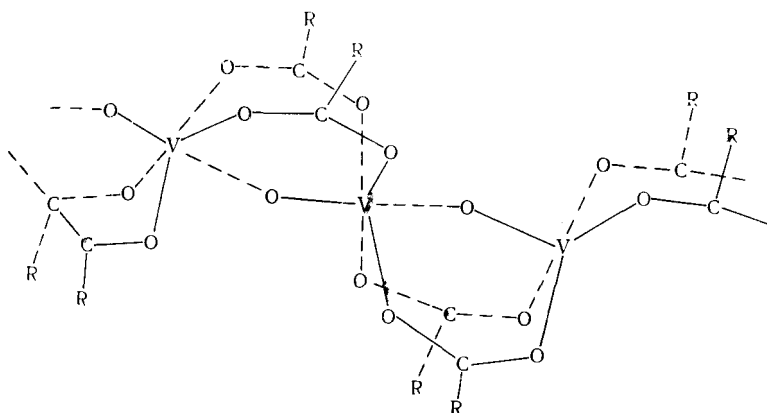


В. Т. КАЛИННИКОВ, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, О. Д. УБОЖЕНКО,
Т. Г. АМИНОВ

МАГНЕТОХИМИЯ ВАНАДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОВЫШЕННОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ЕМКОСТЬЮ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 13 IV 1972)

Обнаруженные нами (¹⁻³) аномальные магнитные свойства алкилкарбоксилатов ванадила $VO(RCOO)_2$ были подтверждены затем на примере ацетатного соединения в работах (^{4, 5}). Пониженные по сравнению с чисто спиновой величиной значения $\mu_{эфф}$ для этих комплексов при комнатной температуре и дальнейшее «размагничивание» образцов по мере охлаждения объяснены антиферромагнитным спин-спиновым взаимодействием между ионами VO^{II} в линейных цепочках полимерных молекул. Наиболее вероятно, что каждый атом V в таких цепочках неопределенной протяженности связан с соседними атомами V двумя мостиковыми ОСО-группами и донорно-акцепторной связью $V=O \dots V=O$ по схеме



Такая структура согласуется с ранее установленным нами сильным понижением частоты валентных колебаний $\nu_{V=O}$ в $VO(RCOO)_2$ (^{6, 7}).

Однако сложный характер температурной зависимости магнитных свойств обсуждаемых соединений (^{3-5, 8}) не позволил сделать однозначный вывод об их структурной специфике, как это оказалось возможным, в частности, в случае димерных карбоксилатов меди (⁹). Мы полагали, что следует попытаться «упростить» структуру полимерных комплексов $VO(RCOO)_2$ так, чтобы из трех мыслимых механизмов спин-спинового обмена: а) по связи металл — металл; б) через π -систему мостиковых групп ОСО; в) по связи $V=O \dots V=O$ — исключить возможность хотя бы одного из них, например механизма (в). С этой целью были синтезированы два модифицированных класса карбоксилатных комплексов ванадила: 1) аддукты с нейтральными донорными лигандами $VO(RCOO)_2 \cdot L$, где L — дипиридил, фенантролин, тиомочевина и т. д.; 2) комплексы с замещенными карбоновыми кислот, обладающими повышенной координационной емкостью (окси- и аминокислоты).

Как показали наши исследования (¹⁰), переход от карбоксилатов ванадила к их аддуктам типа $\text{VO}(\text{RCOO})_2 \cdot \text{L}$ действительно сопровождается разрывом донорно-акцепторной связи $\text{VO} \dots \text{VO} \dots$. При этом полоса ν_{VO} смещается в коротковолновую область $\sim 980 \text{ см}^{-1}$, а $\mu_{\text{эфф}}$ при комнатной температуре достигает чисто спинового значения ($1,71\text{--}1,73 \mu_{\text{B}}$), характерного для большинства известных мономерных комплексов ванадила (¹¹). Понижение температуры до 80°K сопровождается незначительным уменьшением $\mu_{\text{эфф}}$ и лишь при гелиевых температурах $\mu_{\text{эфф}}$ для дипиридилного аддукта $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$ падает до $\sim 1,30 \mu_{\text{B}}$. Заметим, что $\mu_{\text{эфф}}$ для $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при $1,87^\circ \text{K}$ составляет всего лишь $0,16 \mu_{\text{B}}$ (⁹). Вероятно, в случае аддуктов не только устраняется донорно-акцепторное взаимодействие $\text{V} = \text{O} \dots \text{V} = \text{O} \dots$, но и вообще происходит радикальная перестройка молекулярной структуры по сравнению с «чистыми» карбоксилатами, приводящая к диамагнитному разбавлению ванадилных ионов. Некоторое слабое уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$, наблюдаемое при очень низких температурах, вызвано дальними спин-спиновыми взаимодействиями антиферромагнитного типа, осуществляемыми между ионами VO^{II} по всей кристаллической решетке.

