EXCHANGE INTERACTION IN PARAMAGNETIC ORGANOMETALLIC COMPLEXES

A. Grand, P. Rey, R. Subra

► To cite this version:

A. Grand, P. Rey, R. Subra. EXCHANGE INTERACTION IN PARAMAGNETIC ORGANOMETALLIC COMPLEXES. Journal de Physique Colloques, 1982, 43 (C7), pp.C7-241-C7-242. 10.1051/jphyscol:1982733 . jpa-00222340

HAL Id: jpa-00222340

<https://hal.science/jpa-00222340>

Submitted on 1 Jan 1982

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXCHANGE INTERACTION IN PARAMAGNETIC ORGANOMETALLIC COMPLEXES

A. Grand, P. Rey and R. Subra*

*Laboratoires de Chimie (LA CNRS 321), Département de Recherche Fondamentale,
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex, France*

**LEDSS VII, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 53X, 38041
Grenoble Cedex, France*

Résumé. -

Les susceptibilités magnétiques de complexes moléculaires contenant trois centres paramagnétiques sont interprétées sur la base d'une interaction d'échange entre les trois centres. Les interactions d'échange cuivre-nitroxydes sont corrélées avec les recouvrements entre les orbitales moléculaires des différents électrons non appariés. Ces recouvrements ont été calculés par une méthode Extended-Hückel non itérative, les molécules étant prises dans leur géométrie déterminée par diffraction des rayons X.

Les résultats montrent que les électrons non appariés sont dans les orbitales moléculaires suivantes : une o.m. principalement localisée sur l'orbitale dxy du cuivre, et deux o.m. π^* des nitroxydes quasiment dégénérées.

Le recouvrement entre les o.m. du cuivre et des nitroxydes montrent une grande dépendance vis à vis des distances interatomiques et de l'orientation relative des groupes nitroxydes et du plan xy du cuivre.

Abstract. -

The study of the magnetic susceptibilities of molecular complex containing three paramagnetic centers were interpreted assuming exchange interaction between the three centers. The exchange interactions copper-nitroxyl are studied on the bases of the overlap between the molecular orbitals of the different single electrons, and we have performed non iterative extended Hückel calculations on some molecular fragment in their X-ray geometries. The results showed that, as expected, the unpaired electrons are found in the following molecular orbitals : a m.o. mainly localized on copper (II) dxy orbital and two quasi degenerated nitroxyl π^* m.o.'s. The overlap between copper and nitroxyl m.o.'s are strongly dependent of both interatomic distances and relative orientations of the nitroxyl groups with respect to the copper xy plane.

We have performed overlap calculations on the copper fragment, and two H_2NO nitroxyl groups for different orientations and two Cu-O distances. It appears that the overlap integrals $\langle \text{dxy} / \pi^*_{\text{NO}} \rangle$ varies rapidly with the orientations. Although the overlap remains very small for our experimental Cu-O distance (2.53 Å) in absolute value, its variation is significant and one can expect strong exchange interaction for molecular systems with comparable Cu-O distances and favourable orientations of the nitroxyl groups.