

УДК 547.565.2:546.562:544.653:543.442.3

о-ИМИНОФЕНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАЛЬДИМИНОВ

© 2023 г. С. В. Барышникова¹, *, М. В. Арсеньев¹, Р. В. Румянцев¹,
И. А. Якушев², А. И. Поддельский¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Обменная реакция 4,6-ди-*трет*-бутилпирокатехинов, содержащих в положении 3 различные N-арил-иминометильные группы (арил = *n*-галогенфенил, галоген = фтор (I), хлор (II), бром (III), иод (IV); *n*-толил (V)) с ацетатом меди(II) в молярном соотношении 2 : 1 приводит к образованию плоско-квадратных *о*-иминофенолятных комплексов меди(II) общей формулы [(R-CatH)₂Cu], где R – арильный заместитель в Ar–N=CH-группе. Молекулярное строение комплексов I и V в кристаллическом виде установлено методом РСА (CCDC № 2227448 (I), № 2226727 (III), 2227449 (V)). Электрохимические свойства соединений I–V исследовали методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: пирокатехин, основание Шиффа, медь(II), циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600643, **EDN:** TVKNLA

В химии комплексов фенолятных лигандов особое место занимают пирокатехины (гидрохиноны). Данный класс соединений распространен во многих природных системах и играет существенную роль в живых организмах [1–3], а также в пищевой промышленности [4–6]. Формально данные лиганды являются редокс-активными, поскольку обладают способностью обратимо отдавать один или несколько электронов, находясь в координационной сфере металла, с образованием различных редокс-форм и с сохранением координационного соединения, что находит свое применение в получении функциональных материалов [7–10]; в синтезе противоопухолевых агентов [11], при создании органических батарей, а также в изучении биологически значимых окислительно-восстановительных процессов [12, 13].

С другой стороны, основания Шиффа представляют собой универсальные лиганды, характеризующиеся азометиновой (>C=N–) группой, которая демонстрирует сильную координацию с различными металлами [14–16]. Сочетание оснований Шиффа с фенольными, пирокатехиновыми, ферроценными фрагментами в координационных соединениях позволяет широко варьировать не только редокс-свойства, но и пространственные затруднения вокруг металлоцентра, что находит отражение в изменении химического поведения

комплексов и, в частности, влияет на их каталитическую и окислительно-восстановительную активность. Такие системы проявляют биологическую активность [17–21], а также широко используются в координационной химии [22–25], катализе и фотохимии [26–29]. Новые функционализированные комплексные соединения, обладающие расширенными редокс-свойствами и дополнительными координационными возможностями за счет редокс-активных лигандов пирокатехинового ряда с дополнительными функциональными группами, являются перспективными не только с точки зрения прикладного характера исследований, но и интересны в части изучения фундаментальных аспектов электронного и молекулярного строения.

В настоящей работе синтезирован ряд *бис*-лигандных O,N-хелатных комплексов меди(II) с замещенными основаниями Шиффа пирокатехинового ряда, установлено их молекулярное строение, а также изучены электрохимические свойства полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции по синтезу комплексов меди с замещенными катехолальдимидами проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в синтезах растворители очища-

ли и обезвоживали по стандартным методикам [30, 31]. Лиганды получали по известной методике [32]. Коммерчески доступные реактивы (ацетат меди(II) моногидрат, триэтиламин) использовали без дополнительной очистки. ИК-спектры в области 400–4000 см^{-1} регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем ФСМ-1201 в вазелиновом масле. Спектры ЭПР снимали на спектрометре Bruker Magnetech ESR5000. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Elins P-45X стандартной трехэлектродной конфигурации. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглерод ($d = 1.6$ мм). Платиновая проволока и 3.5 М $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.) электрод использовались в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения соответственно. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость сканирования составляла 100 мВ/с. В качестве электролита использовали $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.1 М).

Общая методика синтеза комплексов меди(II) I–V на основе замещенных оснований Шиффа. Замещенный катехолаальдимин (2 экв.) растворяли в 20 мл метанола. При комнатной температуре полученный раствор добавляли к гидрату ацетата меди(II) (1 экв.). В течение нескольких часов постоянно перемешивали реакционную смесь при температуре кипения до тех пор, пока весь $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не вступит в реакцию с исходным лигандом. В ходе реакции наблюдали образование осадка, который отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. Пригодные для РСА кристаллы комплексов I и V получали из раствора ТГФ.

