

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ДИАРИЛИМИДАЗОЛОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2023 г. И. А. Никовский^{1, 2}, К. М. Карнаух³, Т. М. Алиев¹, А. В. Полежаев^{1, 2},
К. А. Спиридонов^{1, 4}, А. А. Даньшина^{1, 5}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2, *}, В. В. Новиков^{1, 2, **}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

³Калифорнийский университет в Санта-Барбаре, Санта-Барбара, Калифорния, 93106 США

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

**e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 08.10.2022 г.

Темплатной реакцией 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенола) (L) и бис(2,2-бипиридин)дихлорида кобальта(II) в присутствии диазабициклоундецена получен трехъядерный комплекс кобальта(III) [(Vipr)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа, циклической вольтамперометрии, спектроскопии УФ-вид. и рентгеновской дифракции (CCDC № 2201135). Согласно полученным данным, ионы кобальта в трехъядерном комплексе I имеют степень окисления +3, и реакция комплексообразования протекает с окислением исходных ионов кобальта(II).

Ключевые слова: полиядерные комплексы кобальта, редокс-активные лиганды, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, УФ-вид. спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X23700238, **EDN:** POVWLR

Разработка молекулярных систем, способных к внутримолекулярному переносу электрона, лежит в основе передовых концепций создания устройств сверхплотного хранения информации, молекулярных переключателей и других материалов [1, 2]. Примером таких систем являются комплексы переходных металлов (в том числе полиядерные), содержащие не менее двух окислительно-восстановительных центров: ион металла [3] и/или редокс-активный лиганд [4], которые связаны мостиком, благодаря чему становится возможным взаимодействие металл–металл или перенос электрона лиганда на металл [5].

В качестве такого лиганда для обеспечения внутримолекулярного переноса электрона часто выбирают диоксаленовые комплексы металлов [6, 7] или лиганды типа Salen [8] (N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин) с донорным набором

N₂O₂, так как именно они часто склонны к валентной таутомерии между катехолатными и *o*-семихиноновыми комплексами металла [8, 9]. Подобные соединения способны давать разные продукты в зависимости от внешнего воздействия, например температуры [1, 8] или геометрии лиганда (схема 1) [10], аналогично комплексам переходных металлов, которые претерпевают спиновый переход при изменении температуры, давления или облучении светом [11, 12].

На данный момент синтезированы различные функциональные комплексы с лигандами Salen путем комплексообразования с соответствующими источниками металлов [13, 14]. Однако примеров двуядерных и трехъядерных систем, содержащих диоксаленовые фрагменты, в литературе мало [15].

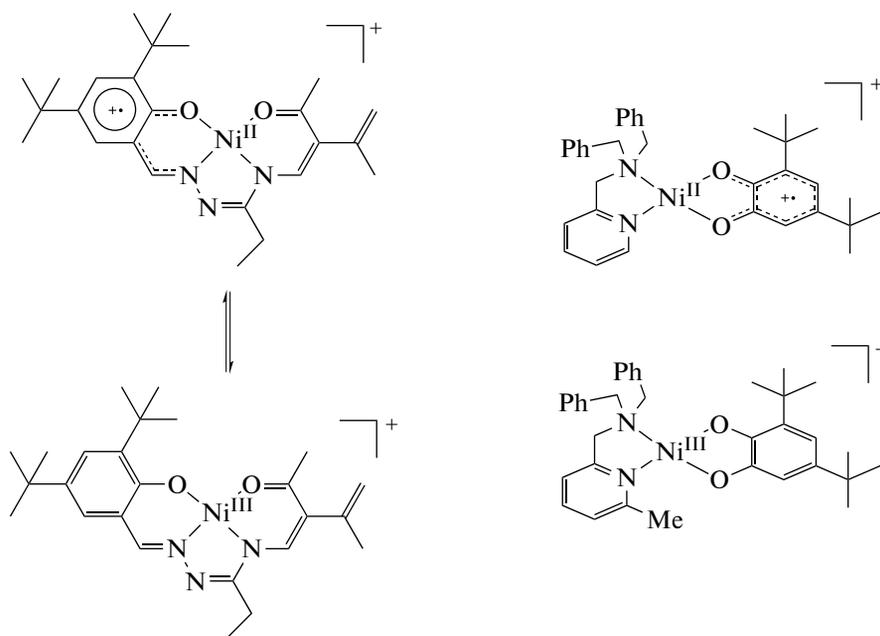


Схема 1.

