

Научная статья  
УДК 544.142.3  
EDN: BNXJNF  
DOI: 10.21285/achb.913



## Координационные комплексы бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с N-стирилбензимидазолом

П.О. Чернигова\*✉, Л.М. Синеговская\*\*, Л.Н. Паршина\*\*,  
И.В. Стерхова\*\*, В.И. Смирнов\*\*

\*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
Иркутск, Российская Федерация

\*\*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** В ходе проведенного исследования рассмотрены металлокомплексы на основе N-стирилбензимидазола как соединения, имеющие значительные фармакологические свойства. Цель работы состояла в изучении кристаллической структуры и электронного строения комплексов бис-гексафторацетилацетонатов – переходных металлов (меди (II) (комплекс А), кобальта (II) (комплекс В)) с N-стирилбензимидазолом методами рентгеноструктурного анализа и ультрафиолетовой спектроскопии. С использованием рентгеноструктурного анализа доказана бипирамидальная координация в комплексах бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с N-стирилбензимидазолом. Атомы переходных металлов меди (II) и кобальта (II) в комплексах имеют необычную для  $\beta$ -дикетонатных комплексов искаженную плоско-квадратную координацию, а хелатным циклам в  $M(hfacac)_2L$  присущи аномально большие углы перегиба. Так, для комплекса бис-гексафторацетилацетоната меди (II) угол перегиба по линии O3–O4 для экваториально расположенного лиганда составляет  $29,47^\circ$ , для аксиально расположенного лиганда –  $19,13^\circ$  по линии O1–O2. Для комплекса бис-гексафторацетилацетоната кобальта (II) данные углы равны  $22,10$  и  $19,50^\circ$  соответственно. С помощью электронной спектроскопии рассмотрен вопрос об электронном строении комплексов. Установлены следующие типы электронных переходов:  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, локализованные в основном на лигандах, а также переходы, обусловленные переносом электрона с p-орбитали гетероатома азота стирилбензимидазольного цикла на d-орбиталь ионов металлов, переход  $n \rightarrow \pi$ , локализованный в имидазольном кольце. Для каждого из комплексов в длинноволновой части спектра локализованы d–d\* переходы между молекулярными орбиталями соответствующего иона металла.

**Ключевые слова:** металлокомплексы, N-стирилбензимидазол, бис-гексафторацетилацетонат, рентгеноструктурный анализ, ультрафиолетовая спектроскопия

**Финансирование.** Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного использования СО РАН при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и Российской академии наук (регистрационный номер № 122041100024-7).

**Для цитирования:** Чернигова П.О., Синеговская Л.М., Паршина Л.Н., Стерхова И.В., Смирнов В.И. Координационные комплексы бис-гексафторацетилацетонатов меди (II), кобальта (II) с N-стирилбензимидазолом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 157–165. DOI: 10.21285/achb.913. EDN: BNXJNF.

## Copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) coordination complexes with *N*-styrylbenzimidazole

Polina O. Chernigova\*✉, Lydia M. Sinegovskaya\*\*, Lydia N. Parshina\*\*,  
Irina V. Sterkhova\*\*, Vladimir I. Smirnov\*\*

\*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

\*\*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

**Abstract.** The study considers metal complexes based on *N*-styrylbenzimidazole as compounds having significant pharmacological properties. The work is aimed at examining the crystal structure and electronic structure of transition metal bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes (copper (II) (complex A) and cobalt (II) (complex B)) with *N*-styrylbenzimidazole using X-ray diffraction analysis and ultraviolet spectroscopy. The X-ray diffraction analysis was used to prove bipyramidal coordination in copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with *N*-styrylbenzimidazole. The atoms of copper (II) and cobalt (II) in the complexes exhibit an unusual for  $\beta$ -diketonate complexes distorted square-planar coordination, while the chelate cycles in  $M(hfacac)_2L$  are characterized by anomalously large kink angles. Thus, for the copper (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complex, the kink angle of the O3...O4 interaction for the equatorially positioned ligand is 29.47°, while for the axially positioned ligand, the kink angle of the O1...O2 interaction is 19.13°. For the cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complex, these angles are 22.10 and 19.50°, respectively. Electron spectroscopy was used to examine the electronic structure of the specified complexes. The following types of electronic transitions were identified:  $\pi \rightarrow \pi^*$ -transitions primarily localized on ligands, as well as transitions caused by electron transfer from the *p*-orbital of the hetero nitrogen atom of the styrylbenzimidazole cycle to the *d*-orbital of metal ions, and  $n \rightarrow \pi$  transition localized on the imidazole ring. For each of the complexes,  $d-d^*$  transitions between the molecular orbitals of the corresponding metal ion were localized in the long wavelength part of the spectrum.