($\text{FC}_6\text{H}_4\text{CatH}$) $_2\text{Cu}$ (I): мелкокристаллический порошок желто-оранжевого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-фторфенилиминометил)пирокатехина (0.065 г, 0.190 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.019 г, 0.095 ммоль). Выход 0.059 г (83%).

Найдено, %: C 67.40; H 6.73; N 3.74.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 67.56; H 6.84; N 3.59.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3341 с, 1889 сл, 1601 с, 1588 с, 1524 с, 1506 с, 1460 с, 1422 сл, 1396 с, 1378 с, 1309 с, 1265 сл, 1230 с, 1184 сл, 1165 с, 1154 с, 1091 с, 1027 сл, 998 с, 983 сл, 859 с, 844 с, 805 с, 783 сл, 720 с, 677 сл, 642 с, 619 с, 587 с, 556 сл, 538 сл, 504 с, 409 с, 467 с.

($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CatH}$) $_2\text{Cu}$ (II): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-хлорфенилиминометил)пирокатехина (0.069 г,

0.192 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.019 г, 0.096 ммоль). Выход 0.065 г (87%).

Найдено, %: C 64.56; H 6.45; N 3.59.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 64.67; H 6.57; N 3.50.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3345 с, 1894 сл, 1598 с, 1522 с, 1455 с, 1396 с, 1308 с, 1230 с, 1182 сл, 1164 с, 1087 с, 1015 с, 996 с, 961 сл, 914 сл, 914 с, 860 с, 835 с, 776 с, 740 сл, 718 с, 688 сл, 675 сл, 640 с, 609 с, 584 с, 555 с, 488 с.

($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CatH}$) $_2\text{Cu}$ (III): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-бромфенилиминометил)пирокатехина (0.142 г, 0.351 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.035 г, 0.175 ммоль). Выход 0.134 г (88%).

Найдено, %: C 57.97; H 5.79; N 3.22.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 57.84; H 5.69; N 3.31.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3350 с, 1902 сл, 1593 с, 1523 с, 1484 с, 1461 с, 1422 с, 1396 с, 1385 с, 1309 с, 1264 с, 1243 с, 1230 с, 1183 с, 1164 с, 1090 с, 1069 с, 1030 сл, 1013 с, 997 с, 940 сл, 914 сл, 859 с, 836 с, 818 с, 774 с, 740 сл, 719 с, 675 с, 641 с, 610 с, 584 с, 548 с, 491 с, 471 сл.

($\text{IC}_6\text{H}_4\text{CatH}$) $_2\text{Cu}$ (IV): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-йодфенилиминометил)пирокатехина (0.198 г, 0.438 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.044 г, 0.219 ммоль). Выход 0.178 г (84%).

Найдено, %: C 52.32; H 5.23; N 2.91.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_2\text{Cu}$
вычислено, %: C 52.21; H 5.13; N 3.04.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3352 с, 1900 сл, 1593 с, 1523 с, 1463 с, 1421 с, 1396 с, 1384 с, 1308 с, 1264 с, 1241 с, 1228 с, 1183 с, 1164 с, 1090 с, 1057 с, 1030 с, 1009 с, 996 с, 940 сл, 915 сл, 858 с, 835 с, 818 с, 773 с, 740 с, 719 с, 685 сл, 675 с, 658 сл, 641 с, 609 с, 580 с, 544 с, 490 с, 469 сл.

($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CatH}$) $_2\text{Cu}$ (V): мелкокристаллический порошок желтого цвета из 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-толилиминометил)пирокатехина (0.100 г, 0.293 ммоль) и $\text{Cu}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.029 г, 0.146 ммоль). Выход 0.091 г (85%).

Найдено, %: C 71.37; H 7.62; N 3.78.
Для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{CuN}_2\text{O}_4$
вычислено, %: C 71.28; H 7.51; N 3.86.

ИК (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3347 с, 1900 сл, 1674 ср, 1590 с, 1524 ср, 1508 ср, 1454 ср, 1395 с, 1385 с, 1312 с, 1263 сл, 1242 с, 1181 ср, 1166 ср, 1112 сл, 1091 ср, 1027 ср, 998 ср, 963 сл, 942 сл, 916 ср, 862 ср, 856 ср, 827 ср, 817 ср, 792 сл, 783 сл, 718 ср, 676 сл, 642 с, 620 с, 591 с, 556 сл, 506 сл, 463 сл.

