

- ОКН
вх

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

РЯБОВА Наталья Александровна

СТРОЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНАТОВ Fe(III) И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИХ АНОМАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

(02.00.04 - физическая химия)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1981

Работа выполнена в лаборатории кристаллохимии Ордена
Ленина Института химической физики АН СССР

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Зеленцов В.В.,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Пономарев В.И.

Официальные оппоненты:

академик АН МССР Малиновский Т.И.,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Ходашова Т.С.

Ведущая организация:

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Защита состоится " ____ " _____ 1981 года в 10 часов
на заседании специализированного совета К 002.37.01 в
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1981 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Иванчикова И.Ф.

Иванчикова И.Ф.

Актуальность темы определяется теоретической и практической значимостью проблемы установления связи "структура - свойства".

Координационные соединения переходных элементов d⁴⁻⁸ могут быть либо высокоспиновыми (ВС), либо низкоспиновыми (НС). Однако для немногочисленной группы комплексов установлено, что они способны при внешних воздействиях (температура, давление) постепенно или скачкообразно обратимо переходить из ВС состояния в НС. Это связано с тем, что реальная симметрия и сила поля лигандов в этих системах обуславливает близкое расположение или пересечение уровней разной спиновой мультиплетности (явление crossover).

К числу таких соединений принадлежат открытые в 1969 году В.В.Землецовым и Н.В.Гербалеу X-салицилалтиосемикарбазонаты Fe(III) общей формулы $M[Fe(X-tsa)_2] \cdot nH_2O$, отличающиеся разнообразием типов (в зависимости от M, X и n) спиновых переходов, инициируемых температурой.

Цель работы состояла в установлении корреляции между кристаллической структурой и температурно зависимыми магнитными свойствами тиосемикарбазонатов Fe(III).

Научная новизна. Методом температурного рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение 6 комплексных соединений Fe(III). Установлена корреляция между строением координационного узла и спиновым состоянием ионов Fe(III). Для диагностики спинового состояния иона Fe(III) в тиосемикарбазонатах предложена длина связи Fe-S. Обнаружены и исследованы проявления спиновой изомерии в кристаллах.

Практическая ценность работы. Рентгеноструктурное исследование 6 комплексных соединений Fe(III) надежно характеризует их состав и строение. Полученные результаты позволяют объяснить своеобразие магнитные свойства тиосемикарбазонатов Fe(III) и могут быть использованы для определения методом кристаллохимической идентификации спинового состояния ионов Fe(III) в соответствующих

соединениях. Закономерности, обнаруженные для тиосемикарбазонатов Fe(III), позволяют объяснить многообразие видов зависимости $\mu_{\text{эфф.}}(T)$ стоззоверг-комплексов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы опубликованы в трех статьях и доложены на IV Всесоюзном совещании по физическим и математическим методам в координационной химии, (Кишинев, 1977 г.), I Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Звенигород, 1977 г.), XI Международном конгрессе по кристаллографии (Варшава, 1978 г.), XII Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей для исследования материалов (Звенигород, 1979 г.), II Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Тбилиси, 1980 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы. Глава I содержит анализ литературных данных рентгеноструктурного изучения стоззоверг-трисдидтиохелатов Fe(III). Эти соединения выбраны потому, что атом железа в них координирован донорными атомами одного сорта, S, что позволяет считать их удобными моделями при рассмотрении связи между геометрией координационного узла Fe(III), факторами, приводящими к ее искажению, и спиновым состоянием комплекса, в то время, как в тиосемикарбазонатах координационный узел заведомо искажен из-за разной природы донорных атомов (S, O, N). В главе 2 изложена методика эксперимента. В главах 3-6 описаны молекулярные и кристаллические структуры исследованных соединений. Глава 7 посвящена обсуждению полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Кристаллы изученных соединений (табл. I) синтезированы Н.В. Гербулеву и Ч.В. Дятловой (I, III-V), В.Н. Кафтанат (VI) в Институте химии АН МССР; для комплекса II с целью получения пригодных для исследования монокристаллов синтез был повторен нами. Данные по магнитным измерениям получены ранее в лаборатории магнетохимии МФТИ и это-

чены В.И. Шпилевым.

При проведении рентгеноструктурного исследования в широком интервале температур использована специально созданная для этой цели методика исследования и разработанная в ОИХФ АН СССР автоматизированная система рентгеноструктурных исследований ДАР-УМ - БЭСМ-6. Система базируется на двухсторонней связи дифрактометра ДАР-УМ с ЭВМ БЭСМ-6. Наличие двухсторонней связи позволяет осуществлять оперативный контроль за ходом текущего эксперимента и обработку экспериментальных данных на любом его этапе.

Начальный этап температурных исследований проводился на поликристаллах в низкотемпературной и высокотемпературной приставках к дифрактометру ДРОН-1,5 от температуры жидкого азота до температуры разложения соединений с целью выяснения оптимальных условий для проведения рентгеновского эксперимента на монокристаллах непосредственно в дифрактометре ДАР-УМ, где уточнялись симметрия и параметры элементарной ячейки при выбранной температуре и измерялись интенсивности всех независимых отражений. Исследование заканчивалось кристаллографическими расчетами и сравнительным анализом структурных параметров, полученных при разных температурах. В данной работе были применены низкотемпературное устройство, изготовленное в СКБ ИК АН СССР, и высокотемпературное устройство, разработанное в лаборатории кристаллохимии ОИХФ АН СССР. Расчеты проводились по программам "Кристалл", "Рентген-70", "Рентген-75", "ABSCOR", "УМНКСА", "Eccids" и "Ortep-P" на ЭВМ БЭСМ-4 и БЭСМ-6.