**Keywords:** metal complexes, *N*-styrylbenzimidazole, bis(hexafluoroacetylacetonate), X-ray diffraction analysis, ultraviolet spectroscopy

**Funding.** The work was carried out using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences with funding from the Ministry of Science and Education and the Russian Academy of Sciences (registration number no. 122041100024-7).

**For citation:** Chernigova P.O., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Sterkhova I.V., Smirnov V.I. Copper (II) and cobalt (II) bis(hexafluoroacetylacetonate) coordination complexes with *N*-styrylbenzimidazole. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(2):157-165. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.913. EDN: BNXJNF.

### ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексы полифторированных  $\beta$ -дикетонатных лигандов вызывают повышенный интерес на протяжении нескольких десятилетий благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая растворимость в обычных органических растворителях, повышенная летучесть, устойчивость на воздухе и достаточно простые пути получения [1]. Значительный успех в области синтетической химии достигнут при изучении металлокомплексов с *N*-винилимидазолами и *N*-бензимидазолами, огромный биологический потенциал которых позволил получать на их основе новые лекарственные препараты [2–4]. Так, цинковый комплекс *N*-винилимидазола «Ацизол» оказался мощным противогипоксическим средством и является единственным в мире антидотом окиси углерода и других продуктов горения [5–7]. Комплекс *N*-винилимидазола с хлоридом кобальта «Кобазол» проявил себя как стимулятор кроветворения широкого спектра действия [7–9]. Помимо высокой фармако-

логической активности комплексы винилимидазола проявляют антимикробные, люминесцентные и магнитные свойства [10–13].

Бензимидазол также является востребованным лигандом, и его комплексы активно изучаются, например, как новые лекарственные препараты [14, 15] или как материалы для современных технологий [16, 17], винилбензимидазол сравнительно мало задействован в координации с металлами, а сведения о комплексах *N*-стирилимидазолов в литературе отсутствуют. Между тем *N*-стирилимидазолы можно рассматривать как структурные аналоги стильбенов, ярким представителем которых является ресвератрол. Эти соединения имеют внушительный перечень фармакологических свойств, в том числе таких, как кардиопротекторные, антибактериальные, антивирусные, противовоспалительные, антиоксидантные, противоопухолевые [18, 19]. Можно ожидать, что металлокомплексы на основе *N*-стирилимидазолов будут разнообразны по структуре, легкодоступны и станут обладать практически ценными (прежде всего фармакофорными) свойствами, обуслов-

ленными сочетанием имидазольных и стильбеновых структур, а также жизненно важных металлов.

Целью данного исследования является изучение молекулярного и электронного строения комплексов бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) и Co (II) с *N*-стирилбензимидазолом методами рентгеноструктурного анализа и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез *N*-стирилбензимидазола.** Все реактивы и растворители использовались без очистки. Фенилацетилен перед синтезом перегонялся. *N*-стирилбензимидазол синтезировался в соответствии с ранее опубликованными литературными данными с некоторыми изменениями [20] (рис. 1).