Развитие химии стабильных фенокси-радикальных комплексов дало толчок изучению их координационного поведения, в том числе в составе полиядерных комплексов со смешанной валентностью [1]. Большая часть этих усилий была сосредоточена на мостиковых азотсодержащих гетероциклических лигандах, которые, как хорошо известно, способствуют взаимодействию между атомами металлов через π -систему лиганда. В качестве таких мостиковых лигандов применялись 2,2-бипиридин [16], 1,2,5-оксадиазол и 1,2,5-тиадиазол [17], имидазол [18] и другие [19].

Ранее нами был получен лиганд 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенол) (**L**) с донорным набором N_2O_2 и показана возможность протекания лиганд-центрированных окислительных процессов в биядерных комплексах на его основе [20]. В настоящей работе мы получили ранее неизвестный трехядерный комплекс $[(\text{Vpy})_5\text{Co}_3(\text{L})_2](\text{Cl})_3$ (**I**) и проанализировали его электрохимические и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Комплекс $(\text{Vpy})_2\text{CoCl}_2$ [21] и лиганд **L** [20] получали по ранее описанным методикам. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Спектры УФ-вид. соединений регистрировали в растворе ацетонитрила при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре

Shimadzu UV-2600i в диапазоне длин волн от 240 до 1400 нм.

Синтез $[(\text{Vpy})_5\text{Co}_3(\text{L})_2](\text{Cl})_3$ (I**).** В круглодонной колбе объемом 50 мл готовили раствор лиганда **L** (0.1 г, 0.00032 моль) в 15 мл метанола, к нему прикапывали диазабициклоундецен (**DBU**) (0.17 мл, 0.0011 моль) и перемешивали 5 мин при комнатной температуре. Затем добавляли раствор *цис*-бис(2,2-бипиридин) дихлоркобальта(II) (0.30 г, 0.00068 моль) в 10 мл метанола и перемешивали при комнатной температуре 4 ч. Полученный темно-зеленый раствор упаривали, растворяли в ацетонитриле и хлористом метиле в соотношении 2 : 1 по объему и фильтровали. При медленном испарении растворов образвались темно-зеленые кристаллы трехядерного комплекса кобальта(III). Выход 0.36 г.

Найдено, %:	C 63.40;	H 4.36;	N 12.07.
Для $\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Co}_3$			
вычислено, %:	C 63.11;	H 4.45;	N 11.71.

РСА монокристаллов комплекса **I** проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [22] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [23] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (ацетонитрила) описывали в виде диффуз-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для [(Vіру)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₈₈ H ₇₄ N ₁₄ O ₄ Cl ₃ Co ₃
<i>M</i>	1674.75
<i>T</i> , К	100
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	22.697(7)
<i>b</i> , Å	24.612(7)
<i>c</i> , Å	20.932(7)
α, град	90
β, град	115.115(11)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	10588(6)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.051
μ, см ⁻¹	5.87
<i>F</i> (000)	3456
2θ _{max} , град	50
Число измеренных отражений	35869
Число независимых отражений	9262
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3445
Количество уточняемых параметров	513
<i>R</i> ₁	0.1263
w <i>R</i> ₂	0.4203
GOOF	1.113
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	1.105/–1.047

ного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [23]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2201135; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT128N с программным обеспечением NOVA 2.0 в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из стеклоуглерода диаметром 3 мм, противоэлектродом из платиновой проволоки и электродом сравнения Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. В качестве электролита использовали 0.1 М раствор ТВАРФ₆ в ацетонитриле. Все вольтамперные кривые измеряли при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Перед каждым экспериментом исследуемый раствор продували аргоном в течение 5 мин для удаления растворенного возду-