Всего получено и обработано 12 экспериментов по 6 соединениям. Структуры определены методом Патерсона и прямым методом. В необходимых случаях учтено поглощение рентгеновых лучей образцом. Способ учета поглощения выбирался на основании анализа эффективности методов введения поправки на поглощение. В число уточняемых параметров структуры I был включен Δf для атомов Cs и, таким образом, было определено экспериментальное

Кристаллографические и магнитные

Соединение	T, K	a, Å	b, Å	c, Å	β ($^\circ$)	
I. Cs[Fe(tsa) ₂]	103	15,161(3)	13,340(3)	9,394(7)	90	
	298	15,285(4)	13,402(4)	9,449(8)	90	
	135	20,186(9)	11,729(8)	8,490(10)	90	
II. NH ₄ [Fe(5-Cl-tsa) ₂]	293	20,348(9)	11,791(5)	8,548(4)	90	
	298	20,360(10)	11,789(9)	8,550(8)	90	
	298	21,179(9)	11,755(7)	8,560(5)	90	
III. NH ₄ [Fe(5-Br-tsa) ₂] ^a	348	21,242(10)	11,751(8)	8,575(6)	90	
	б	298	20,837(8)	11,761(7)	8,619(6)	90
IV. NH ₄ [Fe(3,5-Cl-tsa) ₂]	103	20,203(7)	27,117(9)	8,705(4)	99,05(9)	
	x	1,5 H ₂ O	298	20,273(7)	27,437(9)	8,852(5) 98,80(8)
V. K[Fe(3,5-Cl-tsa) ₂]	103	20,090(7)	26,996(10)	8,695(4)	98,37(9)	
	x	1,5 H ₂ O	298	20,221(8)	27,210(9)	8,916(5) 98,08(8)
VI. (γ -picH ⁺)[FeL ₂]	298	16,254(7)	23,990(9)	7,680(5)	68,87(7)	
	x	4 H ₂ O				

значение $\Delta f''$. В соответствии со знаком $\Delta f''$ структура I была инвертирована. При учете аномального рассеяния атомов Fe, K, Cl и S использовались табличные значения поправок.

Сравнение геометрических параметров координационного узла FeS₂O₂N₂ в ВС и НС тиосемикарбазонатах.

В тиосемикарбазонатах Fe(III) атом железа координирован двумя молекулами тридентатного лиганда X-tsa с образованием искаженного октаэдрического узла FeS₂O₂N₂ из атомов S и O в цис- и атомов N в транс-положении (рис.1).

Таблица I

данные исследованных соединений

пр. гр.	V, Å ³	z	n	выч. г/см ³	кол. см ⁻¹	кол. отр.	R	M _{эфф.} М.Б.			
								80 К	300 К	450 К	
Ppa2 _I	1900	4	28	1,96	229,2	1597	0,041	5,70	5,81		
	1936			1,92	225,0	1232	0,054				
	2010			1,75	107,4	1140	0,066				
Ppca	2051	4	16	1,72	105,6	960	0,068	2,62	5,75		
	2052			1,72	105,6	1068	0,065				
	2131			1,93	203,0	1036	0,063				
Ppca	2140	4	16	1,92	202,3	294	0,080	2,16	5,54		
	2112			1,89	198,8		2,29				5,06
P2 _{I/a}	4710	4	67	1,68	110,0	2312	0,072	2,58	3,90	5,50	
	4866			1,63	106,5	2259	0,066				
P2 _{I/a}	4666	4	67	1,77	126,7	2428	0,101	2,27	4,75	5,93	
	4857			1,70	121,7	1751	0,058				
P2 _{I/b}	2793	4	36	1,31	72,1	2700	0,051	2,06			

Заметных различий между значениями длин связей и валентных углов в мигандах ВС и НС соединений не наблюдается. Геометрия же координационных узлов существенно различная:

FeS₂O₂N₂ в высокоспиновом состоянии - сильно искаженный октаэдр (углы при атоме железа отклоняются на 4-20° от значений в правильном октаэдре), все экваториальные плоскости которого испытывают значительную деформацию ($\pm 0,3-0,4$ Å); FeS₂O₂N₂ в низкоспиновом состоянии - менее искаженный октаэдр (максимальное отклонение углов от идеальных значений $\pm 4^\circ$) с практически недеформированными экваториальными плоскостями ($\pm 0,01$ Å) (табл.2). С переходом от ВС к НС тиосемикарбазонатам длины связей Fe-S и Fe-N

