

В. Т. КАЛИННИКОВ, Г. М. ЛАРИН, О. Д. УБОЖЕНКО, А. А. ЖАРКИХ,  
В. Н. ЛАТЯЕВА, А. Н. ЛИНЕВА

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛАЦИЛАТОВ Ti(III), V(III) и V(IV)

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 22 XII 1970)

Работа посвящена изучению магнитных свойств и молекулярной структуры  $\pi$ -циклопентадиенилацилатов Ti(III), V(III) и V(IV) типа  $(C_5H_5)_nM(RCOO)_n$ . Известно, что карбоксилаты ряда переходных элементов обладают аномальными магнитными свойствами, обусловленными особенностями их структуры (<sup>1, 2</sup>). Представляло интерес исследовать весьма необычный класс модифицированных карбоксилатных соединений, в которых одна или две положительные валентности центрального атома насыщаются анионами  $C_5H_5$  (Cr). Синтез их описан в работах (<sup>3, 4</sup>).

Поликристаллические образцы изучались в температурном интервале с помощью методов статической магнитной восприимчивости (метод Фарадея) и электронного парамагнитного резонанса. Магнитная восприимчивость измерялась в температурной области от 300 до 79° К. Спектры э.п.р. соединений I — VIII при температурах 293 и 77° К записаны на спектрометре JES-3BX с рабочей частотой 3400 Мгц и представлены на рис. 1 и 3. По магнитным свойствам соединения распадаются на два класса (табл. 1).

1. Соединения с аномально низкими значениями эффективных магнитных моментов ( $\mu_{эфф}$ ) в исследованном температурном интервале, обусловленными спин-спиновыми сверхобменными взаимодействиями M — M в ассоциированных молекулах.

2. Соединения с  $\mu_{эфф}$ , близкими к только спиновой величине и практически не зависящими от температуры. На основании магнитных свойств и учитывая их значительно лучшую растворимость в неполярных растворителях, чем растворимость комплексов первой группы, для этих  $\pi$ -циклопентадиенилацилатов предполагается мономерная структура с диамагнитно разбавленными атомами Ti или V.

Непосредственно рентгеновскими измерениями молекулярная структура была установлена лишь для соединения I —  $[CrV(CF_3COO)_2]_2$  (<sup>5</sup>). Для всех остальных обсуждаемых комплексов вероятные структуры обсуждаются на основе изучения магнитных свойств и сопоставления их с таковыми для соединений с известными структурами.

В соединении  $[CrV(CF_3COO)_2]_2$  величина  $\mu_{эфф}$  уже при комнатной температуре сильно занижена по сравнению с чисто спиновым значением (2,83  $\mu_B$ ) и она еще более уменьшается по мере охлаждения образца. Спектр э.п.р. комплекса I имеет характерную точечную структуру аналогично ранее исследованному димерному соединению с суммарным спином  $S = 1$ .

Полученные нами данные по аномальным магнитным свойствам I могут быть объяснены лишь наличием сильного спин-спинового антиферромагнитного взаимодействия между неспаренными электронами двух атомов V(III) в димерной молекуле. Но расстояние V — V настолько велико (3,7 Å) (<sup>5</sup>), что прямое взаимодействие по связи металл — металл неосуществимо (сумма двух ионных радиусов  $V^{2+}$  составляет 1,76 Å) (<sup>6</sup>). Спин-спиновое взаимодействие в рассматриваемом случае происходит по сверхобменному механизму через карбоксилатные мостики, за счет делокализа-

ции неспаренных электронов по плоскостям и внеплоскостным  $\pi$ -связям цепочек  $V-O-C=O-V$ , как это имеет место в димерных карбоксилатах  $Cu(II)$  (7).

