

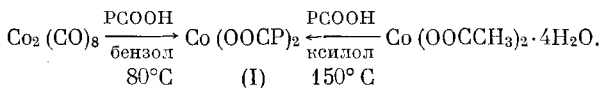
А. А. ПАСЫНСКИЙ, Т. Ч. ИДРИСОВ, К. М. СУВОРОВА,
В. М. НОВОТОРЦЕВ, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, В. Т. КАЛИННИКОВ

**О ДВУХ ПАРАМАГНИТНЫХ ФОРМАХ КОМПЛЕКСОВ
БИС-КАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА С ХИНОЛИНОМ
И α -ПИКОЛИНОМ**

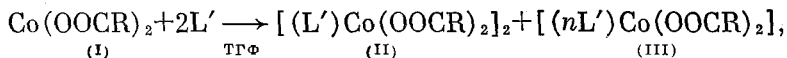
(Представлено академиком В. И. Спицыным 10 IX 1974)

Изучая проблему взаимосвязи между структурными, магнитными и электронными характеристиками парамагнитных кластеров металлов, мы заинтересовались сообщением о различии в свойствах комплексов дибензоата кобальта с α -замещенными пиридиновыми лигандами — хинолином и α -пиколином (1). Хинолиновый аддукт $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NCo}(\text{OOCPh})_2]_2$ построен в виде «фонарика», в котором два атома кобальта связаны четырьмя карбоксилатными мостиками (расстояние $\text{Co} \dots \text{Co}$ 2,83 Å) и, кроме того, каждый атом кобальта координируется с апикально расположенной молекулой хинолина (длина связи $\text{Co}-\text{N}$, 2,102 Å). Комплекс антиферромагнитен и эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) падает от 4,11 до 1,71 м.Б. при понижении температуры от 293 до 98° К. В то же время α -пиколиновый аддукт $[\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{NCo}(\text{OOCPh})_2]$ имеет при комнатной температуре $\mu_{\text{эфф}}$ 5,05 м.Б. К сожалению, авторы (1) не привели условий образования α -пиколинового аддукта и других его характеристик, которые позволили бы понять причину различия в магнитных свойствах этих двух комплексов.

Поэтому мы провели более детальное исследование, которое показало, что и хинолиновый, и α -пиколиновый аддукты бис-карбоксилатов кобальта могут существовать в двух кристаллических формах, отличающихся по магнитным свойствам и обратимо переходящих друг в друга. Исходные бис-карбоксилаты кобальта были получены по реакциям карбонила кобальта (2) или тетрагидрата ацетата кобальта с карбоновыми кислотами:



Сиреневые кристаллы I легко взаимодействуют с хинолином или α -пиколином (L'), образуя аддукты состава 1:1. Однако оказалось, что свойства аддуктов с каждым из этих лигандов зависят от способа их выделения:



$n=0,8-1,0$.

Так, обработка растворов I в ТГФ в инертной атмосфере лигандами L' с последующим медленным концентрированием темно-вишневого реакционного раствора приводит к образованию темно-зеленых кристаллов II (табл. 1). Если же аддукт быстро осаждают из реакционного раствора избытком гексана, то получают сиреневые порошки III (табл. 1). Легкость образования II или III зависит также от вида R и L' . Были получены ряды I — II — III для хинолин-дибензоата и для α -пиколин-бис-(фуранкарбоксилат)-кобальта (табл. 1). Однако хинолиновые комплексы фуран-

Свойства $\text{Co}(\text{OOCR})_2$ (I), $[\text{LCo}(\text{OOCR})_2]_2$ (II) и $\text{LCo}(\text{OOCR})_2$ (III)

Тип комплекса	L	R	И.-к. спектр, см^{-1}			$\mu_{\text{эфф}}$, м.Б. (при T, °K)		
			$\nu_{\text{дс}}^{\text{OCo}}$	$\nu_{\text{с}}^{\text{OCo}}$	$\Delta\nu = \nu_{\text{дс}}^{\text{OCo}} - \nu_{\text{с}}^{\text{OCo}}$			
I	—	C_6H_5	1530	1400	130	5,94 (295)	5,39 (188)	5,16 (77)
	—	<i>m</i> - ClC_6H_4	1570	1405	165	4,74 (294)	4,90 (158)	4,96 (77)
	—	<i>m</i> - FC_6H_4	1560	1400	160	4,85 (294)	4,90 (180)	5,03 (77)
	—	<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1620	1440	180	5,19 (290)	5,00 (187)	5,00 (77)
	—	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	1620	1420	200	4,61 (294)	4,67 (178)	4,62 (77)
II	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	C_6H_5	1645	1410	235	4,14 (296)	2,78 (152)	1,86 (79)
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	<i>m</i> - CC_6H_4	1595	1410	185	4,26 (294)	3,03 (172)	1,76 (77)
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	<i>m</i> - FC_6H_4	1590	1400	190	4,23 (292)	2,82 (156)	1,90 (77)
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	1635	1420	215	4,05 (295)	2,81 (173)	1,48 (78)
	$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_9\text{H}_4\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	1635	1420	215	4,25 (294)	2,81 (153)	1,78 (79)
III	$0,8\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	C_6H_5	1615	1400	215	5,02 (292)	5,25 (157)	5,36 (108)
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1580	1390	190	5,07 (293)	4,93 (159)	4,64 (77)
	$0,8\alpha\text{-CH}_3\text{C}_9\text{H}_4\text{N}$	<i>m</i> - ClC_6H_4	1620	1395	225	5,28 (292)	5,19 (148)	4,74 (79)
	$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_9\text{H}_4\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	1610	1415	195	4,98 (293)	4,98 (150)	4,97 (111)