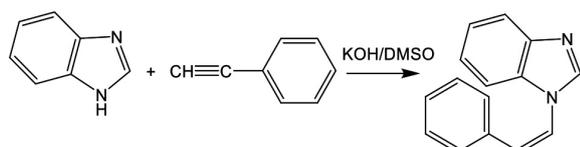


Рис. 1. Синтез *N*-стирилбензимидазола

Fig. 1. Synthesis of *N*-styrylbenzimidazole

Смесь 8,32 г (70 ммоль) бензимидазола, 14,40 г (140 ммоль) фенилацетилена, 3,92 г (70 ммоль) гидроксида калия и 80 мл диметилсульфоксида перемешивали в атмосфере  $N_2$  при 90–93 °С в течение 6 ч. Часть диметилсульфоксида отгоняли в вакууме (~60 мл), остаток разбавляли 50 мл воды, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия. Эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Вязкая, быстро кристаллизующаяся жидкость (температура кипения 190–205 °С / 1 мм рт. ст.) была получена в количестве 5,10 г (выход 33%). Далее продукт очищали перекристаллизацией из этанола, температура плавления составила 113–115 °С.

**Синтез комплексов А и В.** К перемешиваемому раствору 0,30 ммоль гексафторацетилацетоната  $[Cu(hfac)_2(H_2O)_2]$  или  $[Co(hfac)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  в ацетоне (2–3 мл) добавили *N*-стирилбензимидазол (66 мг, 0,70 ммоль). Полученный раствор отфильтровали и затем диэтиловый эфир (5 мл) нанесли слоями на фильтр. Смесь выдержали при комнатной температуре в течение 12 ч. Кристаллы размером 1,2 мм собирали, промывали диэтиловым эфиром (1×2 мл) и сушили на воздухе. Температура плавления комплексов на столике с кобальтом составляла 213–214 °С, с медью – 170–172 °С. Результаты синтеза комплексов А и В приведены на рис. 2.

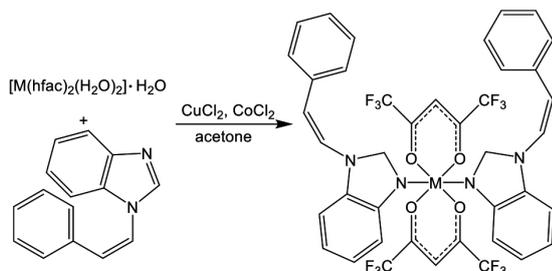


Рис. 2. Синтез комплексов А и В

Fig. 2. Synthesis of complexes A and B

<sup>1</sup>Bruker. SADABS: computer program. Madison: Bruker AXS Inc., 2001.

Рентгеноструктурные данные собирались на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon 100 CMOS (Bruker, Германия) с излучением  $MoK\alpha$  ( $\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$ ) по методике сканирования  $\varphi$  и  $\omega$ . С использованием Olex2 [21] структура была решена с помощью программы ShelXS с использованием прямых методов и уточнена с помощью пакета XL [22] с минимизацией по методу наименьших квадратов. Данные корректировались с учетом эффектов поглощения с помощью многосканового метода (SADABS)<sup>1</sup>. Все неводородные атомы уточнялись анизотропно с помощью пакета SHELX [22]. Координаты атомов водорода рассчитывались из геометрических положений. Кристаллографические и экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Электронные спектры были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 35 (Perkin-Elmer, США) ( $MeCN$ ,  $c = 1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $d = 0,1 - 1,0 \text{ см}$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