В ряду комплексов VO^{II} с замещенными карбоновыми кислот нами были получены соединения с оксикислотами — винной, лимонной и триоксиглutarовой, изомерами аминокислоты (пара- и мета-), а также с гетероциклическими кислотами — пиколиновой и хинальдиновой. Для всех этих комплексов была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости в интервале $80\text{--}300^\circ \text{K}$, рассчитаны эффективные магнитные моменты. Результаты измерений и формулы соединений, полученные на основе элементарного анализа на C, H, N, и V, представлены в табл. 1. Там же даны значения $\nu_{\text{V=O}}$ в и.-к. спектра обсуждаемых соединений.

Многочисленные попытки получить комплексы VO^{II} с аминокислотными кислотами типа $\text{VO}(\text{OCOR})_2$ пока оканчивались безуспешно. Если исходить из VOCl_2 и спиртовых растворов кислот, антранилатные производные не удается выделить из растворов, а с *n*- и *m*-аминобензойными кислотами получают комплексы состава $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, аминокислоты входят в координационную сферу иона V^{IV} в виде нейтральных молекул. Полосы, соответствующие валентным колебаниям $\text{V} = \text{O}$ в и.-к. спектрах этих соединений, лежат в области $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, что говорит об отсутствии координационной связи $\text{V} = \text{O} \dots \text{V} = \text{O} \dots$. Можно было ожидать, что ионы VO^{II} в этих комплексах будут диамагнитно разбавлены, как, например, в аддуктах $\text{VOCl}_2 \cdot \text{L}$ (*L* — дипиридил и фенантролин) (¹²).

Однако их магнитные свойства оказались весьма необычными. Магнитные моменты, будучи существенно меньше чисто спиновой величины при комнатной температуре, при охлаждении образцов до 80°K не понижаются, а даже несколько возрастают. Качественно наши результаты согласуются с таковыми для аддуктов CuCl_2 с азопиридином, в которых обменные взаимодействия ферромагнитного типа ($I \sim 10 \div 20 \text{ см}^{-1}$) осуществляются в бесконечных цепочках из ионов Cu^{II} , связанных галогидными мостиками (¹³). Возможно, и в случае наших ванадилных комплексов с аминокислотными кислотами также образуются цепочечные структуры с Cl-мостиками, но обменные взаимодействия для них имеют более сложный характер и магнитные свойства не поддаются количественной интерпретации в рамках существующих теоретических моделей.

Известно, что оксикарбоновые кислоты могут координироваться с металлами-комплексобразователями различными способами. Даже если оксигруппы и не участвуют в комплексообразовании, их введение обычно резко усиливает способность кислот к комплексообразованию. В зависимости от кислотности реакционной среды при синтезе соединений оксигруппы могут принимать участие в комплексообразовании в недиссоциированной форме или с отщеплением протона. Нам удалось получить комплекс-

ные оксикарбоксилаты ванадила с лимонной и триоксиглутаровой кислотами в сильно кислой среде при взаимодействии кислот с VOCl_3 в среде хлорбензола ⁽⁷⁾. Их магнитные свойства вместе с формулами соединений, уточненными с помощью и.-к. спектров ⁽¹⁴⁾, представлены в табл. 1. Виннокислая соль по этой методике не образуется. Комплексный тартрат ванадила $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{O}(\text{COCHO})_2)]$ был получен в нейтральной среде по методу ⁽¹⁵⁾.

Т а б л и ц а 1

Магнитные свойства и значения $\nu_{\text{V=O}}$ для комплексов ванадила с производными карбоновых кислот

Соединение	Температурная зависимость, $\mu_{\text{эфф}}$					Константа Вейсса, °K	$\nu_{\text{V=O}}$, см ⁻¹
$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COO}))]$ (тартрат ванадила)	$T, ^\circ\text{K}$	291	203	131	79	—36	965
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,70	1,63	1,60	1,57		
$(\text{VO})_3[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (цитрат ванадила)	$T, ^\circ\text{K}$	292	193	131	79	—25	990
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,51	1,45	1,38	1,37		
$\text{VO}[\text{OOC}(\text{CHON})_3\text{COO}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (триоксиглутарат ванадила)	$T, ^\circ\text{K}$	291	214	133	79	—23	985
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,57	1,52	1,46	1,43		
$\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{МАБК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{K}$	291	226	145	79	+18	990
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,28	1,30	1,33	1,39		
$\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{ПАБК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{K}$	293	201	123	79	+27	995
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,40	1,47	1,56	1,61		
$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пиколинат ванадила)	$T, ^\circ\text{K}$	290	243	163	79	—5	970
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,66	1,65	1,63	1,62		
$\text{VO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хинальдинат ванадила)	$T, ^\circ\text{K}$	291	203	131	79	—7	985
	$\mu_{\text{эфф}}$	1,70	1,63	1,60	1,58		

П р и м е ч а н и е. МАБК и ПАБК — мета- и пара-аминобензойные кислоты соответственно.