Таблица 2

Углы ($^{\circ}$)^{*} при атоме Fe в координационном узле $FeS_2O_2N_2$

Параметр	I - BC		II - HC			Ша - HC 298 К
	103 К	298 К	135 К	293 К	298 К	
SA-Fe-SB	101,8	100,3	93,5	93,4	93,4	93,8
SA-Fe-OA	160,2	161,2	176,8	176,8	176,5	176,5
SA-Fe-OB	90,2	90,2	89,6	89,7	90,0	89,9
SA-Fe-NA	78,4	78,6	86,0	85,8	86,0	85,8
SA-Fe-NB	88,0	88,6	91,7	91,3	91,1	91,4
OA-Fe-OB	82,9	84,3	87,3	87,3	86,6	86,4
OA-Fe-NA	86,5	86,2	93,4	93,2	93,0	93,3
OA-Fe-NB	109,8	108,9	88,9	89,6	90,0	89,7
NA-Fe-NB	158,4	159,9	176,8	176,0	175,8	175,9

сокращаются на $\sim 0,2$ Å, связи Fe-O остаются постоянными (табл.3). Из всех параметров координационного узла, откликнувшихся на изменение $\mu_{эфф.}$, длина связи Fe-S достаточно однозначно характеризует электронное состояние парамагнитного центра и, поэтому была выбрана в качестве репера при диагностике спинового состояния ионов Fe(III)

Таблица 3

Длины связей Fe-L (Å) в координационном узле $FeS_2O_2N_2$

Соединение	Спин T, K	Fe-S	Fe-N	Fe-O	Fe-S _{ср.}
I.	5/2	103 2,441(2)	2,149(7)	1,964(6)	2,442
I.	5/2	296 2,443(5)	2,124(11)	1,961(10)	
II.	1/2	135 2,225(3)	1,957(5)	1,938(6)	2,234
II.	1/2	293 2,236(3)	1,953(5)	1,932(6)	
II.	1/2	298 2,239(3)	1,953(5)	1,932(6)	
Ша.	1/2	298 2,234(3)	1,925(7)	1,946(6)	

* Точность определения углов $\pm 0,5^{\circ}$

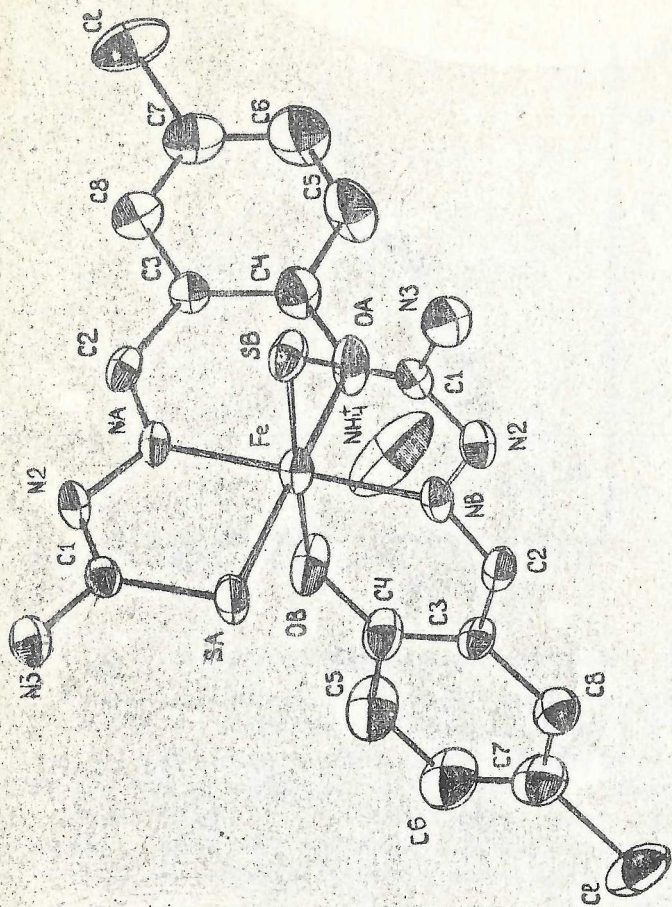


Рис. 1. Конфигурация комплексного аниона $[\text{Fe}(5\text{-Cv-tsa})_2]^-$ в П

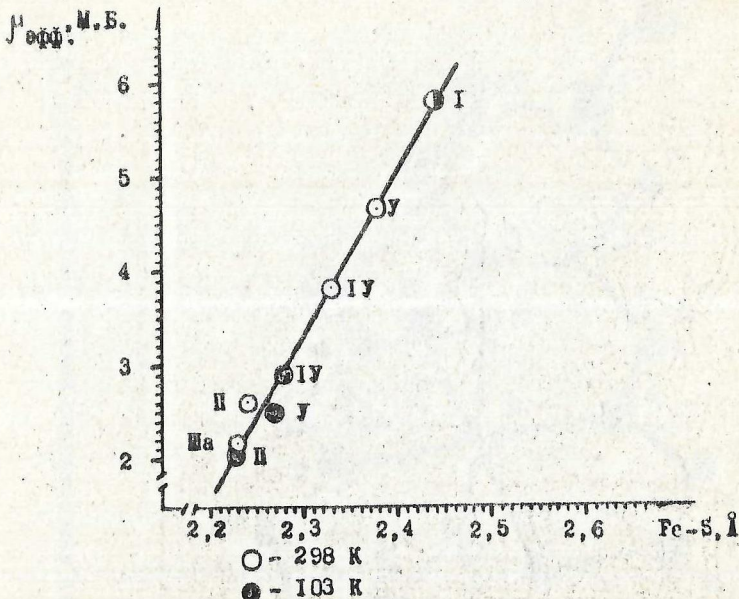


Рис.2. Корреляция между длиной связи Fe-S и $\mu_{\text{эфф.}}$ в тиосемикарбонатах: 2,23 Å - для низкоспинового, 2,44 Å - для высокоспинового состояния I (рис.2).