РСА соединений I и V проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest с использованием программного пакета APEX3 [33]. Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей и учет поглощения проведены по программам SAINT и SADABS [35] для комплекса I и CrysAlis^{Pro} [34] для комплекса V. Обе структуры решены с помощью dual-space алгоритма в программе SHELXT [36] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программного пакета SHELXTL [37]. Водородные атомы в I и V, за исключением атома водорода гидроксильной группы в комплексе V, помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с использованием модели “наездника” ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экв}}$ для гидроксильной и метильных групп и $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экв}}$ для остальных групп). Атом водорода H(1) в комплексе V локализован объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнен изотропно без применения ограничений на тепловые или геометрические параметры. Для получения приемлемых тепловых параметров атомов при уточнении структуры I использовалась инструкция RIGU. Структура V уточнена как мероздрический двойник (по HKLF 5) с соотношением доменов 0.58 : 0.42.

Данные рентгеновской дифракции для III получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская

Федерация) при температуре 100 К ($\lambda = 0.75268 \text{ \AA}$) с использованием CCD детектора Rayonix SX165 CCD [38]. Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование отражений и учет поглощения интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [39]. Структура решена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК [36, 37] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” за исключением атома водорода, образующего внутримолекулярную водородную связь, который был выявлен из карты электронной плотности и уточнен без применения ограничений на тепловые или геометрические параметры. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, III, V приведены в табл. 1, избранные длины связей и углы — в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2227448 (I), 2226727 (III), 2227449 (V); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы меди(II) I–V с O,N-хелатными лигандами на основе 4,6-ди-*т*-бутилпирокатехинов, содержащих в положении 3 при атоме азота различные арильные (*n*-галогенфенил, где галоген — фтор (I), хлор (II), бром (III), иод (IV); *n*-толил (V)) заместители с общей формулой $(\text{RCatH})_2\text{Cu}$ ($\text{R} = \text{Hal}-\text{C}_6\text{H}_4$ -группа при иминном заместителе) были получены по обменной реакции соответствующего пирокатехина с ацетатом меди(II) в мольном соотношении 2 : 1 в растворе метанола. Синтез комплексов *бис*-*o*-иминофенолятных комплексов меди(II) I–V представлен на схеме 1.

