963, гл. 6.