Исследования высокоспинового соединения I и низкоспинового соединения II с неизменными магнитными свойствами в температурном интервале 103-298 К (рис.3) показали, что геометрия координационных узлов с изменением температуры в этом интервале практически не меняется (табл.2 и 3).

Спиновые изомеры.

Среди монокристаллов тиосемикарбоната III обнаружены два морфологически различных типа - а и б, которые, как выяснилось из магнитных измерений, отличаются друг от друга и магнитными свойствами (рис.3): IIIa в виде чер-

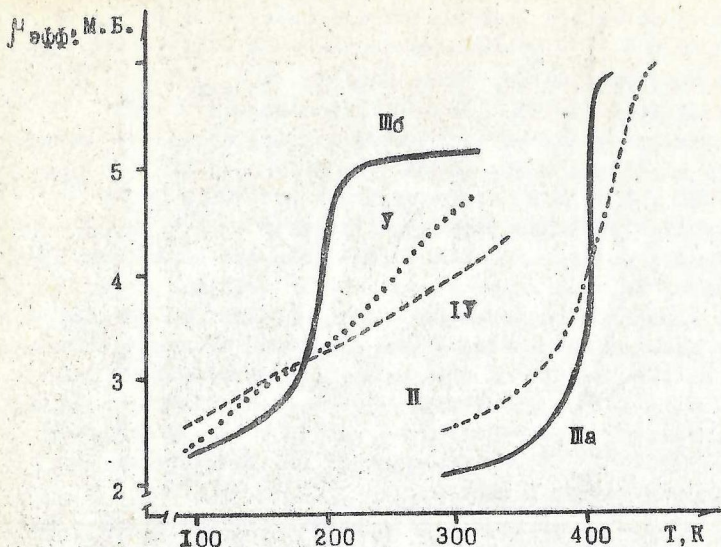


Рис.3. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для гиосемикарбазонатов Fe(III)

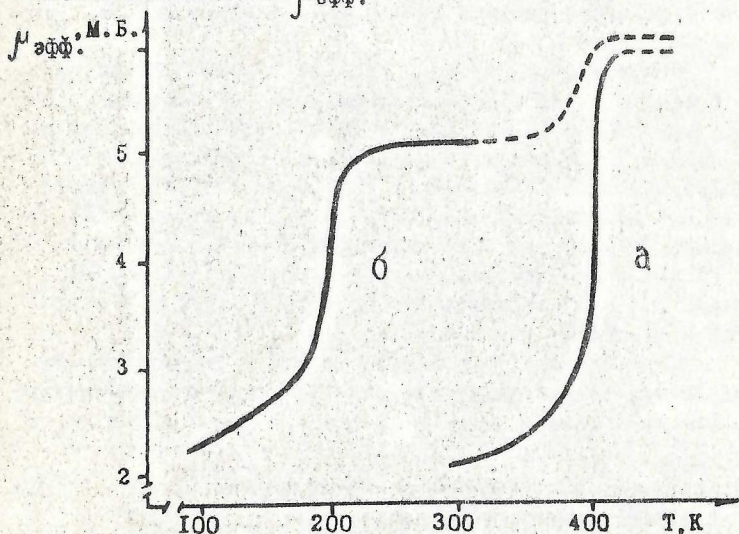


Рис.4. Схема образования двухступенчатого перехода $\mu_{эфф}(T)$ для соединения III в результате механической смеси спиновых изомеров а и б

ных табличек при комнатной температуре - HC ($\mu_{\text{эфф.}} = 2,16$ М.Б.), с повышением температуры наблюдается разный переход в ВС состояние (при 400 К $\mu_{\text{эфф.}} = 5,10$ М.Б.); для модификации Шб - черных слоноподобных чешуек - также обнаружен хорошо выраженный переход из одного магнитного состояния в другое, но уже в области 220 К ($\mu_{\text{эфф.}} = 5,06$ и $2,29$ М.Б. соответственно при 300 и 80 К). Близость кристаллографических параметров и сходство порошковых рентгенограмм позволяют считать модификации Ша и Шб изоструктурными, а различия в магнитных свойствах при комнатной температуре - рассматривать их как спиновые изомеры соединения Ш при комнатной температуре. В свете вышесказанного наблюдаемый двухступенчатый переход $\mu_{\text{эфф.}}(T)^{\#}$, нетипичность которого объяснялась последовательным пересечением термов 4T_1 и 2T_2 со спиновым секстетом 6A_1 , легко объясняется механической смесью спиновых изомеров (рис.4).

Спиновые изомеры, сосуществующие в одном кристалле и переходящие друг в друга с изменением температуры, обнаружены в соединениях $M[\text{Fe}(3,5\text{-Cl}-(\text{sa})_2)] \times 1,5 \text{ H}_2\text{O}$, где $M = \text{NH}_4^+$ (IV) и K^+ (V).