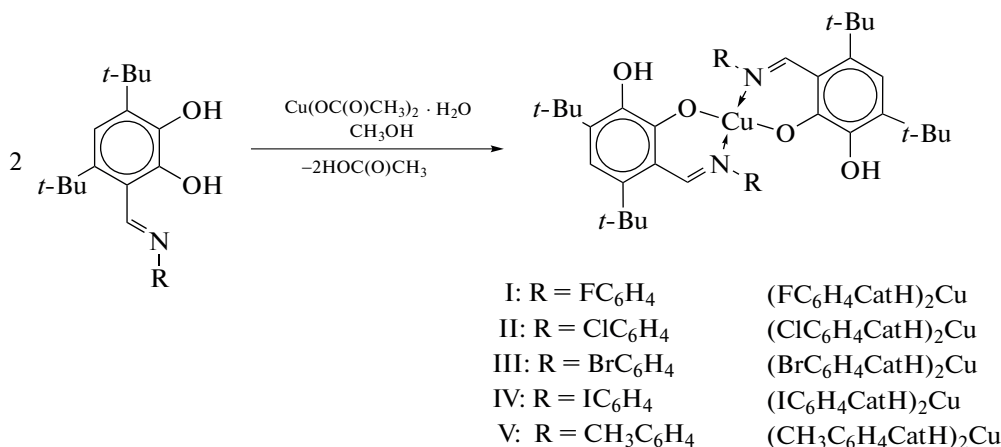


Схема 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, III и V

Параметр	Значение		
	I	III	V
Брутто-формула	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₄ F ₂ Cu	C ₄₂ H ₅₀ N ₂ O ₄ Br ₂ Cu	C ₄₄ H ₅₆ N ₂ O ₄ Cu
<i>M</i>	748.38	870.20	740.44
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>T</i> , К	100(2)		
λ , Å	0.71073 (Mo)		
<i>a</i> , Å	5.8833(11)	5.8970(12)	5.8999(4)
<i>b</i> , Å	12.275(4)	12.598(2)	12.6459(8)
<i>c</i> , Å	13.140(4)	13.762(3)	13.6915(9)
α , град	79.882(8)	69.471(9)	70.328(6)
β , град	82.706(8)	82.460(19)	81.384(5)
γ , град	84.210(8)	84.936(17)	84.843(5)
<i>V</i> , Å ³	923.6(5)	948.2(3)	950.19(11)
<i>Z</i>	1	1	1
ρ (выч.) г/см ³	1.346	1.524	1.294
μ , мм ⁻¹	0.646	3.154	0.620
<i>F</i> (000)	395	447	395
Размеры кристалла, мм	0.13 × 0.11 × 0.07	0.19 × 0.02 × 0.02	0.38 × 0.08 × 0.04
Область сканирования по θ , град	2.118–25.079	1.683–26.684	1.592–25.404
Количество измеренных/независимых отражений	10676/3226	3289/3289	6241/6241
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	2661	3289	4741
Число уточняемых параметров/ограничений	239/211	243/0	244/0
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0937, 0.2424	0.0600, 0.1526	0.0558, 0.1512
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1176, 0.2603	0.0695, 0.1571	0.0729, 0.1559
<i>S</i> (F^2)	1.085	1.185	1.023
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.599/–0.511	0.839/–0.739	0.989/–0.625

Бис-О,N-хелатные комплексы I–V представляют собой порошки от светло-желтого (I–IV) до оранжевого (V) цвета, устойчивые к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворимые в большинстве обычно используемых органических растворителей (ТГФ, ацетонитрил, дихлорметан и др.). Растворимость комплексов в полярных апротонных растворителях (ТГФ, дихлорметан) падает при переходе от F к I в заместителе Hal-C₆H₄-N=CH.

Соединения I–V охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа, молекулярное строение I, III и V в кристаллическом виде установлено методом РСА.

На образование o-иминофенолятных комплексов меди(II) I–V однозначно указывает наличие в их ИК-спектрах интенсивных характеристичных полос, соответствующих валентным колебаниям

одинарных связей С–О иминофенолятных лигандов в области 1220–1280 см⁻¹, а также наличие полосы при 3350–3100 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям свободной гидроксигруппы оснований Шиффа. Валентные колебания двойной связи СН=N в комплексах сдвинуты в слабую область на 10–15 см⁻¹ по сравнению с соответствующими колебаниями в свободных лигандах.

Спектры ЭПР комплексов I–V в твердом состоянии (порошок) имеют аксиальную симметрию *g*-тензора и указывают на наличие неспаренного электрона на молекулярной орбитали металлоцентра, что характерно для плоско-квадратных соединений меди(II); параметры *g*₁: 2.052 для I; 2.053 для II, 2.054 для III, 2.055 для IV и 2.054 для V (рис. 1). Компоненту *g*_⊥ рассчитать не представляется возможным вследствие неразрешенной структуры спектров ЭПР на параллельной ком-

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в (FC₆H₄CatH)₂Cu (I), (BrC₆H₄CatH)₂Cu (III) и (CH₃C₆H₄CatH)₂Cu (V) согласно данным РСА

