

Zum Spingleichgewicht ${}^5T_2 - {}^1A_1$ in $\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2$ *

Von

P. Spacu**, Margareta Teodorescu** und D. Ciomârtan***

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1971)

On the Spin Equilibrium ${}^5T_2 - {}^1A_1$ in $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$

The magnetic, spectral and structural properties of the mixed ammine $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$ are discussed. The orbital parameter of about $\Delta \approx 11\,700\text{ cm}^{-1}$ near to the spin-pairing energy for the mean covalent case $\pi \approx 11\,000$ to $12\,000\text{ cm}^{-1}$ allows a spin equilibrium between the spectral states ${}^5T_2 - {}^1A_1$, put in evidence by the magnetic measurements at different temperatures.

Die magnetischen, spektralen und strukturellen Eigenschaften des gemischten Amminkomplexes $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$ werden diskutiert. Der Orbitalparameter liegt mit $\Delta \approx 11\,700\text{ cm}^{-1}$ nahe der Spinpaarungsenergie für den mittleren kovalenten Fall $\pi \approx 11\,000$ bis $12\,000\text{ cm}^{-1}$ und erlaubt so ein Spingleichgewicht zwischen den Spektralzuständen ${}^5T_2 - {}^1A_1$. Dieses Gleichgewicht wird durch magnetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen.

Einleitung

In in letzter Zeit ausgeführten Untersuchungen von Amminen des Typs $[\text{Fe(II)}phen_2X_2]$, mit $X = \text{Halogenid}$ oder Pseudohalogenid, zeigten diese Komplexe ungewöhnliche magnetische und spektrale Eigenschaften. Je nach „Stärke“ des durch den Liganden X hervorgerufenen Feldes konnten in der oben genannten Reihe entweder paramagnetische ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{HCOO}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$) oder diamagnetische ($X = \text{CN}^-, \text{CNO}^-, \text{NO}_2^-$) Species auftreten oder auch Verbindungen mit paramagnetischen Momenten, die in ihrem Wert deutlichen Änderungen mit der Temperatur unterlagen^{1, 2, 3}. Dieses kritische Verhalten fand man bei Komplexen mit $X = \text{NCS}^-$ oder NCSe^- , in denen der Orbital-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Anorganisch-chemisches Departement, Universität Bukarest.

*** Zentrale für Chemische Physik, Abteilung für Chemische Bindung, Bukarest.

parameter Δ Werte annimmt, die nahe den Werten der Spinpaarungsenergie (π) liegen; in diesen Fällen kann sich^{2, 4} bei einer bestimmten Temperatur ein Gleichgewicht zwischen dem Grundterm 5T_2 (paramagnetisch) und dem aus d^6 entstehenden Term 1A_1 (diamagnetisch) einstellen. 1964 wurde von der Herstellung des komplexen Ammins $[\text{Fe(II)py}_2\text{phen}(\text{NCS})_2]$ berichtet⁵. Der Komplex wurde durch Ligandenaustausch (von *py* gegen *o-phen* in $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ -gelbe Form) erhalten (wobei *py* Pyridin und *o-phen* 1,10-Phenanthrolin bedeutet). Die Ersetzbarkeit von Pyridin durch gasförmiges Ammoniak und die IR-Spektren zeigen, daß das Pyridin in der Koordinationssphäre vorhanden ist⁶; bei Zimmertemperatur war die neue Verbindung paramagnetisch.

Strukturuntersuchungen des erwähnten Komplexes dürften interessant sein, weil der Orbitalparameter Δ nahe der Spinpaarungsenergie (π) liegen sollte und daher ein Spingleichgewicht vorauszusagen ist.

Experimenteller Teil

Teilweiser Ersatz von *py* durch *phen* in $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ — gelbe Form — war auf zwei Wegen unter den folgenden Bedingungen möglich:

1. Ein festes Gemisch von $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ — gelbe Form — und *phen* · H₂O (Merck) im Verhältnis 1 : 3 wird gelöst, indem man portionsweise kaltes absol. Methanol zugibt. Es bildet sich eine rote Lösung von $[\text{Fe(II)phen}_3]^{+2}$, aus der sich ein dunkelviolett Pulver abscheidet. Der Niederschlag wurde mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet.