Особенностью строения изоструктурных кристаллов IV и V являются две кристаллографически независимые позиции для атомов железа, FeI и Fe2, и существенно разные значения аналогичных геометрических параметров координационных узлов $\text{FeI S}_2\text{O}_2\text{N}_2$ и $\text{Fe2 S}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (табл.4). Используя для диагностики спинового состояния ионов Fe(III) реперные ВС и HC значения длины связи Fe-S, заключаем, что в IV при комнатной температуре электронное состояние атома FeI - преимущественно t_{2g}^5 (HC, $S = 1/2$), а атома Fe2 - $t_{2g}^3 e_g^2$ (BC, $S = 5/2$).

С понижением температуры до 103 К геометрические параметры координационного узла FeI в IV не изменились, у Fe2 наблюдается укорочение длин связей Fe2-S и Fe2-N

[#] Богданова Л.И. Магнетизм комплексов Fe(III). - В сб.: Труды ИФТИ, Москва, 1972, с.67-71

Значения длин связей Fe-L(Å) и углов(°) в координационном узле Fe₂O₂N₂

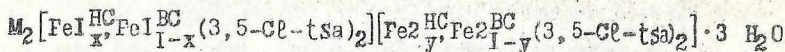
Таблица 4

Параметр	T ²							
	NH ₄ [Fe(3,5-Oc-tsa) ₂] x 1,5 H ₂ O				K [Fe(3,5-Oc-tsa) ₂] x 1 H ₂ O			
	Fe1		Fe2		Fe1		Fe2	
	103 K	298 K	103 K	298 K	103 K	298 K	103 K	298 K
Fe-S	2,25	2,26	2,31	2,40	2,25	2,34	2,30	2,42
Fe-N	1,95	1,95	1,95	2,06	1,88	2,00	1,92	2,05
Fe-O	1,93	1,93	1,94	1,97	1,93	1,94	1,93	1,94
SA-Fe-SB	89,4	89,4	88,7	90,7	90,3	91,4	88,0	89,8
SA-Fe-OB	177,2	176,7	172,7	167,0	176,8	172,2	174,1	165,6
SA-Fe-OB	92,4	92,4	93,1	91,9	91,6	90,5	92,8	92,8
SA-Fe-NA	84,6	84,2	82,6	79,4	84,4	81,2	83,6	79,2
SA-Fe-NB	92,1	93,2	95,0	96,7	93,1	94,4	95,2	97,1
OA-Fe-OB	85,9	85,9	86,0	88,4	86,6	88,5	87,1	88,1
OA-Fe-NA	93,4	92,9	90,5	87,8	93,2	91,4	90,5	86,5
OA-Fe-NB	90,0	89,8	92,0	96,2	89,4	95,0	90,6	97,2
NA-Fe-NB	175,3	176,3	176,4	173,9	176,1	173,7	173,3	174,4

Точность определения расстояний ± 0,01 Å, углов ± 0,5°

A, B - обозначение двух молекул лиганда, координируемых один и тот же атом Fe

на 0,1 Å, валентных углов на 3-6° в сторону низкоспиновых характеристик. Такая геометрия координационного узла Fe2 соответствует статистическому распределению в позиции атома Fe2 ионов Fe(III) в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях. Магнитные свойства соединения У определяются соотношением ВС/НС форм в позициях FeI и Fe2. На основании данного кристаллографического результата формулы IU и У следует писать в виде:



отражающем как строение, так и магнитные свойства этих соединений. Значения x и y в формуле для каждого соединения при данной температуре вычисляются с помощью репера Fe-S и могут служить основанием для расчета величин $\mu_{эфф.}$ достаточно хорошо согласующихся с данными магнитных измерений и гамма-резонансной спектроскопии (табл.5).

Кристаллические структуры исследованных тиосемикарбазонатов Fe(III) состоят из комплексных анионов $[Fe(X-tsa)_2]^{-}$, катионов M^{+} , а в случаях IU и У еще и молекул воды.

В высокоспиновом соединении I (рис.5) между анионами $[Fe(tsa)_2]^{-}$ не наблюдается расстояний, короче равновесных; минимальное расстояние между парамагнитными центрами составляет 6,93 и 6,88 Å, между ионами Cs^{+} и Fe^{+3} - 4,02 и 3,98 Å соответственно при 298 и 103 К.

В низкоспиновых соединениях II и IIIa (рис.6) между комплексными анионами контакты, указывающие на более сильное взаимодействие, чем ван-дер-ваальсово, также отсутствуют. Парамагнитные центры располагаются на расстояниях 7,28 и 7,44 Å при 298 и 135 К в II и 7,26 Å при 298 К в IIIa друг от друга; ионы NH_4^{+} и Fe^{+3} занимают частные позиции с симметрией 2 и отстоят друг от друга на 3,96 Å; минимальное расстояние галоген...галоген составляет 4,35 Å.