ха, а рабочий электрод тщательно полировали. Все измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Темплатной реакцией бис(2,2-бипиридин)дихлорида кобальта(II) (Vіру₂CoCl₂) и 4,5-дизамещенного имидазола (L) [20] в присутствии основания DBU (схема 2) получен трехъядерный комплекс [(Vіру)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I), все ионы кобальта в котором находятся в степени окисления +3, что говорит о протекании окислительных процессов в данном превращении. Такое основание, как DBU, было выбрано по причине его низкой координирующей способности. Повторный синтез данного комплекса в инертной атмосфере перчаточного бокса приводит к аналогичному продукту реакции. Соотношение металл–лиганд в данной реакции составляло 2 : 1, поскольку изначальной целью было проведение синтеза двухъядерного комплекса кобальта(II). Истинная стехиометрия в данной реакции не установлена, поскольку ме-

ханизм окисления ионов кобальта до конца неясен. Исследования полученного соединения методом спектроскопии ЯМР ^1H затруднительно из-за наличия большого количества неразрешенных сигналов несмотря на диамагнитный характер самого спектра. По всей видимости, суммар-

ная спиновая мультиплетность комплекса I равна нулю вследствие того, что все ионы кобальта(III) находятся в низкоспиновом состоянии, достаточно характерном для данного иона в этой степени окисления.

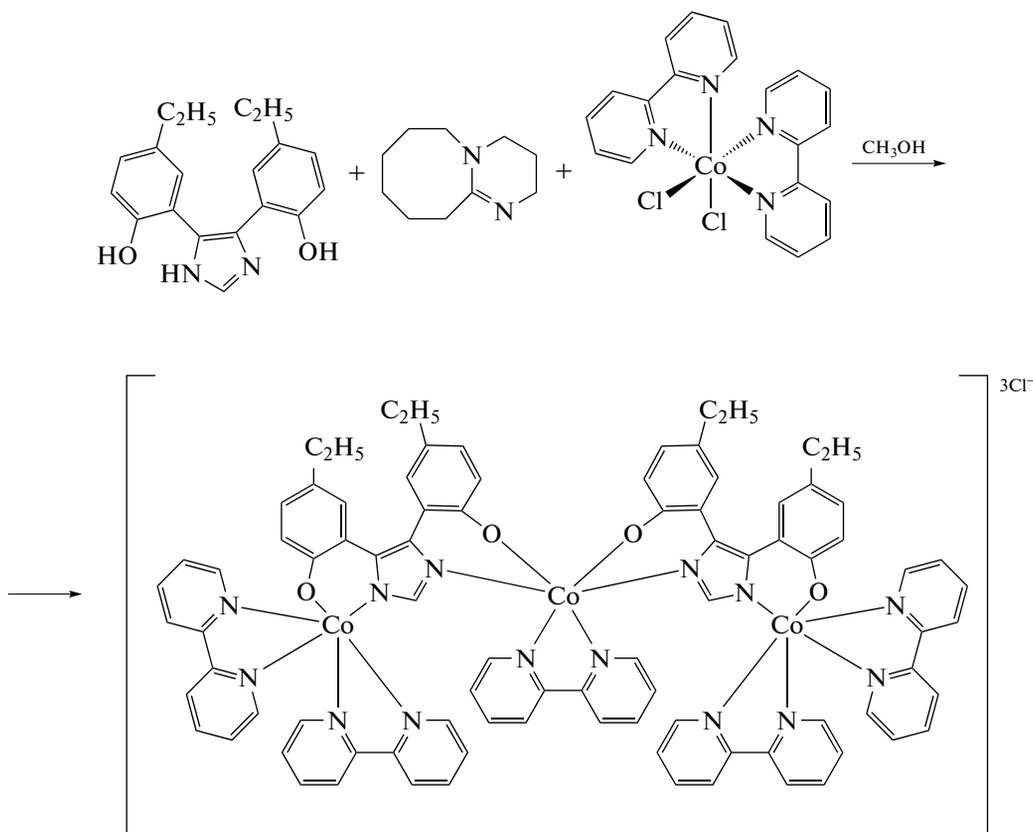


Схема 2.