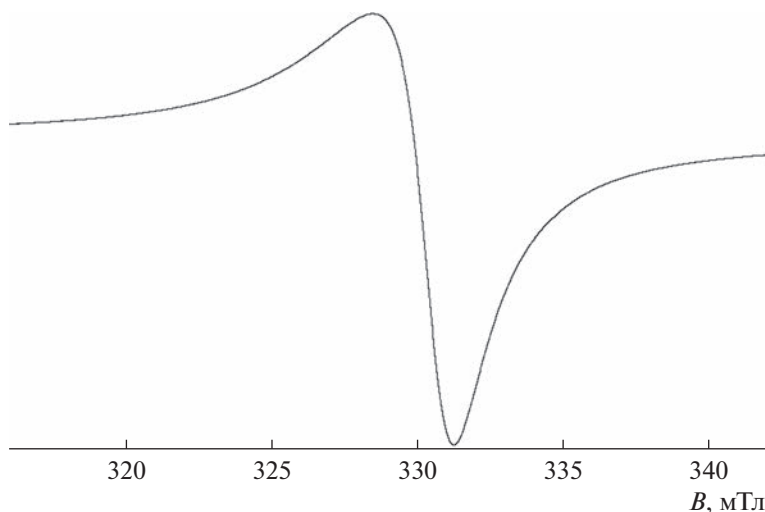
Связь	I	III	V
	<i>d</i> , Å		
Cu(1)–O(1)	1.886(5)	1.884(5)	1.885(2)
Cu(1)–N(1)	1.976(5)	1.985(5)	1.978(3)
O(1)–C(1)	1.314(8)	1.318(8)	1.324(4)
O(2)–C(2)	1.386(8)	1.373(8)	1.366(4)
N(1)–C(15)	1.301(9)	1.292(9)	1.304(4)
N(1)–C(16)	1.439(9)	1.443(8)	1.444(4)
C(1)–C(6)	1.413(9)	1.415(9)	1.411(5)
C(1)–C(2)	1.410(10)	1.413(9)	1.429(5)
C(2)–C(3)	1.367(9)	1.379(10)	1.376(5)
C(3)–C(4)	1.394(2)	1.412(10)	1.405(5)
C(4)–C(5)	1.422(9)	1.388(9)	1.380(4)
C(5)–C(6)	1.435(9)	1.440(9)	1.443(5)
Угол	ω, град		
O(1)Cu(1)O(1A)	180.0	180.0	180.0
O(1)Cu(1)N(1)	88.2(2)	88.4(2)	88.78(11)
O(1)Cu(1)N(1A)	91.8(2)	91.6(2)	91.22(11)

поненте *g*-тензора, обусловленной сверхтонким расщеплением на магнитных ядрах меди (⁶³Cu, *I* = 3/2, 69.1%; ⁶⁵Cu, *I* = 3/2, 30.9% [40]).

Кристаллическое строение комплексов I, III и V, содержащих в положении 3 при атоме азота 4-фтор-, 4-бром- и 4-метил-фенильные фрагменты, соответственно, установлено с помощью РСА. Комплексы I, III и V имеют близкое молекулярное и кристаллическое строение (рис. 2, 3). Рентгеноструктурный анализ показал, что ком-

плексы кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P* $\bar{1}$. Атом меди во всех трех комплексах находится в центре инверсии. В результате в независимой части элементарной ячейки находится только половина молекулы.

Атом меди комплексов I, III и V координирован атомами кислорода O(1) гидроксифенолят-ной части и азота N(1) иминогруппы двух лигандов – монодепротонированных оснований Шиффа. Сумма углов OCuN равна 360° и указывает на

