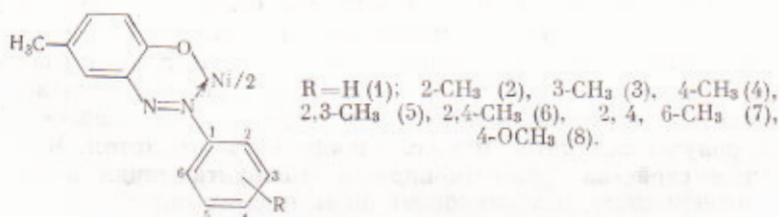


В. А. КОГАН, О. А. ОСИШОВ, С. Н. ЩЕРБАК

СТРОЕНИЕ ХЕЛАТОВ Ni(II) С ОРТО-ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 6 I 1970)

Изучение магнитных свойств хелатных соединений двухвалентного никеля привлекает все большее внимание исследователей, что в значительной мере определяется интересом к так называемым магнито-аномальным хелатам ⁽¹⁾. К последнему типу соединений относят хелаты Ni(II), эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ которых в кристаллическом состоянии не соответствует интегральному числу неспаренных электронов на один ион никеля, т. е. $0 < \mu_{\text{эфф}} < 3,2 \mu_B$ и существенно изменяется или достигает нормальных величин при растворении, плавлении и с изменением температуры, тогда как хелаты с плоским хелатным узлом — диамагнитны, с тетраэдрическим и октаэдрическим — парамагнитны и их $\mu_{\text{эфф}}$ порядка 3—3,5 μ_B отличаются лишь величиной орбитальной составляющей. За исключением одного, почти уникального класса комплексов никеля с аминотропонидами ⁽²⁾, все магнитные аномалии были найдены и описаны на примере хелатов Ni(II) с основаниями Шиффа ⁽³⁾. Так как азосоединения являются изо- π -электронными, а также в некоторых случаях структурными аналогами оснований Шиффа, то можно было ожидать аналогии в поведении и строении их комплексов с металлами. Действительно, при изучении физико-химических свойств хелатов Ni(II) с азосоединениями типа



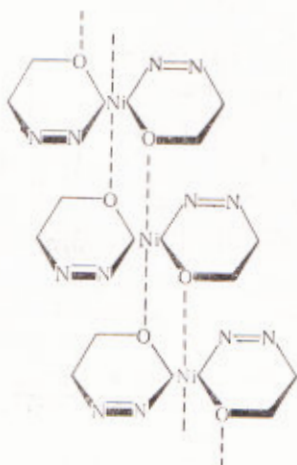
Нами было обнаружено, что они также ведут себя как магнито-аномальные комплексы. Как следует из полученных данных (табл. 1), в кристал-

Таблица 1*

№ п. п.	R	Кристаллическое состояние			Бензол				Пиридин			
		$T, ^\circ K$	$\chi_g \cdot 10^4, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	$T, ^\circ K$	$N \cdot 10^3, \text{м.д.}$	$\chi_g \cdot 10^4$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	$T, ^\circ K$	$N \cdot 10^3, \text{м.д.}$	$\chi_g \cdot 10^4$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$
1	H	289	+0,168	0,86	291	0,56	+7,56	3,02	289	2,46	+7,99	3,08
2	2-CH ₃	290	-0,171	0,63	288	0,57	+0,46	1,07	289,5	2,45	+3,01	2,04
3	3-CH ₃	288	-0,071	0,70	288,5	0,60	+1,12	1,39	289,5	1,47	+8,61	3,29
4	4-CH ₃	289	+0,659	1,18	291	0,54	+6,90	2,85	289,5	2,89	+7,63	3,10
5	2,3-CH ₃	289	-0,163	0,67	289	0,59	-0,12	0,71	289	1,41	+0,42	1,08
6	2,4-CH ₃	290	-0,048	0,75	289	0,56	+0,62	1,19	289,5	1,83	+5,52	2,75
7	2,4,6-CH ₃	289	-0,266	0,48	287	0,45	+0,55	1,14	289,5	0,76	+0,54	1,14
8	4-OCH ₃	289	+0,633	1,14	290,4	0,57	+6,75	3,01	289	1,97	+7,68	3,19

* χ_g — удельная магнитная восприимчивость.