2. Substitution von *py* in $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ — gelbe Form — mit konz. Lösungen von *phen* · H₂O (Merck) in *py* (*Madeja*⁷) bei Zimmertemp. Bei höheren Temperaturen führen die Synthesen entweder zu einem Gemisch von $[\text{Fe(II)py}_2\text{phen}(\text{NCS})_2]$ mit $[\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2]$ oder nur zu $[\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2]$, weil im allgemeinen $[\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2]$ bei höheren Temperaturen entropiebegünstigt ist.

Die obige Erklärung wird durch die Möglichkeit gestützt, Bis-chelate aus Tris-chelaten durch einfaches Erwärmen der letzteren zu erhalten. Es ist also möglich, bei tieferen Temperaturen Zwischenprodukte bei der Substitutionsreaktionen der Ammine zu erhalten.

Die beiden Lösungsmittel (Methanol und Pyridin) wurden gewählt, weil sie einerseits das Ausgangsmaterial $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ — gelbe Form — stabilisieren (in anderen Lösungsmitteln wird dieser Komplex in eine violette Species umgewandelt), und andererseits Phenanthrolin und das überschüssige $[\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2]$ leicht löslich sind und so von den Reaktionsprodukten in der festen Phase abgetrennt werden. Die neue dunkelviolette Verbindung ist wie $[\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2]$ in organischen Lösungsmitteln unlöslich und wandelt sich in ihnen allmählich in den roten Komplex $[\text{Fe(II)phen}_3]^{+2}$ um.

Die paramagnetische Suszeptibilität wurde nach der *Faraday*methode mit $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ als Standard bestimmt. Für die diamagnetische Korrektur verwendeten wir die von *Figgis* und *Lewis*⁸ empfohlenen Werte ($\chi_d = -273 \cdot 10^{-6}$); μ wird nach der Formel $\mu = 2,84 (\chi_m^{\text{corr}} \cdot T)^{1/2}$ berechnet.

Die IR-Spektren wurden von 400 bis 3000 cm^{-1} mit einem UR-10-Zeiss-Jena-Spektrophotometer als KBr-Preßlinge aufgenommen. Die Röntgenmessungen wurden mit einem TUR-M-61-Diffraktometer mit einem Geiger—Müller-Zähler durchgeführt; die Fe- $K\alpha$ -Strahlung (bei 24 kV und 20 mA) wurde durch ein Mn-Filter gefiltert. Die Beugungslinien wurden unter Bestimmung ihrer relativen Intensitäten ausgemessen; die Beugungswinkel sind durch d (Å) ausgedrückt, unter Berücksichtigung von $\text{Fe-}K\alpha = 1,93597 \text{ \AA}$.

Die Elektronenspektren im festen Zustand wurden mit einem Carl-Zeiss-Jena-VS U₁-Spektrophotometer aufgenommen. Das Gerät war mit einem 45/r-Zusatz und einer M-V-Photozelle für den nahen IR-Bereich ausgerüstet (Standard: MgO). Die Spektren der drei Verbindungen [$\text{Fe(II)py}_2\text{phen(NCS)}_2$], [$\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2$] und [$\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2$] wurden bei gleicher Konzentration (1 : 1) aufgenommen.

Diskussion

Da durch chemische Analyse aus stöchiometrischen Gründen nicht gut zwischen [$\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2$] und [$\text{Fe(II)py}_2\text{phen(NCS)}_2$] unterschieden werden kann, besprechen wir kurz die Ergebnisse der physikalischen Methoden, die im Exper. Teil erwähnt wurden.

IR-Spektren

Die IR-Spektren des nach beiden Methoden (vgl. Exper. Teil) hergestellten [$\text{Fe(II)py}_2\text{phen(NCS)}_2$]-Komplexes zeigen die gleichen Charakteristika (Tab. 1), unterscheiden sich jedoch etwas vom Spektrum des (nach Baker⁹ hergestellten) [$\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2$] und vom Spektrum der gelben Form des [$\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2$], und zwar wie folgt:

Bei 624 cm^{-1} liegt ein starkes Absorptionsmaximum, das von der Knickschwingung δ_{CCC} in der Ebene des Pyridinringes herrührt und das nicht in [$\text{Fe(II)phen}_2(\text{NCS})_2$], wohl aber mit fast gleicher relativer Intensität im IR-Spektrum von [$\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2$] vorkommt.

Die anderen Absorptionsmaxima des koordinierten *py* haben fast die gleiche Lage wie die des Phenanthrolins, und viele von ihnen treten als Schultern der Banden des *phen* auf, so bei 705 cm^{-1} oder das Triplett zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} das in Form von drei Schultern der aufgespaltenen Bande bei 1110—1150 cm^{-1} auftritt.