Особенностью упаковки в кристаллах IU и У (рис.7) является разное окружение парамагнитных центров в позициях FeI и Fe2 (FeI...Fe2 = 6,44 и 6,34 Å в IU и 6,41 и

Таблица 5

Соотношение HS/VS форм ионов Fe(III) в структурах со спиновыми изомерами

Соеди-Пара- нение метр	103 К					298 К				
	позиции Fe			рас. экс.		позиции Fe			рас. экс.	
	I	2	I+2	$\mu_{эфф.}$	$\mu_{эфф.}$	I	2	I+2	$\mu_{эфф.}$	$\mu_{эфф.}$
IУ. Fe-S(А)	2,25	2,31	2,28			2,26	2,40	2,33		
х	0,90					0,86				
			0,76	2,74	2,70				0,52*	3,75 3,88
у		0,62					0,19			
У. Fe-S(А)	2,25	2,30	2,27			2,34	2,42	2,38		
х	0,90					0,48				
			0,78	2,63	2,53				0,28	4,72 4,72
у		0,67					0,09			

* По данным гамма-резонансной спектроскопии 0,56 (Турга К.И. и др. Ж.неорг. химии, 1975, т.20, вып.1, с.150-154)

6,36 Å в У соответственно при 298 и 103 К) внешнесферными катионами М и молекулами воды: FeI...MI и FeI...M2 соответственно 4,07 и 4,20 Å при 298 К и 4,03 и 4,18 Å при 103 К в IУ и 3,95 и 4,05 Å при 298 К и 3,92 и 4,02 Å при 103 К в У; Fe2...M2 и Fe2...H2O составляют 4,10 и 3,83 Å при 298 К и 4,09 и 3,81 Å при 103 К в IУ и 3,96 и 3,86 Å при 298 К и 3,93 и 3,86 Å при 103 К в У. Для этого структурного типа наблюдаются короткие контакты Ce...Ce: в IУ 3,35-3,55 и 3,41-3,71 Å, в У 3,33-3,54 и 3,33-3,69 Å соответственно при 103 и 298 К.

Тетрагидрат γ -пиколиниевой соли бис-[S-метилдитиокарбазатдиметилмонооксида железа(III)]. В плане изучения корреляционных соотношений между строением и магнитными свойствами вещества нами проведено контрольное исследование типичного низкоспинового соединения (γ -picN⁺) х [FeL₂] х 4 H₂O(VI).

Кристаллическая структура VI состоит из комплексных анионов [FeL₂]⁻, катионов (γ -picN)⁺ и молекул воды

(рис.8). Между анионом и катионом имеется водородная связь $N7...O2 = 2,58 \text{ \AA}$.

Длины связей и валентные углы в VI не отличаются существенно от значений, приводимых в литературе для аналогичных соединений. Наибольший интерес в связи с магнитными свойствами представляет геометрия координационного узла атома Fe(III), образованного двумя молекулами тридентатного лиганда посредством атомов S и N азометиновой группировки гидразона и атомом N оксимной части. Координационный многогранник Fe — искаженный октаэдр; средние значения длин связей Fe-S ($2,25 \text{ \AA}$), Fe-N_{экв.} ($1,94 \text{ \AA}$) и Fe-N_{акс.} ($1,89 \text{ \AA}$) не противоречат значениям, наблюдаемым в низкоспиновых тиосемикарбазонатах Fe(III). Однако по сравнению с ними координационный узел в VI искажен также существенно, как и координационный узел в высокоспиновом тиосемикарбазонате Cs[Fe(tsa)₂]: одна из экваториальных плоскостей, а именно FeS₂N₂^{экв.} (рис.8), испытывает значительную деформацию ($\pm 0,3 \text{ \AA}$); отклонения углов при атоме железа от идеальных значений достигают 17° . Такая геометрия координационного узла в VI соответствует теоретическим представлениям о менее симметричном строении ближайшего окружения иона Fe(III) (d^5) в t_{2g}^5 -состоянии, чем в $t_{2g}^3 e_g^2$ -состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Методом температурного рентгеноструктурного анализа установлена корреляция между строением координационного узла и спиновым состоянием ионов Fe(III) в тиосемикарбазонатах.

2. Для диагностики спинового состояния иона Fe(III) в тиосемикарбазонатах в качестве репера предложена длина связи Fe-S: $2,44$ и $2,23 \text{ \AA}$ соответственно в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях.

3. Установлено и исследовано явление спиновой изомерии в кристаллах. Отличительным свойством тиосемикарбазонатов Fe(III), как, по-видимому, и всех crossover-соединений, является способность кристаллизоваться в виде спино-

вых изомеров, которые либо сосуществуют в одном кристалле, либо образуют разные модификации. Именно спиновая изомерия в кристаллах является источником многообразия видов зависимости $\mu_{\text{эфф.}}(T)$.

4. В кристаллах с сосуществующими спиновыми изомерами при изменении температуры установлен обратимый переход $BC \rightleftharpoons HC$ изомеров.

5. Исследованием кристаллической структуры (γ -picH⁺) $[\text{Fe}_2] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ показано, что хотя геометрия координационного узла в нем отлична от геометрии координационного узла в HC тиосемикарбазонатах Fe(III), но и в этом случае длина связи Fe-S надежно характеризует спиновое состояние иона Fe(III).

6. Предложенные реперные значения длины связи Fe-S могут быть использованы для диагностики спинового состояния серусодержащих координационных узлов Fe(III).