Полосы валентного колебания $\text{V}=\text{O}$ в спектрах всех трех соединений лежат при ~ 1000 см⁻¹, т. е. донорно-акцепторного взаимодействия между VO -группами в этих комплексах нет.

Как видно из табл. 1, отклонение $\mu_{\text{эфф}}$ от чисто спинового значения для цитрата и триоксиглутарата во всем температурном интервале существенно меньше, чем в случае незамещенных моно- и дикарбоксилатов VO^{II} ⁽⁸⁾, что свидетельствует об ослаблении спин-спинового взаимодействия между ионами V^{IV} . Хотя неспаренный электрон ионов ванадила находится в основном состоянии на орбитали d_{xy} атома V ⁽¹¹⁾ и обмен по связи $\text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O} \dots$ не может играть доминирующей роли, разрыв этой связи, по-видимому, все же приводит к некоторому изменению структуры, приводящему к уменьшению обмена.

Недиссоциированные оксигруппы, по-видимому, не входят в координационную сферу цитратного комплекса, поскольку положения полос деформационных колебаний δ_{OH} (1310 и 1125 см⁻¹) в и.-к. спектре этого соединения практически не меняется по сравнению с таковыми в спектре цитрата калия ⁽¹⁴⁾. Из-за сложности спектра сделать подобный вывод в случае триоксиглутаратного комплекса не представилось возможным.

Магнитные свойства тартрата ванадила, так же как и синтезированных нами (при кипячении спиртового раствора смеси $\text{VOCl}_2 + \text{кислота}$) пиколината и хинальдината VO^{II} , очень близки к свойствам аддуктов ацетата VO^{II} ⁽¹⁰⁾, что говорит об отсутствии и в этих соединениях внутримолекулярных обменных взаимодействий. По-видимому, координационная сфера иона V^{IV} в указанных соединениях насыщается за счет донорных атомов мономерных молекул. С этим согласуются данные и.-к. спектров: полосы $\nu_{\text{V=O}}$ в спектрах пиколината и хинальдината лежат при ~ 970 см⁻¹, а в спектре

тарtratного комплекса отсутствуют полосы, соответствующие недиссоциированным группам COOH и OH винной кислоты (¹⁴). Некоторое уменьшение $\mu_{эфф.}$ наблюдаемое при азотных температурах, может быть вызвано слабыми молекулярными антиферромагнитными взаимодействиями, осуществляющимися по всей кристаллической решетке.

Московский физико-технический институт
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Зеленцов, В. Т. Калинин, ДАН, **155**, 395 (1964). ² В. В. Зеленцов, В. Т. Калинин, М. Н. Волков, ЖСХ, **6**, 647 (1965). ³ В. Т. Калинин, Т. Г. Аминов, ДАН, **177**, 633 (1967). ⁴ D. R. Dakternicks, C. M. Harris et al., Inorg. and Nucl. Chem. Letters, **5**, 97 (1969). ⁵ A. T. Casey, J. R. Thackeray, Austral. J. Chem., **22**, 2549 (1969). ⁶ В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов и др., ДАН, **159**, 882 (1964). ⁷ В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов, М. Н. Волков, Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология, **9**, 729 (1966). ⁸ В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов и др., ЖНХ, **15**, 661 (1970). ⁹ M. Kato, H. B. Jonnasson, I. C. Fanning, Chem. Rev., **64**, 99 (1964). ¹⁰ В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов и др., ДАН, **187**, 1089 (1969). ¹¹ J. Selbin, Chem. Rev., **65**, 153 (1965). ¹² R. J. H. Clark, J. Chem. Soc., **1963**, 1677. ¹³ M. J. M. Campbell, R. Grzeskoneiak, F. B. Tayler, J. Chem. Soc., (A), **1970**. ¹⁴ А. Н. Ермаков, Н. Н. Маров, Л. П. Казанский, ЖНХ, **12**, 2725 (1967). ¹⁵ G. I. B. Conn, U. S. Pat. 3076830, 1963; Chem. Abstr., **58**, 12375 (1963).