Die Intensität der durch die Knickschwingung δ_{CH} hervorgerufenen Absorption bei $\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$, die in den Spektren der Komplexe vorkommt, ist im Spektrum von [$\text{Fe(II)py}_2\text{phen(NCS)}_2$] erhöht.

Die Schwingungsrassen der NCS-Gruppe (475—485; 810 und 2060 bis 2070 cm^{-1}) zeigen eine Koordination über das Stickstoffatom an.

Röntgenmessungen (Abb. 1)

Wie man sieht, zeigt das Spektrum von [$\text{Fe(II)py}_2\text{phen(NCS)}_2$], daß die neue Verbindung mit den Komplexen [$\text{Fe(II)py}_4(\text{NCS})_2$],

Tabelle 1. Absorptionsmaxima in den IR-Spektren (cm^{-1})

[Fe(II) <i>py</i> ₂ <i>phen</i> (NCS) ₂]		[Fe(II) <i>phen</i> ₂ (NCS) ₂]		[Fe(II) <i>py</i> ₄ (NCS) ₂ gelb]	
Maxima	Abs%	Maxima	Abs%	Maxima	Abs%
425	16	422	22		
435	16	432	18	427	29
475	16	475	22	—	—
488	18	486	24	485	25
624	46	—	—	624	42
640	31	640	38	650	18
710 sh	20	—	—	702	76
				716	82
730	84	727	92	—	—
—	—	—	—	760	50
770	21	768	30	770	64
812	16	812	22	810	21
850	75	850	88	—	—
872	29	870	37	—	—
960	19	960	22	950	21
990 sh	19	975	18	970	23
1010 sh	16	—	—	1010	54
1040 sh	20	1055	16	1040	50
1070 sh	22	—	—	1070	55
1090 sh	40	1093	26	—	—
1110 sh	60	1105	36	—	—
1132	78	1142	30	1150	30
1212	26	1210	26	1200	38
1230	31	1225	35	1220	48
1350	31	1345	34	1360	18
1430	78	1430	86	—	—
1457	26	1450	26	1450	92
1500	44	1498	48	1490	68
1520	62	1518	67	—	—
1585	38	1580	38	1575	34
1597	34	1590	34	1600	88
1635	32	1628	37	1640	24
2060—2080	99	2055—2072	99	2070	99

[Fe(II)*phen*₃](NCS)₂ und [Fe(II)*phen*₂(NCS)₂] nicht identisch ist. Im Bereich $d = 7,00-9,00$ befinden sich mehr Linien bzw. sind Linien dorthin verschoben.

Es ist interessant zu erwähnen, daß die Linie bei $3,81 \text{ \AA}$ im gemischt-komplexen Ammin fast die gleiche Intensität hat wie in [Fe(II)*phen*₂(NCS)₂] und [Fe(II)*phen*₃](NCS)₂, was zeigt, daß der Molekülrest Fe(II)-*phen* die gleiche Stelle in den Elementarzellen aller drei Verbindungen einnimmt. Im [Fe(II)*py*₄(NCS)₂] ist diese Linie dagegen in zwei Linien bei $3,78$ und $3,84 \text{ \AA}$ aufgespalten, die geringere relative I/I_0 -Werte haben.

Die Lagen der beiden Pyridinmoleküle in $[Fe(II)py_2phen(NCS)_2]$ verschoben sich in der Elementarzelle gegenüber denen in $[Fe(II)py_4(NCS)_2]$ (*trans*), denn Linien bei 8,92 Å und 7,61 Å treten an Stelle der Linie bei 8,40 Å in der letzteren Verbindung.