лическом состоянии для всех соединений диамагнитная составляющая доминирует и проявляется лишь слабый парамагнетизм, возрастающий до нормальных значений для некоторых соединений (№№ 1, 4, 8) в бензоле. В пиридине число соединений с ожидаемым эффективным магнитным моментом (№№ 1—3, 4, 8) возрастает. По-видимому, слабый парамагнетизм изучаемых хелатов в твердом состоянии определяется частичной полимеризацией за счет достройки плоского хелатного узла до октаэдрического кислородами соседних молекул (показано фрагментом):



Рентгено-структурным анализом было установлено подобного рода межмолекулярное взаимодействие для аналогичного хелата меди 1-бензол-азо-нафтола-2 (⁴); также установлено уменьшение расстояния Ni...Ni и Ni...O для хелата никеля с 1-м-толил-азо-2-нафтолом (⁵), что является достаточным подтверждением вышеприведенного предположения.

В этом случае уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ соединений № № 2, 5—7 при введении объемистых заместителей в орто-положение фенильных ядер лигандов вызвано экранирующим действием метильных групп, что создает пространственные помехи для полимеризации. Эти помехи настолько значительны, что даже в пиридине, где по аналогии с подобными салицилальанилинатами никеля (⁴) можно ожидать образование октаэдрических соединений типа $\text{Ni}(\text{Lig})_2 \cdot 2\text{Py}$, $\mu_{\text{эфф}}$ соединений № № 2, 5—7 значительно занижены (табл. 1).

Следует отметить, что предположение о частичной полимеризации в кристаллическом состоянии и псевдооктаэдрическом строении комплексов никеля находится в некотором противоречии с установленным фактом увеличения $\mu_{\text{эфф}}$ в бензоле, так как, очевидно, при растворении слабые межмолекулярные связи разрываются и содержание парамагнитной октаэдрической формы в бензоле должно уменьшаться. Мы предполагаем, что наблюдаемое увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ в бензоле (табл. 1) определяется тем, что в растворе какая-то часть диамагнитной формы переходит в парамагнитную форму — тетраэдрическую.

Таким образом, в растворе наряду с плоской и октаэдрической формами комплекса должна находиться и тетраэдрическая. Подтверждением этому предположению послужили данные по определению дипольных моментов (μ) изучаемых хелатов Ni(II), проведенному нами в бензоле при 25°С (табл. 2).

Согласно полученным результатам, все комплексы в бензоле полярны. Так как дипольные моменты плоской транс- или псевдооктаэдрической форм должны равняться нулю, то обнаружение моментов для данных соединений свидетельствует о наличии в растворе также и полярной —

тетраэдрической формы. Наблюдается закономерное изменение моментов в зависимости от положения и электронного действия заместителей. Электроно-донорные заместители, метильные и метоксильные (№№ 4, 8) увеличивают отрицательный заряд на азоте, что приводит к увеличению полярности связи азот — металл и соответственно к увеличению момента

Таблица 2

№№ п.п.	R	$N \cdot 10^3$, м.д.	α	β	P_{200} , см ³	P_d , см ³	μ , D
1	H	1,539—0,800	2,248	2,155	181,7	162,2	0,98
2	2-CH ₃	1,308—0,810	2,415	2,064	189,3	173,0	0,89
3	3-CH ₃	2,326—1,700	2,920	2,015	217,5	173,0	1,47
4	4-CH ₃	0,530—0,400	3,052	1,932	222,7	173,0	1,56
5	2,3-CH ₃	0,966—0,550	2,073	2,142	195,4	185,0	0,71
6	2,4-CH ₃	0,769—0,400	2,222	2,181	199,3	185,0	0,84
7	2,4,6-CH ₃	0,594—0,356	2,121	2,058	208,8	169,1	0,83
8	4-OCH ₃	0,365—0,235	5,494	0,730	348,6	174,8	2,91

Примечание. α , β — коэффициенты уравнения Гедестранда (*); P_{200} — общая поляризация растворенного вещества при бесконечном разбавлении; P_d — деформационная поляризация вещества.