Строение полученного комплекса I подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Согласно этим данным, лиганд L в комплексе депротонирован по атому азота имидазольного кольца и двум ОН-группам. Соответствующие длины связей С–О (1.327(13)–1.426(13) Å) попадают в диапазон значений, характерных для одинарной связи С–О (1.38–1.42 Å) [24], что свидетельствует об отсутствии окисленной формы лиганда в составе комплекса, так как связи С–О в этом случае короче (1.28–1.30 Å) [10]. Катион $[(\text{Bipy})_3\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле комплекса I занимает частное положение – ось второго порядка, проходящую через центральный ион кобальта(III) – Co(2) – и центр отрезка N...N в координированном к нему бипиридине (Co–N 1.873(18) и 1.94(2) Å). Координационное окружение этого иона достраивается до октаэдрического двумя атомами азота имидазольного кольца (Co–N 1.930(7) Å) и двумя атомами кислорода групп С–О (Co–O 1.866(8) Å) двух лигандов L. Близость формы полиэдра к октаэдру подтвер-

ждают так называемые “меры симметрии” [25], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (OC-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. Для иона кобальта(III) – Co(2) – величина октаэдрической “меры симметрии” S(OC-6), оцененной на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Share 2.1 [25], составляет всего 0.514 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с шестью вершинами – тригональной призмы (TR-6) – принимает заметно более высокое значение, равное 14.555 (табл. 2).

Координационное окружение второго симметрически-независимого иона кобальта(III) – Co(1) – образовано четырьмя азотами азота двух бипиридинов (Co–N 1.909(10)–1.969(10) Å) и атомами азота и кислорода (Co–N 1.929(9), Co–O 1.896(8) Å) одного лиганда L, выполняющего роль мостикового лиганда (Co...Co 5.833(2) Å). Форма

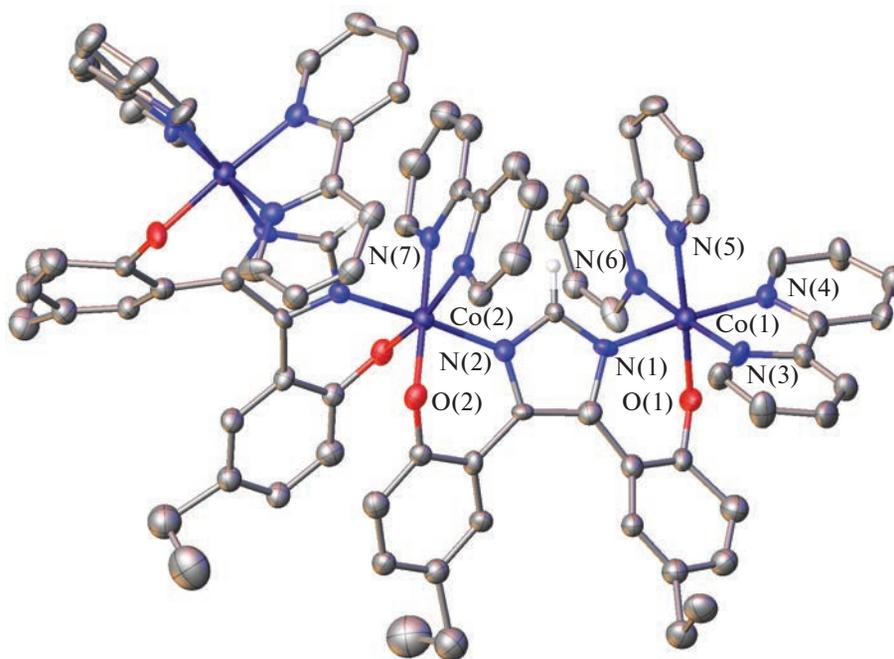


Рис. 1. Общий вид катионов $[(\text{Viru})_5\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 20\%$). Атомы водорода (за исключением принадлежащих имидазольному кольцу лиганда L) и минорные компоненты разупорядоченных лигандов не показаны. Нумерация приведена только для симметрически-независимых ионов металла и гетероатомов. Катион $[(\text{Viru})_5\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле занимает частное положение – ось второго порядка, проходящую через ион Co(2) и центр отрезка N...N в координированном к этому иону бипиридине.