Основные результаты работы опубликованы в статьях и тезисах докладов:

1. Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Рябова Н.А. Применение температурной рентгенографии при исследовании кристаллической структуры комплексных соединений. - В сб.: I Всесоюзное совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тезисы докл.: Кишинев: Штиинца, 1977, с.56

2. Рябова Н.А., Пономарев В.И., Зеленцов В.В., Атовмян Л.О. Кристаллические структуры комплексных соединений трехвалентного железа с тиосемикарбазонами и их магнитные свойства в температурном интервале -150 - 100°C. - В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания по неорганической кристаллохимии. Звенигород: изд. АН СССР, 1977, с.56

3. Рябова Н.А., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Зеленцов В.В., Шпилев В.И. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{NH}_4[\text{Fe}(5\text{-CC-tsa})_2]$ при 135 и 298 К. - Координационная химия, 1978, т.4, №1, с.119-126

4. Ryabova N.A., Ponomarev V.I., Zelentsov V.V., Atovmayan L.O. Correlation between crystal structure and magne-

tic properties of Fe(III)thiosemicarbazanates for 100-300 K.
-Acta crystallogr., 1978, A34, NS4, p.361

5. Пономарев В.И., Рябова Н.А., Атовмян Л.О. Температурные исследования корреляции структурных и магнитных характеристик тиосемикарбазонатов Fe(III). - В сб.: XII Всесоюзное совещание по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. Тезисы докл.: Звенигород: изд. АН СССР, 1979, с.П-31

6. Рябова Н.А., Пономарев В.И., Удельнов А.И., Зеленцов В.В., Кафтанат В.Н. Кристаллическая и молекулярная структура тетрагидрата γ -пиколиниевой соли бис-[S-метилдитиокарбазатдиметилмонооксида железа (III)]. - Ж. структ. химии, 1979, т.20, №1, с.185-189

7. Зеленцов В.В., Рябова Н.А., Пономарев В.И., Атовмян Л.О. Особенности кристаллохимии cross-over-комплексов на примере тиосемикарбазонатов Fe(III). - В сб.: II Всесоюзное совещание по неорганической кристаллохимии координационных соединений. Тезисы докл.: Тбилиси: Мецниереба, 1980, с.102

8. Рябова Н.А., Пономарев В.И., Зеленцов В.В., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура цезиевой соли тиосемикарбазонатного комплекса Fe(III) при 298 и 103 К. Сравнение геометрических параметров октаэдрического координационного узла $FeS_2O_2N_2$ в высокоспиновом и низкоспиновом комплексах. - Кристаллография, 1981, т.26, вып.1, с.101-108

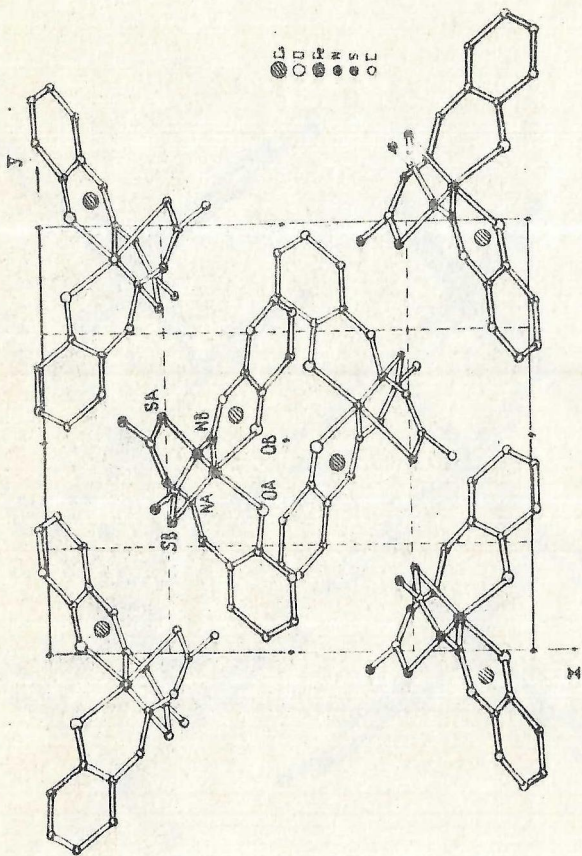


Рис.5. Проекция структуры $Cs[Fe(tsa)_2]$ на плоскость xy

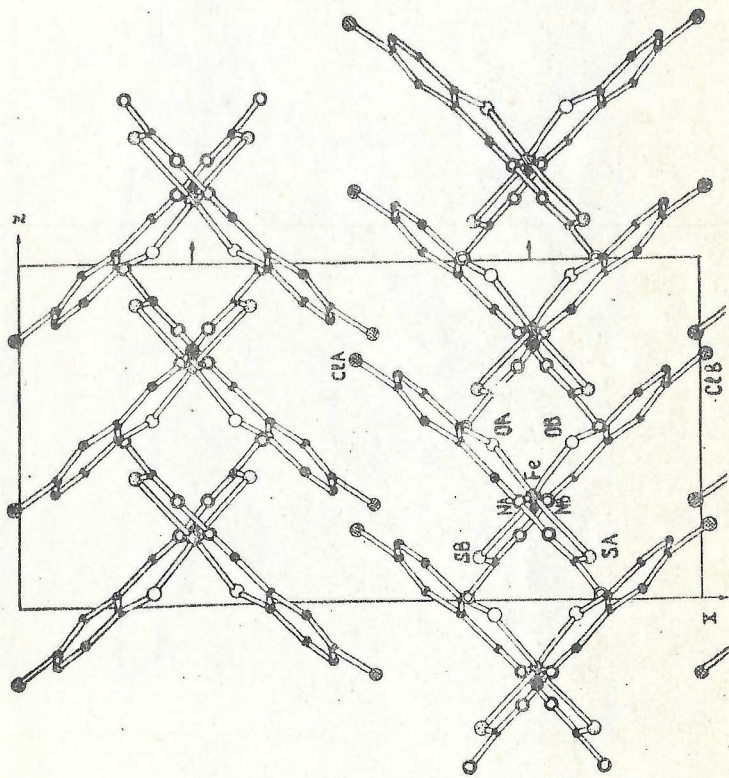


Рис. 6. Проекция структуры $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Cr-tsa})_2]$ на плоскость xz