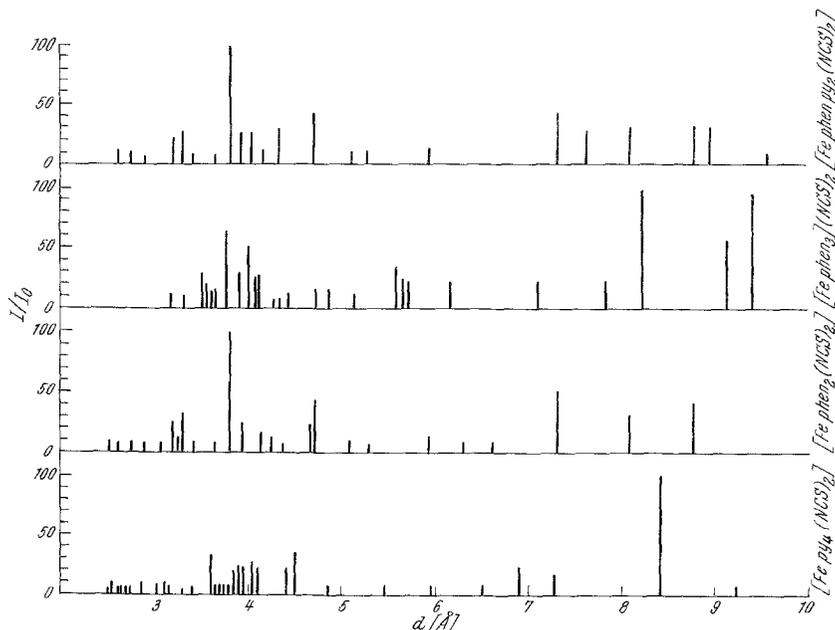


Abb. 1. Röntgenbeugungsdaten bei Zimmertemperatur

Die Elektronenspektren

Es ist bekannt, daß der Term 5D von $Fe(3d^6)$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld in die zwei Terme ${}^5T_{2g}$ und 5E_g aufspaltet. Der Übergang zwischen diesen Termen im nahen IR-Bereich ist spinerlaubt. Die Absorptionsbande wird durch den dynamischen *Jahn—Teller*-Effekt aufgespalten oder verbreitert, wie z. B. in den rein oktaedrischen Komplexen^{14, 11} $[Fe(II)(H_2O)_6]^{+2}$ und $[Fe(II)(NCS)_6]^{-4}$ oder auch durch die Differenz zwischen den σ -(π)-antibindenden Kräften der Liganden¹⁰ (Abb. 2). Wie schon früher beobachtet^{12, 13}, ist der Abstand zwischen den Banden in allen Verbindungsreihen $Fe(II)phen_2X_2$ praktisch gleich ($\approx 2000\text{ cm}^{-1}$), was stark darauf hinweist, daß die in den Spektren auftretenden beiden Maxima durch einen *Jahn—Teller*-Effekt hervorgerufen werden.

In Tab. 2 sind die Absorptionsmaxima der neuen Verbindung $[Fe(II)py_2phen(NCS)_2]$ gemeinsam mit denen der Verbindungen $[Fe(II)phen_2(NCS)_2]$ und $[Fe(II)py_4(NCS)_2]$ — gelbe Form — angegeben.

Weiters berechneten wir nach der Regel der durchschnittlichen Umgebung¹⁴ wie folgt die Absorptionsmaxima des gemischten Ammins:

$$\tilde{\nu} [\text{Fe(II)}py_2phen_2(\text{NCS})_2] = \frac{1}{2} \tilde{\nu} [\text{Fe(II)}py_4(\text{NCS})_2] + \frac{1}{2} \tilde{\nu} [\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2].$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

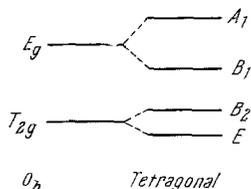


Abb. 2. Energieniveau-Diagramm der Molekülorbitale für oktaedrische und tetragonale Symmetrie

Tabelle 2. $d-d$ -Übergänge, aufgenommen für die feste Phase (cm^{-1})

Verbindung Maxima	$[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$	$[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$	$[\text{Fe(II)}py_4(\text{NCS})_2]$
	11,700	12,000 (11,900) ²	11,350 (11,250) ¹¹
Gefunden	10,400 sh	9,900 sh (9,800) ² sh	10,000sh (9,000) ¹¹ sh
	11,670 (11,570) ^{2, 11}	—	—
Berechnet	9,950 sh (9,850 sh) ^{2, 11}	—	—

Wie man sieht, ist für die erste Bande bei $11\,670\text{ cm}^{-1}$ die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten gut, weniger zufriedenstellend jedoch für die zweite Bande, die in den Spektren der Komplexe nicht gut lokalisiert ist. Da nach der Ligandenfeldtheorie^{12, 14} die Energie der ersten Bande gleich dem Orbitalparameter $\Delta_h \cdot s$ ist, sollte für $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$ ein mittlerer Wert erwartet werden, da py eine geringere „ τ “-antibindende Kraft hat als $phen$.