**Рис. 1.** Экспериментальный спектр ЭПР комплекса V в твердом состоянии при комнатной температуре.

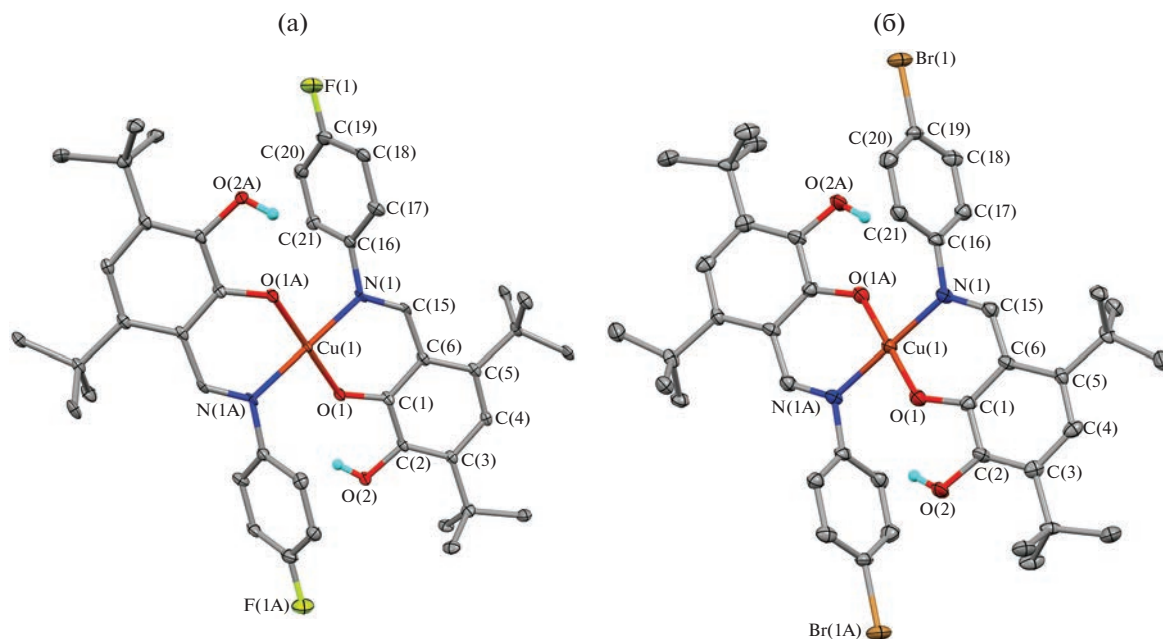


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов I (а) и III (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

плоско-квадратную геометрию вокруг центрального атома меди. Расстояния O—C и N=C *о*-иминофенолятных лигандов (1.314(8) и 1.301(9) Å для I, 1.318(8) и 1.292(9) Å для III и 1.324(4) и 1.304(4) Å для V соответственно) характерны для длин связей одинарных C—O и двойных C=N групп в различных комплексах металлов (C—O

1.32–1.36 Å; C—N 1.29–1.31 Å) [14, 41, 42]. Длина связи Cu(1)—O(1) (1.886(5) Å для I, 1.884(5) Å для III и 1.885(2) Å для V) несколько меньше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Cu}) = 1.17$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{O}) = 0.73$ Å [43]), и соответствует таким связям в подобных *о*-иминофенолятных комплексах меди [44, 45]. С другой стороны, межатомные расстояния Cu(1)—N(1) в комплексах (1.976(5) Å в I, 1.985(5) Å в III и 1.978(3) Å в V) немного превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Cu}) 1.17$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{N}) 0.74$ Å [44]), но значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_{\text{в}}(\text{Cu}) 2.0$ Å, $r_{\text{в}}(\text{N}) 1.6$ Å [47]), что свидетельствует о донорно-акцепторном характере связи.

Расстояния C—C ароматического кольца C(1–6) в *о*-иминофенолятном лиганде (1.367(9)–1.413(9) Å в I, 1.379(10)–1.440(9) Å в III и 1.376(5)–1.443(5) Å в V со средними значениями 1.407, 1.408 и 1.407 Å соответственно) близки к таковым в *о*-иминофенолятных комплексах различных металлов [44, 47, 48].

Шестичленные металлоциклы CuOCCCN в I, III и V неплоские. Двугранные углы между плоскостями CuON и OCCCN составляют 26.9°, 25.9° и 24.5°. Фенильное кольцо с галогеном или метильным заместителем развернуто относительно плоскости лиганда на 50.8°, 56.4° и 57.5° в комплексах I, III и V соответственно.

Окислительно-восстановительные свойства O,N-хелатных комплексов меди(II) I–V исследо-

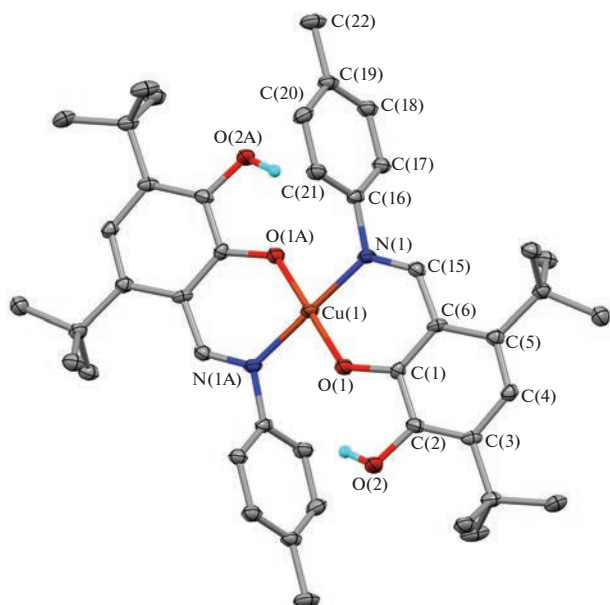


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса V. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

вали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе хлористого метилена (табл. 3).