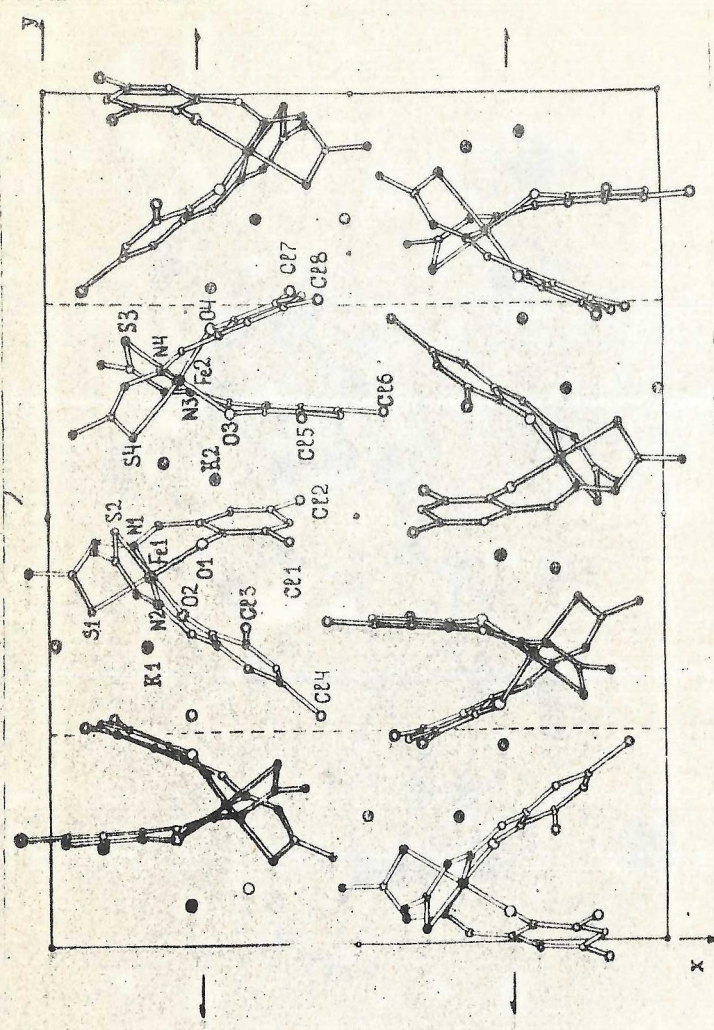


Рис.7. Проекция структуры $K[Fe(3,5-CS-tsa)_2] \cdot 1,5 H_2O$ на плоскость xy

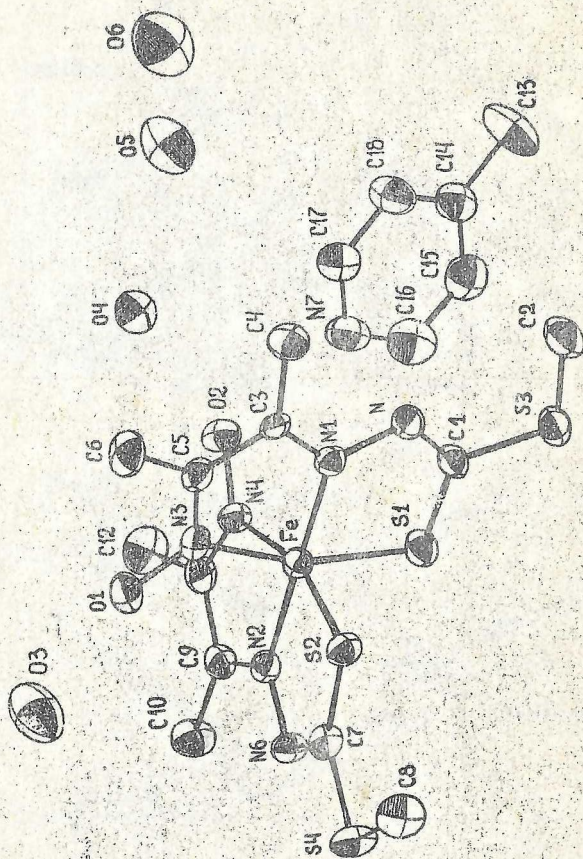


Рис. 8. Расположение базисных атомов в структуре $(\gamma\text{-picH}^+) [\text{FeL}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

T-06780

Подписано к печати 22.04.1981 г.

Заказ 861

Тираж 150 экз.

Объем 1 уч.-изд.л.

Бесплатно

Типография МИСИ им. В.В.Куйбышева