

Anomales magnetisches Verhalten von über Pyrazin verbrückten Kobalt(II)-Komplexen

Anomalous Magnetic Behavior of Pyrazine-bridged Cobalt(II)-Complexes

H. G. BIEDERMANN, P. K. BURKERT
und K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. **26 b**, 482 [1971]; eingegangen am 16. März 1971)

Im Laufe unserer Arbeiten über Kobalt(II)-Komplexe mit organischen cyclischen Liganden synthetisierten wir eine Anzahl von über Pyrazin verbrückten polymeren Kobalt(II)-Komplexen mit pseudo-oktaedrischer Ligandenanordnung. Neben dem als Brückenligand fungierenden Pyrazin wurden jeweils die Anionen des Salicylsäuremethylesters, des *o*-Nitrophenols, des Vanillins und des *N*-Hydroxyphthalimids als Chelatbildner eingesetzt.

In allen Fällen wurde ein Bis(chelat)-mono(pyrazin)kobalt(II)-Komplex erhalten¹⁻³. Wie die ¹H-KMR-Spektren der ähnlich aufgebauten Bis(chelat)-bis(pyridin)kobalt(II)-Verbindungen zeigen, wird in diesen Komplexen ein erheblicher Anteil ungepaarter Elektronendichte in die in Axialstellung stehenden Pyridinliganden delokalisiert⁴. In den oben angeführten Komplexen sollte demnach eine geringe Spinabpaarung über den Pyrazinliganden hinweg zu beobachten sein. Zudem sollte das Ausmaß dieser Spinabpaarung zw-

ischen den Kobalt(II)-Ionen von den sterischen Gegebenheiten der noch am Kobalt gebundenen Chelatliganden abhängen. Um Aussagen über das Vorliegen von Spinabpaarung in den genannten Verbindungen zu erhalten, wurden Suszeptibilitätsmessungen an der Gouy'schen Waage bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die in Tab. 1 angegebenen Molsuszeptibilitäten sind durch Vergleichsmessungen an $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dessen magnetisches Verhalten im angegebenen Temperaturbereich bekannt ist, bestimmt worden. Die jeweilige Temperatur der Probe wurde durch ein Thermoelement gemessen. Um feldabhängige Anteile an den gemessenen Suszeptibilitäten ausschließen zu können, wurden die Suszeptibilitäten bei 6 verschiedenen Magnetfeldwerten bestimmt. In den angegebenen Meßfehlern sind die Streuung der Meßwerte der eigentlichen Messung und der Eichmessung enthalten.

Die in Tab. 1 angegebenen Meßwerte der magnetischen Momente bei Raum- und bei tieferer Temperatur beweisen eindeutig das Vorliegen einer, wenn auch schwachen, Spinabpaarung zwischen den Kobalt(II)-Ionen über den gemeinsamen Liganden Pyrazin hinweg. Die Abnahme der Spinabpaarung über die Pyrazinbrücke vom Kobalt(II)-Komplex des *o*-Nitrophenols und Vanillins über den des *N*-Hydroxyphthalimids zu dem des Salicylsäuremethylesters ist eindeutig auf sterische Hinderung zurückzuführen, die die koordinative Bindung des Pyrazins an das Zentralmetallion schwächt.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Verbindung*	Co(salm) ₂ pyr	Co(van) ₂ pyr	Co(Nphen) ₂ pyr	Co(NHphth) ₂ pyr
χ_M 295 °K	$10370 \cdot 10^{-6}$	$10160 \cdot 10^{-6}$	$10660 \cdot 10^{-6}$	$9480 \cdot 10^{-6}$
χ_M 77,6 °K	$36900 \cdot 10^{-6}$	$32000 \cdot 10^{-6}$	$32470 \cdot 10^{-6}$	$31900 \cdot 10^{-6}$
μ_{eff} 295 °K	$5,0 \pm 0,1$ [BM]	$4,9 \pm 0,1$ [BM]	$5,05 \pm 0,05$ [BM]	$4,80 \pm 0,05$ [BM]
μ_{eff} 77,6 °K	$4,8 \pm 0,1$ [BM]	$4,4 \pm 0,1$ [BM]	$4,5 \pm 0,1$ [BM]	$4,5 \pm 0,1$ [BM]
$\Delta\mu_{\text{eff}}$	0,2 [BM]	0,5 [BM]	0,55 [BM]	0,3 [BM]

Tab. 1. Molsuszeptibilitäten und magnetische Momente. * salm = Salicylsäuremethylesteranion, van = Vanillinanion, Nphen = *o*-Nitrophenolat, NHphth = *N*-Hydroxyphthalimidanion, pyr = Pyrazin.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. E. SCHWARZHANS, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ H. G. BIEDERMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. **25 b**, 1056 [1970].

² H. G. BIEDERMANN, K. E. SCHWARZHANS u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **25 b**, 889 [1970].

³ H. G. BIEDERMANN, G. ROSSMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. **26 b**, 78 [1971].

⁴ K. E. SCHWARZHANS, Angew. Chem. **82**, 975 [1970].