Da der Wert von Δ in $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$ fast gleich dem der Spinpaarungsenergie ($\pi \approx 11\,000 - 12\,000\text{ cm}^{-1}$)^{2, 15} ist, muß der Komplex ein Gleichgewicht zwischen den Grundtermen 5T_2 und 1A_1 aufweisen, die dem paramagnetischen Zustand ($t_{2g}^4 e_g^2$) bzw. dem diamagnetischen Zustand (t_{2g}^6) entsprechen.

Magnetische Messungen

Messungen der paramagnet. Suszeptibilität an $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$ bei Zimmertemperatur gaben den Wert $5,10 \mu_B$, der nahe bei dem von uns gefundenen Wert von $5,20 \mu_B$ für $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ liegt und auch nahe bei den früher für die letztere Substanz veröffentlichten Ergebnissen^{9, 2, 3}.

Dieser Wert zeigt, daß vier spin-ungepaarte Elektronen vorliegen, und daß der entsprechende — dreifach entartete — Zustand 5T_2 ($t_{2g}^2 e_g^2$)

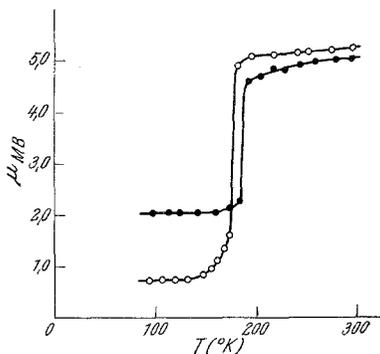


Abb. 3. Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur $[\text{Fe(II)}py_2phen(\text{NCS})_2]$; \circ $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ — Baker⁹

einen Orbitalbeitrag von etwa $0,20 \mu_B$ zu dem reinen Spinbeitrag von $4,90 \mu_B$ leistet. Abb. 3 zeigt die Änderung der magnetischen Momente des gemischten Ammins und des nach Bakers⁹ Methode hergestellten $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wie man sieht, liegt beim gemischten Ammin wie auch bei $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ ein plötzlicher Abfall der paramagnetischen Momente vor. Der Umwandlungspunkt liegt bei $180-185^\circ \text{K}$ und diese Erniedrigung stabilisiert sich auf den Minimalwert von $2,09 \mu_B$.

In Übereinstimmung mit König² und Casey³ fanden wir den Umwandlungspunkt für $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ bei 175°K . Man kann sehen, daß der untere Zweig der paramagnetischen Kurve im Falle des gemischten Ammins bei $2,09 \mu_B$ (93°K) liegt, für $[\text{Fe(II)}phen_2(\text{NCS})_2]$ hingegen bei $0,70 \mu_B$ ($0,65 \mu_B^2$), was auf ein etwas unterschiedliches magnetisches Verhalten der beiden Verbindungen hinweist.

Literatur

- ¹ W. A. Baker und H. M. Bobonich, Inorg. Chem. **3**, 1184 (1964).
- ² E. König und K. Madeja, Inorg. Chem. **6**, 48 (1967).
- ³ A. T. Casey und F. Isaacs, Austral. J. Chem. **20**, 2765 (1967).
- ⁴ E. König und K. Madeja, Spectrochim. Acta **23A**, 45 (1967).

8 P. Spacu u. a.: Spingleichgewicht 5T_2 — 1A_1 in $Fe(II)py_2phen(NCS)_2$

⁵ P. Spacu, Margareta Teodorescu und C. Lepădatu, Rev. Roum. Chim. **9**, 1 (1964).

⁶ P. Spacu, Margareta Teodorescu und D. Ciomărtan, Rev. Roum. Chim. **12**, 145 (1967).

⁷ K. Madeja, W. Wilke und S. Schmidt, Z. Anorg. Allgem. Chem. **346**, 306 (1966).

⁸ B. N. Figgis und J. Lewis, in: Modern Coordination Chemistry (J. Lewis und R. G. Wilkins, Hrsg.). New York: Interscience Publishers, Inc. 1960.

⁹ W. A. Baker und H. M. Bobonich, Inorg. Chem. **2**, 1071 (1963).

¹⁰ McClure, Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, S. 498. (Kirshner, Hrsg.). New York: MacMillan. 1961.

¹¹ D. M. L. Goodgame u. a., Inorg. Chem. **4**, 632 (1966).

¹² P. Spacu und C. Lepădatu, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3221 (1966).

¹³ K. Madeja und E. König, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 377 (1963).

¹⁴ C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Oxford: Pergamon Press. 1962.

¹⁵ P. Spacu und C. Lepădatu, Z. Physik. Chem. (N.F.) **63**, 15 (1969).