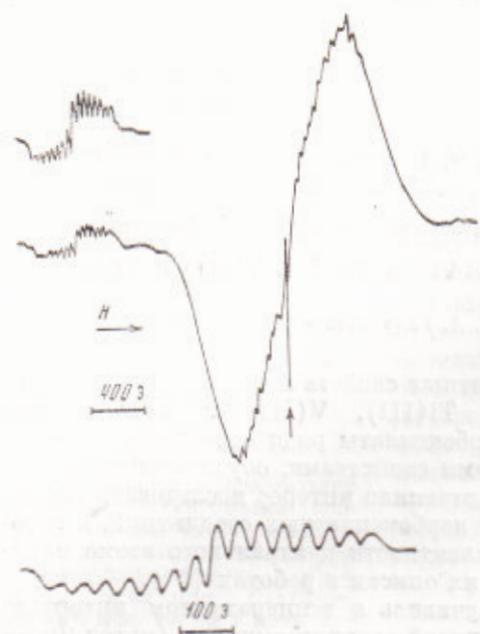


Рис. 1. Спектр э.п.р.  $[Sr_2V(OCOC_6H_5)_2]_2$

атных кислотных остатков бензоатными делают молекулу более объемной. Из общих соображений, стерические эффекты должны были бы препятствовать образованию димерной структуры. Однако установленный нами сложный температурный ход  $\chi_m'$  и  $\mu_{эфф}$  для III свидетельствует о наличии сильного обмена между парамагнитными ионами V (IV). В спектре

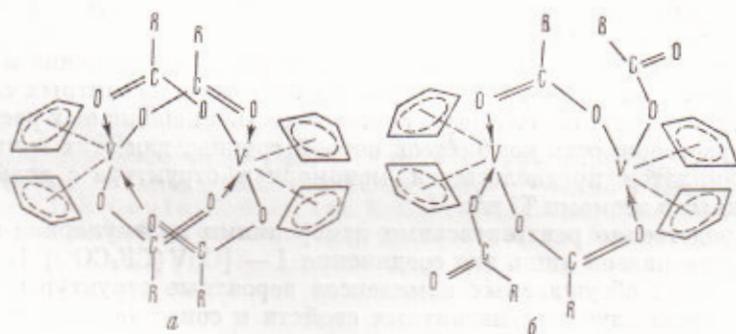


Рис. 2. Варианты структуры для  $[Sr_2V(OCOC_6H_5)_2]_2$

э.п.р. этого соединения при  $140^\circ K$  в низких полях разрешается сверхтонкая структура из 15 линий (рис. 1), возникающая в результате взаимодействия спина неспаренного электрона со спинами ядер двух эквивалентных атомов ванадия (8). Из этого факта следует однозначный вывод: соединение III является димером. Если допустить по аналогии с I, что сверхобмен осуществляется через карбоксилатные мостики, то для III можно предположить две структуры (рис. 2 а, б). Какая из них более вероятна, станет ясно из дальнейшего обсуждения.

Соединение  $SrV(C_6H_5COO)_3$  (IV) отличается от III только тем, что один Sr-анион здесь замещен остатком бензойной кислоты. Если комплексная соль III имеет структуру типа б (находящиеся в транс-положении к

Соединение I может рассматриваться как галогензамещенный гомолог комплекса  $[SrV(CH_3COO)_2]_2$  (II). В I и II имеется одинаковое число аналогичных координирующих функциональных групп, хотя характер координации ацетат- и трифторацетатионов иногда бывает настолько различным, что при одном и том же соотношении металл:лиганд образуются соединения с различными молекулярными структурными и, естественно, различными физико-химическими свойствами (8). Очень близкое совпадение магнитных свойств I и II (табл. 1) позволяет предположить, что соединение II имеет аналогичное димерное строение.

Комплексная соль  $[Sr_2V(C_6H_5COO)_2]_2$  (III) по своему составу существенно отличается от первых двух. Добавление еще одного Sr-лиганда и замещение ацетатных кислотных остатков бензоатными делают молекулу более объемной.