комплекса в целом. Накопление орто-заместителей приводит к понижению дипольных моментов соединений (№№ 2, 5—7). Как было установлено (*), такое изменение моментов является признаком наличия в растворе конфигурационного равновесия, которое в данном случае может осуществляться между плоской, октаэдрической и тетраэдрической формами. Так как ортозаместители препятствуют образованию тетраэдрической формы, то равновесие смещается в сторону плоской формы, что приводит к уменьшению дипольных моментов. Другим подтверждением существования приведенного выше равновесия послужил установленный нами факт — изменение дипольных моментов с изменением температуры (табл. 3).

Дипольные моменты простых полярных молекул, не ассоциированных и не диссоциирующих в растворах, как правило, не изменяются с увеличением температуры, уменьшается лишь их ориентационная поляризация. Изменение моментов в данном случае свидетельствует об изменении соотношения молекул различной полярности с увеличением температуры, что приводит к изменению суммарного дипольного момента.

Таблица 3

№№ п.п.	R	Т-ра, °C	α	β	P_{200} , см ³	μ , D
1	4-OCH ₃	10	5,321	1,186	327,2	2,66
		20	5,364	1,206	330,6	2,73
		30	5,406	1,221	334,2	2,81
		40	5,460	1,232	337,9	2,89
		50	5,504	1,253	341,9	2,98
		60	5,509	1,269	344,3	3,04
		70	5,795	1,280	356,7	3,19
2	4-CH ₃	10	2,874	1,492	227,9	1,59
		20	2,899	1,508	229,8	1,65
		30	2,924	1,527	231,5	1,70
		40	2,950	1,550	233,0	1,75
		50	2,976	1,562	235,4	1,82
		60	3,003	1,587	237,1	1,87
		70	3,030	1,600	239,2	1,93

Примечание. $N \cdot 10^3$ для соединений R=4-OCH₃, 0,153—0,120 м.д., R=4-CH₃, 0,151 м.д.; P_d для соединения R=4-OCH₃ была 174,8 см³, а для R=4-CH₃, 173,1 см³.

Очевидно, увеличение температуры должно вызывать уменьшение процентного содержания октаэдрической (полимерной) формы в растворе. Так как дипольный момент плоской транс-формы хелата равен нулю, то следует считать, что увеличение суммарного момента комплекса с увеличением температуры свидетельствует о смещении конфигурационного равновесия в сторону образования тетраэдра, т. е. об увеличении процентного содержания тетраэдрической формы в растворе.

Таким образом, полученные экспериментальные данные находятся в соответствии с предположением о существовании в растворах для данных хелатов Ni(II) конфигурационного равновесия: октаэдр (полимер) $\rightleftharpoons$ плоская форма $\rightleftharpoons$ тетраэдр, на положение которого оказывает влияние структура лиганда (электронное и стерическое действие заместителей), природа растворителя и температура.

Ростовский государственный
университет

Поступило
6 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. C. Clark, A. L. Odell, J. Chem. Soc., 1955, 3431. ² W. D. Phillips, R. E. Benson, J. Chem. Phys., 33, 607 (1960). ³ R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Progress in Inorganic Chem., 7, 83 (1966). ⁴ I. A. Jarvis, Acta crystallogr., 14, 961 (1961). ⁵ N. W. Alcock, R. C. Spencer et al., J. Chem. Soc. A, 1968, 2383. ⁶ G. Hedestrand, Zs. phys. Chem., 2, 428 (1929). ⁷ В. А. Коган, О. А. Осипов и др., ДАН, 181, 1416 (1968).