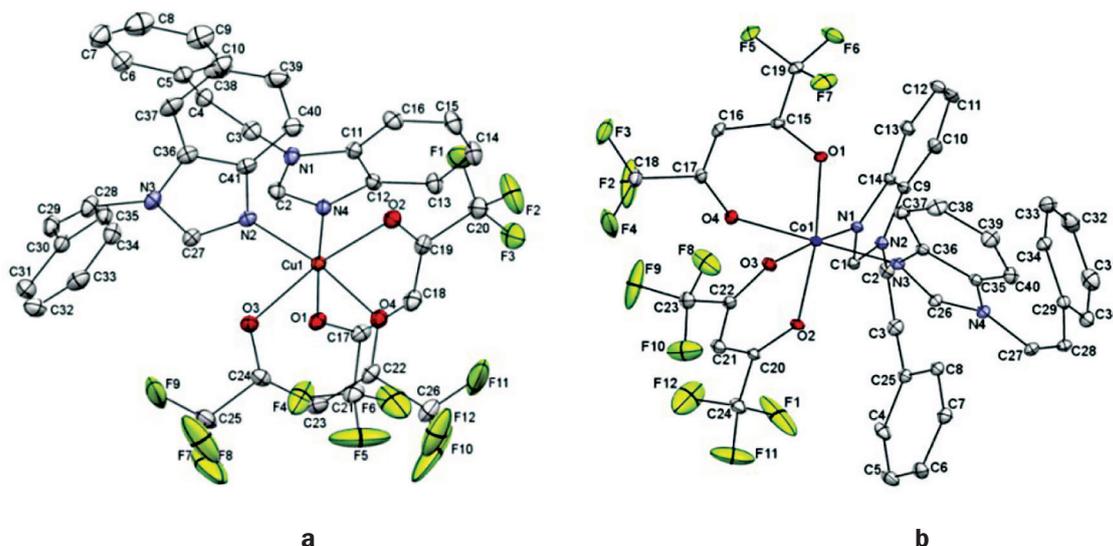
При образовании комплексов реализуется бипирамидальная координация. Строение комплексов показано на рис. 3. Атомы переходных металлов Cu (II) и Co (II) имеют несколько необычную для  $\beta$ -дикетонатных комплексов искаженную плоско-квадратную координацию.

В отличие от комплекса гексафторацетата меди с винилимидазолом [20] в образовании координационного квадрата в синтезированных комплексах А и В участвуют три атома кислорода двух гексафторацетонатных лигандов и атом азота *N*-стирилбензимидазола. Такое строение обуславливает искажение координационных узлов. Для комплекса А максимальное различие в длинах связей Cu–O и Cu–N составляет 0,274 Å, для комплекса В это значение равно 0,072 Å. Значения длин координационных связей и валентных углов приведены в табл. 2. Длины координационных связей Cu–N и Co–N находятся в обычных пределах, типичных для комплексов меди и кобальта. Необходимо отметить, что хелатные циклы в  $M(hfac)_2L$  имеют аномально большие углы перегиба. Так, для комплекса А угол перегиба по линии O3...O4 для экваториально расположенного лиганда составляет 29,47°, для аксиально расположенного лиганда – 19,13° по линии O1...O2. Для комплекса В углы перегиба равны 22,10 и 19,50° соответственно, в отличие от комплекса гексафторацетата меди с винилимидазолом (7,39°) [20, 23]. Если в  $\beta$ -дикетонатных комплексах гексафторацетонатные лиганды расположены экваториально, то в  $M(hfac)_2L$  один из них занимает экваториальное положение, другой аксиальный. Аналогичное расположение занимают два других *N*-стирилбензимидазол лиганда. Их пространственное положение в обоих комплексах – А и В – одинаковое. Угол между аксиальными лигандами и атомом металла составляет для меди 177,16(7)° и для кобальта 176,27(9)°. При этом положение экваториально расположенного *N*-стирилбензимидазол лиганда стабилизируется двумя водородными связями: для комплекса А – C40–H22...O2 (2,394 Å), C27–H26...O3 (2,343 Å), для комплекса В – C13–H11...O1 (2,445 Å), C1–H12...O2 (2,406 Å). Положение же аксиально расположенного лиганда стабилизируется водородными связями: для комплекса