ЦВА-кривые комплексов меди(II) I–V при развертке потенциала от –500 до 1200 мВ демонстрируют одну стадию электрохимического окисления в диапазоне от 995 до 1125 мВ, которая является необратимой двухэлектронной волной и отвечает окислению O,N-хелатного центра до феноксильного катиона. Для комплексов I–V в катодной области ЦВА при развертке потенциалов от –1300 до +500 мВ наблюдаются необратимые пики в интервале от –931 до –1149 мВ, которые могут соответствовать восстановлению фрагмента R–CH=N–R' [48, 49]. Также для комплексов II, IV и V наблюдаются необратимые пики в катодной области (–1515 до –1613 мВ), которые, как мы полагаем, соответствуют восстановлению Cu(II) до Cu(I). В качестве примера приведена ЦВА окисления комплекса I на основе пирокатехина, содержащего 4-фторфенильный заместитель в положении 3 (рис. 4). Отметим, что вследствие значительного удаления заместителя в *para*-положении бензольного кольца иминной группы, природа данного заместителя (галоген в I–IV или метил в V) не вносит существенного вклада в распределение электронной плотности группы CH=N и иминофенолятного центра, участвующих в редокс-процессе, и практически не влияет на значения электрохимических потенциалов окисления и восстановления (табл. 3).

Таблица 3. Электрохимические потенциалы (мВ) окисления I–V (298 К, $c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2$ В/с)

Комплекс	E_2^{red} , мВ	E_1^{red} , мВ	$E^{\text{ox}}_{\text{p1}}$, мВ*
I		–1100	1099
II	–1515	–968	998
III		–931	995
IV	–1544	–982	1027
V	–1613	–1149	1125

* E_p – потенциал пика для необратимого процесса.

Таким образом, получен ряд *бис*-лигандных комплексов меди(II) с замещенными катехоальди-миновыми лигандами, молекулярное строение трех комплексов $(\text{FC}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (I), $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (III) и $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CatH})_2\text{Cu}$ (V) в кристаллическом виде установлено с помощью РСА. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений исследованы методом ЦВА. Показано, что электрохимическое окисление комплексов происходит при 0.995–1.125 В как двухэлектронный процесс и в нем принимают участие оба иминофенолятных лиганда. Электрохимическое восстановление протекает по иминным группам в области потенциалов от –931 до –1149 мВ.

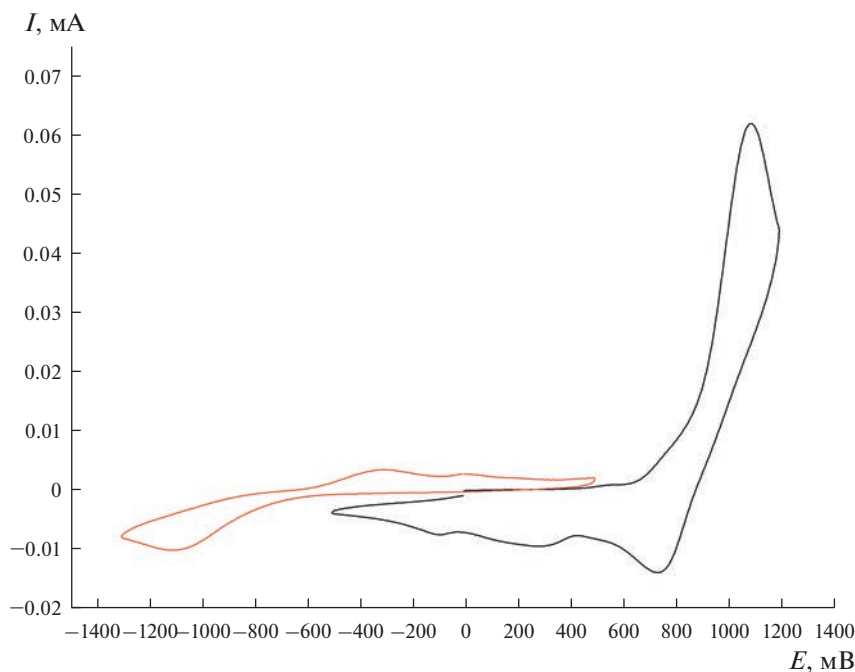


Рис. 4. ЦВА окисления комплекса I в диапазонах потенциалов от –1300 до +500 мВ (красная линия) и от –500 до +1200 мВ (серая линия) (298 К, $c = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, $V = 0.2$ В/с).

