

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.8:546.6:541.49

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu(II) С 2-[2-ГИДРОКСИФЕНИЛ]-4,4-ДИФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-4Н-3,1-БЕНЗОКСАЗИНОМ

© 2011 Э.Л. Исаева¹, М.Х. Шамсутдинова¹, Н.Н. Буков^{2*},
В.Т. Панюшкин²¹Чеченский государственный университет, Грозный²Кубанский государственный университет, Краснодар

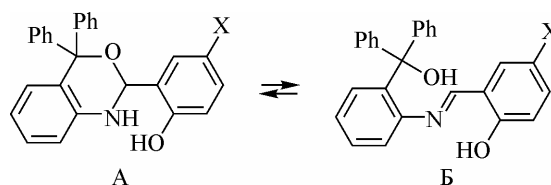
Статья поступила 6 апреля 2011 г.

С доработки — 23 мая 2011 г.

Изучено строение координационного полиэдра комплекса ацетата меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином в твердом виде и в растворах этанола и хлороформа. Рассчитана энергия взаимодействия иона меди(II) с донорными атомами лиганда по методу модели углового перекрытия. Изучена температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости (χ_M) комплекса в твердом состоянии; обнаружено наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между двумя ионами меди ($2J = -57,8 \text{ см}^{-1}$).

Ключевые слова: 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазин, биядерный комплекс меди(II), модель углового перекрытия, молярная магнитная восприимчивость, антиферромагнитный обмен.

1,2-Дигидро-4Н-3,1-бензоксазины, имея во втором положении в качестве заместителя гидроксифенильный радикал, являются потенциально тридентатными лигандами, способными при комплексообразовании с переходными металлами образовывать различные хелатные циклы. Одновременно незамещенные в четвертом положении дигидробензоксазины способны к таутомерному превращению в линейную азометиновую форму (основания Шиффа):



Нами было проведено изучение строения координационного полиэдра комплекса ацетата меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином в твердом виде и в растворах этанола и хлороформа.

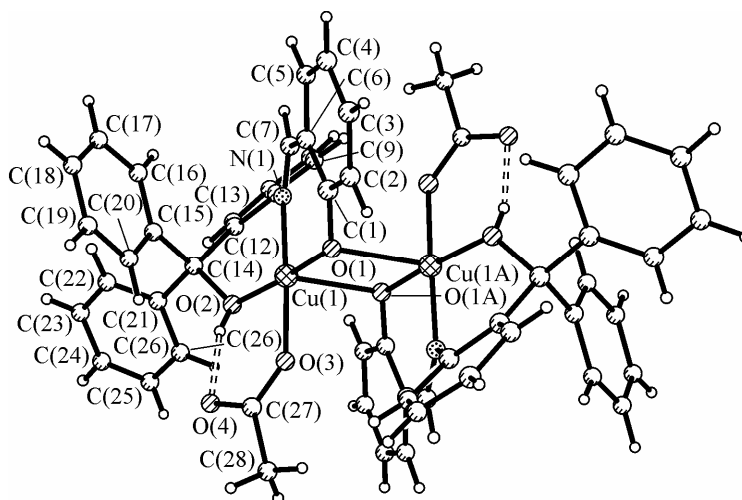
Синтез комплекса осуществляли по методике, описанной в работе [1]. Электронные спектры в области $25000\text{—}5600 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на монохроматоре МДР-23. Расчет $d \rightarrow d$ -переходов иона меди(II) по методу модели углового перекрытия (МУП) [2] проводили с учетом геометрии твердого комплекса (рис. 1).

Анализ электронных спектров концентрационных серий растворов комплекса в хлороформе и этиловом спирте в области $d \rightarrow d$ -переходов иона меди(II) позволил выделить три полосы поглощения с параметрами (ν , см^{-1} и ϵ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 19230 (12,7); 14493 (202,8) и 8873 (8,96). Использование геометрии координационного полиэдра, как искаженной тетрагональной

* E-mail: bukov@chem.kubsu.ru

Рис. 1. Строение биядерного комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{HL})\text{OAc}]_2$ [1]

пирамиды, позволяет отнести их к следующим $d-d$ -переходам иона меди(II): $z^2 \rightarrow xy$, $x^2 - y^2 \rightarrow xy$ и $(xz, yz) \rightarrow xy$ соответственно. Соответствие данного отнесения экспериментальным значениям экстинкции позволяет считать, что биядерный комплекс формируется в растворе. При этом установлено, что при растворении комплекса не происходит разрушение биядерной структуры комплекса при значительном разведении.