мостиковым кислотным остаткам Cr- и  $C_6H_5COO$ -лиганды не создают взаимных стерических затруднений, а прочности двух карбоксилатных мостиков достаточно для сшивания мономерных фрагментов в димер), то нет никаких препятствий для образования димера и для IV. Если же соединение III построено по типу *a*, то переход от *a* к димерной структуре соединения IV

Таблица 1\*

Соединение	Температурная зависимость магнитного момента			Структура	
	$T, ^\circ K$	$\mu_{эфф}, \mu_B$	$\mu_{эфф}, \mu_B$		
I. $[CrV(CF_3COO)_2]_2$	$T, ^\circ K$	299	176	80	Димер
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,55	0,97	0,44	
II. $[CrV(C_6H_5COO)_2]_2$	$T, ^\circ K$	294	194	83	»
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,71	1,23	0,56	
III. $[Cr_2V(C_6H_5COO)_2]_2$	$T, ^\circ K$	297	130	79	»
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,62	0,73	0,38	
IV. $CrV(C_6H_5COO)_3$	$T, ^\circ K$	295	196	79	Мономер
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,75	1,66	1,60	
V. $Cr_2V(m-NO_2C_6H_4COO)_2$	$T, ^\circ K$	297	201	79	»
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,71	1,66	1,64	
VI. $Cr_2V(n-NO_2C_6H_4COO)_2$	$T, ^\circ K$	296	200	79	»
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,73	1,72	1,70	
VII. $Cr_2Ti(C_6H_5COO)_2$	$T, ^\circ K$	299	198	79	»
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	1,71	1,62	1,61	
VIII. $[CrTi(C_6H_5COO)_2]_2$	$T, ^\circ K$	295	131	80	Димер
	$\mu_{эфф}, \mu_B$	0,95	0,67	0,53	

\*  $\mu_{эфф}$  рассчитывались по формуле  $\mu = 2,84 (\chi_M T)^{1/2}$ ; поправки на диамагнетизм определялись из таблиц (11).

можно было бы представить себе двумя путями. 1) Увеличением числа мостиковых COO-групп до 6; но координирование 6 атомов кислорода, лежащих в одной плоскости, с маленьким атомом V, видимо, стерически неосуществимо, так как даже в димере  $[V(C_6H_5COO)_2]_2$ , не имеющем никаких других лигандов, кроме  $CH_3COO$ -групп, лишь 4 ацетатных остатка являются мостиковыми, а 2 остальных — концевыми (2). 2) Замещением по одному из Cr-лигандов каждого атома на концевую  $C_6H_5COO$ -группу. Очевидно, и это невозможно вследствие стерических эффектов. С таким выводом согласуются наши данные по магнитным свойствам IV (табл. 1). Мало зависящие от температуры величины  $\mu_{эфф}$ , близкие к чисто спиновому значению для  $d^1$ -конфигурации ( $1,73 \mu_B$ ), а также интенсивная синглетная линия от спина  $S = 1/2$  в спектрах э.п.р. свидетельствует об отсутствии обменных взаимодействий и мономерности структуры соединения.

В свою очередь, мономерность IV может служить аргументом в пользу димерного строения типа *a* для комплекса III.

Центральные атомы комплексов III и VII изоэлектронны ( $d^1$ -конфигурация), но в состав VII входят не два а лишь один остаток бензойной кислоты. Данные магнитной восприимчивости для VII (табл. 1) и спектр э.п.р., который состоит из интенсивной анизотропной линии с параметрами  $g_{\perp} = 1,99$  и  $g_{\parallel} = 1,97$ , указывают на отсутствие спин-спиновой обмена. Такие магнитные данные характерны для мономерных соединений со спином  $S = 1/2$ .

Полученные результаты, по-видимому, могут расцениваться как указание на непрочность связывания димера за счет всего лишь двух (а не четырех) COO-мостиков и как еще один аргумент в пользу структуры типа *a* для III.