образующегося координационного полиэдра мало отличается от идеального октаэдра. Значения октаэдрической и тригонально-призматической “мер симметрии” $S(\text{OC}-6)$ и $S(\text{TP}-6)$ составляют 0.310 и 15.500 соответственно (табл. 2).

По данным УФ-спектроскопии, все ионы металла находятся в одинаковой степени окисления (рис. 2), что подтверждается отсутствием полос поглощения, вызванных переносом заряда между ионами металла с разными степенями окисления [1]. Коротковолновые полосы поглощения (<368 нм) вызваны $\pi-\pi^*$ -переходами в бифениловом и фенольном фрагментах лиганда [26]. Более длинноволновые полосы соответствуют переходам с меньшей энергией. В частности, полосы поглощения при 475 и 661 нм соответствуют переносу заряда с лиганда на металл (LMCT) и $d-d$ -переходу в ионе металла соответственно [27].

В окислительной области циклических вольт-амперограмм, полученных для ацетонитрильного раствора комплекса I, содержащего гексафторфосфат тетрабутиламмония в качестве фонового электролита, отсутствовали волны, соответствующие каким-либо окислительным процессам. В восстановительной области (рис. 3) присутствовала одна необратимая волна восстановления с $E_{1/2} = -2.08$ В относительно пары Fc/Fc^+ , которую можно отнести к протеканию редокс-процесса $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$, в результате которого происходит

дестабилизация и разложение комплекса. Подобная дестабилизация, по всей видимости, возникает и в ходе синтеза I, в результате чего основным продуктом реакции является трехъядерный комплекс кобальта(III), а не биядерный комплекс кобальта(II).

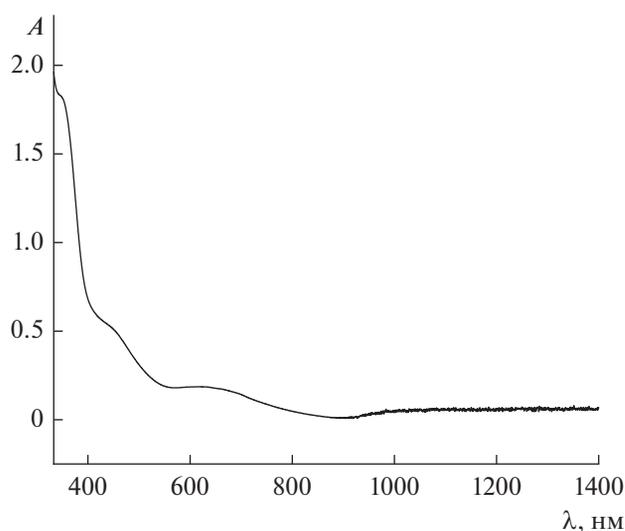


Рис. 2. Спектр УФ-вид. раствора 1 мМ комплекса I в ацетонитриле.