карбоксилата и *m*-фторбензоата кобальта получаются только в форме I, тогда как хинолин-бис-(*m*-метоксибензоат)-кобальта — в форме III.

Комплексы типа II существуют только в кристаллическом виде, а при растворении в ТГФ или аммиаке дают темно-сиреневые растворы, из которых гексаном можно высадить III. Этот переход обратим и при обработке III бензолом, в котором форма II почти нерастворима, образуются ее кристаллы. Зеленая форма II также переходит в сиреневую форму III при нагревании выше 90°C (с соответствующим изменением магнитных свойств), причем этот переход необратим. Указанное отношение формы II к растворителям и нагреванию, к сожалению, препятствует определению молекулярного веса II методами криоскопии или масс-спектрометрии, поэтому соединения I, II и III были охарактеризованы элементарным анализом, и.-к. спектрами и температурной зависимостью эффективного магнитного момента (табл. 1).

Данные и.-к. спектров всех комплексов I—III соответствуют мостиковой координации карбоксилатных группировок (величины $\Delta\nu$) и лежат в пределах $130\text{--}235\text{ см}^{-1}$ (³), поэтому эти соединения являются димерами или полимерами. Характер температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ карбоксилатов I указывает на наличие слабых обменных взаимодействий, которые не описываются димерной моделью. По-видимому, I имеют полимерное строение, с чем согласуется их нерастворимость в ароматических углеводородах и лишь умеренная растворимость в относительно слабо координирующемся ТГФ.

Для всех зеленых аддуктов II характерно сильное падение $\mu_{\text{эфф}}$ с температурой, аналогичное найденному для димерного хинолин-дibenзоата

кобальта (¹) и соответствующее теоретически рассчитанному для двух обменносвязанных ионов. Если предположить, что возбужденные уровни ионов Co^{2+} не заселены ($\Delta E \sim 300 \text{ см}^{-1}$ (⁴)) и в обменном взаимодействии участвуют лишь основные состояния взаимодействующих ионов, то, как можно показать, эффективный гамильтониан обменного взаимодействия будет иметь вид (^{4, 5}):

$$\hat{H}_{\text{эфф}} = (5/3)^2 J (\tilde{S}_i \tilde{S}_j),$$

где \tilde{S}_i и \tilde{S}_j — спиновые операторы, соответствующие эффективному спину $S = 1/2$, а g -фактор основного состояния равен $13/3$. Тогда $\mu_{\text{эфф}}$ рассчитывается по формуле (⁴):

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = g^2 \left[1 + 1/3 \exp\left(-\frac{25}{9} J\right) \right]^{-1}.$$

Экспериментальные значения $\mu_{\text{эфф}}$ близки к расчетным при $g = 5,64$ и $J \sim 55 \text{ см}^{-1}$ для всех II, имеющих, как мы полагаем, структуру димерного «фонарика». Для более строгого описания экспериментальных данных теоретической моделью, а также для объяснения завышенного значения g -фактора, видимо, следовало бы учитывать также и заселенность возбужденных уровней ионов $\text{Co}(\text{II})$, равно как и отклонение магнитной симметрии поля лигандов от кубической.

Величины $\mu_{\text{эфф}}$ для сиреневых аддуктов II мало зависят от температуры, аналогично магнетизму чистых карбоксилатов I. Можно предполагать, что в III сохраняется полимерно-цепочечная структура I, сольватированная лигандами L. По-видимому, выбор между формами II и III определяется их растворимостью и энергией кристаллических решеток.

Таким образом, отмеченное в (¹) различие в магнитных свойствах хинолин- и α -пиколин-добензоатов кобальта связано не с природой лиганда, а с ранее неизвестным существованием двух обратимых форм, характеризующихся сильной и слабой зависимостью $\mu_{\text{эфф}}$ от температуры.

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

Поступило
4 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Drew, M. B. Hurthouse et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 52.
² E. de Vie, P. Doyen, Cobalt, v. 15, 3 (1962). ³ R. S. P. Coutts, R. L. Martin, P. C. Wailes, Austral. J. Chem., v. 26, 941 (1973). ⁴ M. E. Lines, J. Chem. Phys., v. 55, 2977 (1971). ⁵ А. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1, 1972, стр. 555.