В согласии с известными структурными данными (2) можно высказать предположение, что для соединений обсуждаемого типа необходимым условием возникновения димера является возможность образования четырех

карбоксилатных мостиков, и если в мономерном  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$  заменить одну Cr-группу на остаток бензойной кислоты (соединение VIII), то необходимое условие для димеризации будет выполненным. В этом конкретном случае необходимое условие оказывается и достаточным: магнитные данные говорят о наличии сильного обмена, обусловленного димерной

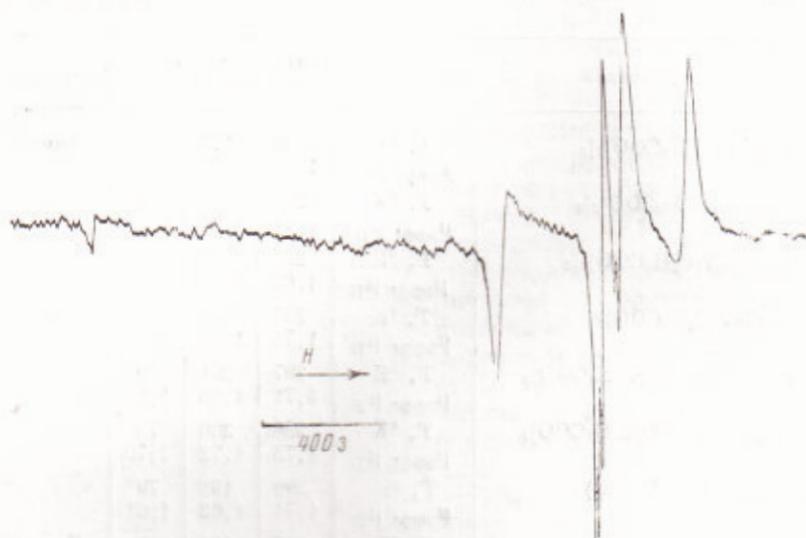


Рис. 3. Спектр э.п.р.  $[\text{CrTi}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2]_2$

структурой VIII. Сильное понижение  $\mu_{\text{эф}}$  с температурой и характер спектра э.п.р. (рис. 3) говорят о том, что нижним уровнем является немагнитный синглет ( $S = 0$ ) и магнетизм соединения зависит от степени заселенности возбужденного триплетного уровня ( $S = 1$ ).

Нами исследованы также 2 нитробензоатных аналога (*m*- и *p*-замещенные комплексы V и VI) димерного соединения III, из магнитных свойств которых (табл. 1) следует, что они имеют мономерное строение. В работе (10) показано, что и далеко лежащие от координационной сферы заместители в лиганде могут иногда сильно влиять на характер связи металл — лиганд. Возможно, что при переходе от бензоата к нитробензоатам происходит некоторое ослабление связей V—O в первой координационной сфере, вследствие чего прочность мостиковых связей COO-групп оказывается недостаточной для сохранения димерной структуры типа III.

Авторы выражают благодарность А. А. Пасынскому за любезное предоставление образцов соединений I и II.

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

Поступило  
30 XI 1970

Московский физико-технический институт  
Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Edwards, R. N. Hayward, *Canad. J. Chem.*, **46**, 3443 (1968). <sup>2</sup> S. Herzog, W. Kalies, *Zs. Chem.*, **8**, 84 (1968). <sup>3</sup> R. B. King, *Inorg. Chem.*, **5**, 2231 (1966). <sup>4</sup> В. Н. Латяева, А. Н. Линева, Г. А. Рагузаев, *ЖОХ*, **39**, 408 (1969). <sup>5</sup> Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, *ЖСХ*, **11**, 479 (1970). <sup>6</sup> М. Спенко, Р. Плейн, Р. Хестер, *Структурная неорганическая химия*, М., 1968, стр. 200. <sup>7</sup> D. M. L. Goodgame, N. J. Hill et al., *Chem. Commun.*, № 12, 629 (1969). <sup>8</sup> M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, **64**, 99 (1964). <sup>9</sup> R. H. Dunhill, T. D. Smith, *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2189. <sup>10</sup> Г. М. Ларин, М. Е. Дяткина, *ДАН*, **191**, 841 (1970). <sup>11</sup> G. Foex, C. J. Gorter, L. S. Smits, *Constantes selectionnees diamagnetisme et paramagnetisme*, Paris, 1957.