Таблица 2. Основные геометрические параметры* для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 100 К

Параметр	Co(1)	Co(2)
Co–N(Py), Å	1.909(10)–1.969(10)	1.873(18), 1.94(2)
Co–N(L), Å	1.929(9)	1.930(7)
Co–O(L), Å	1.896(8)	1.866(8)
S(TP-6)	15.500	14.555
S(OC-6)	0.310	0.514

* Атомы N(Py), N(L) и O(L) соответствуют атомам азота бипиридина и атомам азота и кислорода лиганда L. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонения формы полиэдра CoN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

Таким образом, мы получили новый трехъядерный комплекс кобальта(III) с 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенолом). Исследование полученного комплекса методами РСА, ЦВА и спектроскопии УФ-вид. показало, что все ионы кобальта имеют степень окисления +3 и реакция комплексообразования протекает с окислением исходных ионов кобальта(II) под действием лиганда. Таким образом, несмотря на способность самого лиганда к окислению, полученный комплекс кобальта(III) не демонстрирует лиганд-центрированных окислительных процессов, характерных для диоксоленовых комплексов металлов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

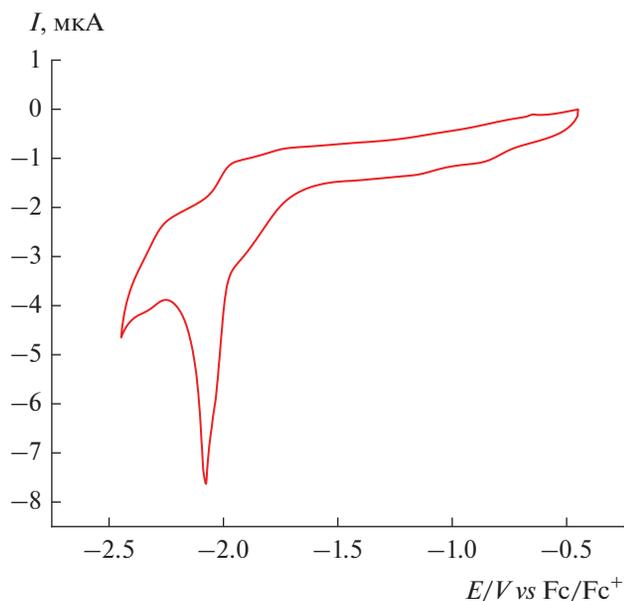


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма 1 мМ раствора комплекса I в ацетонитриле в восстановительной области ($c_{\text{ТВАРФ}_6} = 0.1$ М, скорость развертки потенциала – 100 мВ/с, стеклогуглеродный электрод – 3 мм).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00697-22-00.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90295).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. P. 2957.
2. *Gütlich P., Garcia Y., Woike T.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 839.
3. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 11674.
4. *Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 414. P. 213240.
5. *Slater J.W., D'Alessandro, D.M., Keene, F.R. et al.* // Dalton Trans. 2006. V. 0. P. 1954.
6. *Bubnov, M.P., Piskunov, A.V., Zolotukhin, A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 224. <https://doi.org/10.1134/S107032842003001X>
7. *Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 10692.
8. *Arion V.B., Rapta P., Telser J. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2918.
9. *Shimazaki Y., Tani F., Fukui K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10512.
10. *Ohtsu H., Tanaka K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 6301.
11. *Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
12. *Aleshin D.Y., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al.* // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 33111.
13. *Freire C., Nunes M., Pereira C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 394. P. 10434.
14. *Venkataramanan N.S., Kuppuraj G., Rajagopal S.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1249.

15. *Mondal I., Chattopadhyay S.* // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72. P. 3183.
16. *Gould C.A., Mu E., Vieru V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 21197.
17. *Richardson C., Steel P.J., D'alessandro D.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2002. P. 2775.
18. *Chen S.-S.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 6543.
19. *Kaim W.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 463.
20. *Nikovskiy I.A., Karnaukh K.M., Spiridonov K.A. et al.* // *Magnetochemistry.* 2022. V. 8. P. 132.
21. *Váhovská L., Potočňák I., Vitushkina S. et al.* // *Polyhedron.* 2016. V. 117. P. 359.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* 2008. V. 64. P. 112.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
24. *Demaison J., Császár A.G.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1023. P. 7.
25. *Alvarez S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 134473.
26. *Freiherr von Richthofen C.G., Stammer A., Bögge H. et al.* // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 1435.
27. *Servedio L.T., Lawton J.S., Zawodzinski T.A.* // *J. Appl. Electrochem.* 2021. V. 51. P. 87.