

В. Т. КАЛИННИКОВ, Г. М. ЛАРИН, В. М. НОВОТОРЦЕВ,  
Т. С. БЕЛОПОТАПОВА, Т. В. ЛЫСЯК, И. С. КОЛОМНИКОВ

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 20 XII 1973)

Аномалии магнитного поведения полиядерных комплексов переходных металлов, обусловленные наличием спин-спиновых обменных взаимодействий по связям металл — металл или сверхобмена через атомы лигандов, в последнее время широко исследуются в различных аспектах. Одним из наиболее плодотворных методов изучения такого класса соединений является метод статической магнитной восприимчивости, измеряемый в широком температурном интервале.

Наибольшее число работ в этой области посвящено магнетизму полиядерных систем  $3d$ -элементов, что отражено в ряде обзоров <sup>(1-3)</sup>. Полиядерных комплексов Rh (I) и Rh (II) с электронными конфигурациями  $4d^8$  и  $4d^7$  соответственно известно весьма немного, и они практически диамагнитны. К таковым относятся  $Rh_2(C_5H_5)_4$  <sup>(4)</sup>,  $(Ph_3P)_4Rh_2Cl_2$  <sup>(5)</sup>, карбоксилатные комплексы типа  $L_2Rh_2 \cdot (OCOR)_4$  <sup>(6)</sup>.

В настоящем сообщении представлены результаты измерения магнитных свойств двух парамагнитных комплексов родия с углекислым газом — ранее описанного в литературе соединения родия  $L_2(CO)Rh(CO_2)Rh(CO)L$  (I) <sup>(7)</sup> и впервые синтезированного комплекса родия  $L_2(CO)Rh(CO_2)_2Rh(CO)L$  (II) ( $L=Ph_3P$ ) <sup>(8, 9)</sup>. Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов исследовалась методом Фарадея в температурном интервале 77—295° К. В табл. 1 приведены значения  $\mu_{эфф}$  в расчете на один ион Rh для обоих исследованных комплексов при различных температурах, вычисленных по обычной формуле:

$$\mu_{эфф} = 2,84(\chi_m' T)^{1/2}. \quad (1)$$

Как видно из данных табл. 1, магнитные моменты I и II при комнатной температуре близки к только спиновым величинам для двух (2,83 м.Б.) и трех (3,87 м.Б.) неспаренных электронов, соответственно. По мере охлаждения образцов  $\mu_{эфф}$  в обоих случаях обнаруживают сильное монотонное падение. Причиной обнаруженного магнитного поведения исследованных комплексов могут быть антиферромагнитные спин-спиновые обменные взаимодействия между ионами родия, осуществляемые в рамках сложных полиядерных молекул.

Мы провели сравнение наших экспериментальных величин  $\mu_{эфф}$  с теоретическими значениями для димерных молекул с обменно связанными ионами, имеющими спин  $S=1$  и  $S=3/2$ . В рамках модели Гейзенберга —

Таблица 1

(CO) $L_2$ Rh(CO) $_2$ RhL(CC)		(CO) $L_2$ Rh(CO) $_2$ RhL(CO)	
T, °K	$\mu$ , м.Б.	T, °K	$\mu$ , м.Б.
295	2,61	295	3,73
260	2,48	268	3,65
232	2,36	230	3,44
193	2,18	181	3,10
157	1,98	141	2,79
110	1,68	109	2,50
77	1,42	78	2,14

Дирака — Ван-Флека обменный гамильтониан таких димерных систем имеет вид

$$H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2, \quad (2)$$

где  $J$  — обменный интеграл, а  $\hat{S}_1$  и  $\hat{S}_2$  — спиновые операторы.

Найдя систему энергетических уровней  $E_i(S)$  для случаев  $S_1=S_2=1$  (I) и  $S_1=S_2=3/2$  (II) и, подставив значение  $E_i(S)$  в формулу Ван-Флека <sup>(10)</sup>

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{g^2 \sum S(S+1)(2S+1) \exp(-E_i(S)/kT)}{\sum (2S+1) \exp(-E_i(S)/kT)}, \quad (3)$$

получим для I

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = 6g^2 \frac{5 + \exp(-4J/kT)}{5 + 3 \exp(-4J/kT) + \exp(-6J/kT)} + N_a \quad (4)$$

и для II

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = 6g^2 \frac{14 + \exp(-10J/kT) + 5 \exp(-6J/kT)}{7 + 5 \exp(-6J/kT) + 3 \exp(-10J/kT) + \exp(-12J/kT)} + N_a, \quad (5)$$

где  $g$  — фактор Ланде,  $N_a$  — не зависящий от температуры парамагнетизм.

Наиболее близко экспериментальные значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для соединения I аппроксимируются формулой (4), а для соединения II — формулой (5) (рис. 1). Однако очевидно, что температурный ход экспериментальных значений  $\mu_{\text{эфф}}$  для обоих комплексов все же отличается от хода теоретических кривых. Одной из причин обнаруженного расхождения экспериментальных и теоретических данных могут быть спин-орбитальные эффекты, не учитываемые в модели Гейзенберга — Дирака — Ван-Флека, но более существенным фактором представляется нестрогость избранной модели парного обмена в магнитно-изолированных димерных кластерах по сравнению с реально существующей картиной. По-видимому, эффективное экранирование друг от друга кластерных комплексов элементов 2-го и 3-го переходных периодов весьма трудно достижимо и в общем случае необходимо учитывать также и межкластерный обмен <sup>(11)</sup>.

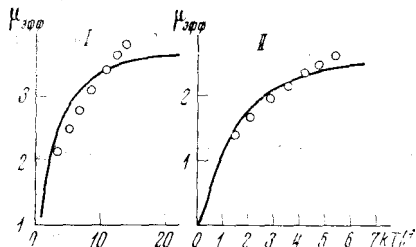


Рис. 1. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов I и II. Сплошная линия — теоретический расчет: для I по формуле (4),  $g=2$ ;  $-J=48 \text{ см}^{-1}$  и для II по формуле (5),  $g=2$ ;  $-J=15 \text{ см}^{-1}$

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. L. Martin, In: New Pathways in Inorganic Chemistry, Cambridge, 1968.
- <sup>2</sup> E. Sinn, Coord. Chem. Rev., v. 5, 313 (1970). <sup>3</sup> A. P. Ginsberg, Inorg. Chim. acta Rev., v. 5, 45 (1971). <sup>4</sup> E. O. Fischer, H. Wawersik, J. Organomet. Chem., v. 5, 559 (1966). <sup>5</sup> R. D. W. Kemmitt, D. I. Nichols, R. D. Peacock, Chem. Commun., № 12, 599 (1967). <sup>6</sup> В. И. Белова, З. С. Дергачева, ЖНХ, т. 16, 3065 (1971). <sup>7</sup> Y. Ywashita, A. Hayata, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 2525 (1969). <sup>8</sup> I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, M. E. Vol'pin, Proc. XV-th Intern. Conf. on Coordin. Chem., v. 2, Moscow, 1973, p. 589. <sup>9</sup> I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova et al., J. Organomet. Chem., v. 67, C25 (1974). <sup>10</sup> I. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932. <sup>11</sup> A. P. Ginsberg, M. E. Lines, Inorg. Chem., v. 11, 2289 (1972).