В результате расчетов параметров МУП, с учетом фиксированного значения $e_{\sigma}(\text{O}) = 7100 \text{ см}^{-1}$ для аналогичных комплексов меди(II) [2], для атомов O(1), O(2) и O(3) получены следующие значения энергий взаимодействий: $e_{\sigma}(\text{O1}) = 3756$, $e_{\sigma}(\text{N}) = 8400$, $e_{\pi}(\text{O2}) = 3010$, $e_{\pi}(\text{N}) = 2050$ и $e_{\pi}(\text{O3}) + e_{\pi}(\text{N}) = 4540 \text{ см}^{-1}$, что позволяет считать доказанным образование биядерного комплекса меди(II) в растворе.

Были изучены также магнитные свойства твердого комплексного соединения $[\text{CuLAc}]_2$, синтезированного нами ранее, димерная структура которого доказана методом РСА (см. рис. 1). Как видно, лиганд (L) вступает в координацию в азометиновой форме Б, проявляющей свойства тридентатного двухосновного лиганда с координацией через атом азота азометинового фрагмента, депротонированный фенольный атом кислорода и атом кислорода трифенилкарбинольного фрагментов. Структурные единицы кристалла $[\text{CuLAc}]_2$ — биядерные молекулы комплекса расположены у двух независимых центров инверсии (0 0 0 и 0,5 0,5 0,5). Их ориентация относительно центров инверсии неодинакова, что связано с требованиями оптимальной упаковки молекул комплекса в кристалле (рис. 2 и 3).

Используя модель биядерного комплекса $[\text{CuLAc}]_2$, проанализированы данные магнетохимических исследований (рис. 2, 3), где значения $\mu_{\text{эфф}}$ приведены на один парамагнитный центр, а магнитной восприимчивости — на всю биядерную молекулу): температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости комплекса в поликристаллическом состоянии указывает на наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между двумя ионами меди

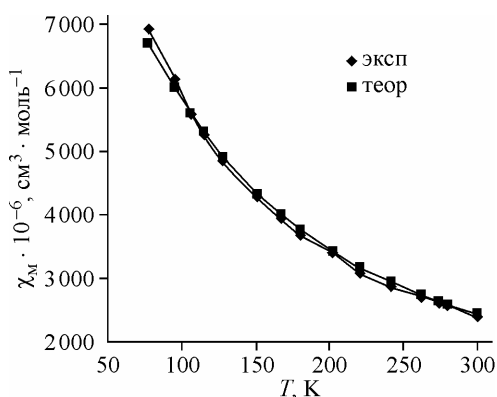


Рис. 2. Зависимость молярной магнитной восприимчивости от температуры

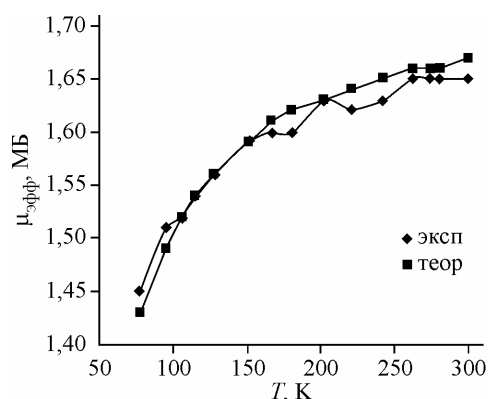


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры

($2J = -57,8 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,00$, магнитная доля парамагнитной примеси мономера $f = 0,01$, средне-квадратичная ошибка $r = 1,79 \%$), что несколько неожиданно, так как атомы кислорода в фрагменте $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Cu}$ находятся в аксиальной позиции по отношению к ионам Cu^{2+} , и в соответствии с теорией [3] подразумевается ортогональность магнитных орбиталей двух ионов меди(II) при условии симметрии данных орбиталей типа $d_{x^2-y^2}$. Тогда антиферромагнитный характер обмена можно объяснить изменением симметрии магнитных орбиталей с $d_{x^2-y^2}$, например, на d_{z^2} с соответствующим переходом спиновой плотности неспаренных электронов двух ионов Cu^{2+} на мостиковые атомы кислорода обменного фрагмента.

Авторы выражают благодарность В.В. Лукову, И.Н. Щербакову и С.И. Левченкову (Южный федеральный университет) за помощь в проведении магнетохимических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В.Т., Апеньшева Т.Е. и др. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 9. – С. 686.
2. Kurzak K., Kurniarska-Biernacka I. // J. Sol. Chem. – 1998. – **27**, N 3. – P. 533.
3. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. – СПб.: Наука, 1994.