Необходимо отметить, что в исследованных в настоящей работе реакциях ацетата меди(II) с указанными катехоальдимидами происходит образование именно o-иминофенолятных производных с O,N-хелатирующими лигандами, при этом остаются свободными гидроксильные группы лигандов. Это направление при комплексообразовании отличается от ранее исследованных реакций подобных катехоальдиминов с металлоорганическими производными олова и сурьмы, в которых происходит образование комплексов с O,O-хелатирующими лигандами [48].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента РФ № СП-2139.2021.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miserez A., Schneberk T., Sun C.J. et al. // Science. 2008. V. 319. P. 1816.
- Zhao H., Sun C., Stewart R.J., Waite J.H. // J. Biol. Chem. 2005. V. 280. P. 42938.
- Yu J., Wei W., Danner E. et al. // Nat. Chem. Biol. 2011. V. 7. P. 588.
- Chandra S., Gonzalez de Mejia E. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. P. 3583.
- Pilizota V., Subaric D. // Food Technol. Biotechnol. 1998. V. 36. P. 219.
- Purr A., Springer R., Morcinek H. // Rev. Int. Choc. 1964. V. 19. P. 398.
- Yang J., Stuart M.A.C., Kamperman M. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 8271.
- Bhuiyan Md.S.A., Roland J.D., Liu B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 4631.
- Saiz-Pseu J., Mancebo-Aracil J., Nador F et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 58. P. 696.
- Shin M., Choi J.H., Kim K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 10741.
- Liu J., Yuan Y., Cheng Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 4799.
- Emanuelsson R., Sterby M., Strømme M., Sjödin M. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 4828.
- Kim E., Leverage W.T., Liu Y. et al. // Analyst. 2013. V. 139. P. 32.
- Протасенко Н.А., Барышникова С.В., Черкасов А.В., Поддельский А.И. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 473 (Protasenko N.A., Baryshnikova S.V., Cherkasov A.V., Poddelsky A.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 478).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422070077>
- Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. Art. e6593.
- Chaudhary N.K., Guragain B., Chaudhary S.K., Mishra P. // Bibechana. 2021. V. 18. P. 214.
- Zhao F., Liu Z.-Q. // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 791.
- Li Y.-F., Liu Z.-Q. // Eur. J. Pharm. Sci. 2011. V. 44. P. 158.
- Diab M.A., Mohamed G.G., Mahmoud W.H. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. Art. e4753.
- Chen W., Ou W., Wang L. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15678.
- Smolyaninov I.V., Poddelsky A.I., Baryshnikova S.V. et al. // App. Organomet. Chem. 2018. V. 32. Art. e4121.
- Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I. // Molecules. 2022. V. 27. Art. 3928.
- Berrones-Reyes J.C., Munoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. // ChemSelect. 2020. V. 5. P. 1623.
- Baryshnikova S.V., Fukin G.K., Poddelsky A.I. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 923. Art. 121421.
- Dehghani-Firouzabadi A.A., Sobhani M., Notash B. // Polyhedron. 2016. V. 19. P. 49.
- Kajal A., Bala S., Kamboj S. et al. // J. Catalysts. 2013. Art. 893512.
- Mandal A., Sarkar A., Adhikary A., Samanta D., Das D. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15461.
- Kagkelari A., Bekiari V., Stathatos E. et al. // J. Lumines. 2009. V. 129. P. 578.
- Satheesh C.E., Pushpanathan N.S.K., Kumar P.R. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. Art. e5111.
- Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
- Райхардт К. // Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
- Astafova T.V., Arsenyev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 22179.
- APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. Art. 1900184.
- Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
- Emsley J. // The Elements. Clarendon Press. Oxford. 1991.
- Baryshnikova S.V., Poddelsky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.

42. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov A.V., Smolyaninov I.V.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 495. Art. 118963.
43. *Бацанов С.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. P. 1694).
44. *Padnya P., Shibaeva K., Arsenyev M. et al.* // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 2334.
45. *Memišević M., Zahirović A., Višnjevac A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 525. Art. 120460.
46. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031 (*Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. P. 871).
47. *Satheesh C.E., Krishna P. M., Kumar P.R. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1254. Art. 132365.
48. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. № 33. P. 5230.
49. *Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8216.