**Таблица 1.** Рентгеновские кристаллографические данные для комплексов А и В

**Table 1.** X-ray crystallographic data for complexes A and B

Соединение	Cu(Vim) <sub>2</sub> (hfac) <sub>2</sub> (A)	Co(Vim) <sub>2</sub> (hfac) <sub>2</sub> (B)
Номер в Кембриджской базе структурных данных	1031424	1031425
Брутто-формула	C <sub>41</sub> H <sub>26</sub> CuF <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>26</sub> CoF <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Вид кристалла	Зеленая призма	Бронзовая призма
Размер кристалла, мм	0,16×0,16×0,50	0,14×0,15×0,40
Температура, К	100	100
Излучение, λ / Å	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P1 21/c	P1 21
Молекулярная масса, г·моль <sup>-1</sup>	665,90	661,28
Пределы измерений θ <sub>min</sub> /θ <sub>max</sub>	2,39/30,07	2,35/30,11
Параметры ячейки:		
a, Å	6,6363(4)	6,6803(11)
b, Å	19,3275(11)	18,996(3)
c, Å	9,5356(5)	9,7665(15)
β, град.	96,436(2)	95,121(6)
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	1215,36(12)	1234,4(3)
Кол-во молекул в ячейке Z	2	2
Плотность кристалла d <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,832	1,779
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	1,028	0,822
Диапазоны индексов Миллера	-9 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 27, -13 ≤ l ≤ 13	-9 ≤ h ≤ 9, -26 ≤ k ≤ 26, -13 ≤ l ≤ 13
Число отражений:		
измеренных	37811	47429
независимых	3572	3634
Количество уточняемых параметров	187	187
Максимальное и минимальное поглощение	0,3960/0,6980	0,5890/0,8200
R-факторы для I > 2σ(I), R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0,0382/0,0907	0,0421/0,0951
R-факторы (по всем отражениям), R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub>	0,0601/0,1001	0,0729/0,1065
Сходимость F <sup>2</sup>	1,060	1,054
Остаточная электронная плотность (ρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub> ), е×Å <sup>-3</sup>	0,363/-0,605	0,411/-0,297



**Рис. 3.** Строение комплексов бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) (a) и Co (II) (b) с *N*-стирилбензимидазолом  
**Fig. 3.** Structure of complexes of bis-hexafluoroacetylacetonates Cu (II) (a) and Co (II) (b) with *N*-styrylbenzimidazole

Таблица 2. Длины координационных связей ( $d$ ) и углы ( $\omega$ ) в комплексах А и В

Table 2. Coordination bond lengths ( $d$ ) and angles ( $\omega$ ) in complexes A and B

Комплекс $C_{41}H_{26}CuF_{12}N_4O_4$ (A)		Комплекс $C_{40}H_{26}CoF_{12}N_4O_4$ (B)	
$d$ , Å	$\omega$ , град.	$d$ , Å	$\omega$ , град.
2,011(2) Cu – O1	99,56(7) $\angle$ O2 – Cu – N2	2,051(2) Co – O1	171,45(8) $\angle$ O1 – Co – O2
2,217(2) Cu – O2	89,61(7) $\angle$ O2 – Cu – O4	2,062(2) Co – O2	176,27(9) $\angle$ O4 – Co – N3
2,295(2) Cu – O3	170,37(6) $\angle$ O2 – Cu – O3	2,118(3) Co – O4	172,45(9) $\angle$ O3 – Co – N1
2,020(1) Cu – O4	177,16(7) $\angle$ O1 – Cu – N4	2,123(2) Co – N1	85,85(8) $\angle$ O1 – Co – O4
1,989(2) Cu – N4	86,68(7) $\angle$ O3 – Cu – N2	2,106(2) Co – O3	86,59(8) $\angle$ O2 – Co – O4
2,021(2) Cu – N2	170,23(7) $\angle$ N2 – Cu – O4	2,098(3) Co – N3	95,08(9) $\angle$ O2 – Co – N3
	83,80(6) $\angle$ O3 – Cu – O4		92,24(9) $\angle$ O1 – Co – N3

А – С13–Н11...F2 (2,853 Å), С Н11...О2 (2,550 Å), для комплекса В – С37–Н25...F7 (2,681 Å), С37–Н11...О1 (2,641 Å). Следует отметить, что внутримолекулярные водородные связи С10–Н3...N1 (2,607 Å) и С34–Н17...N4 (2,603 Å) определяют также положения N-стирил заместителей относительно бензимидазольных фрагментов. Торсионные углы N-стирил заместителей в экваториально и аксиально расположенных лигандах в комплексе А составляют 155,9(3) и -147,8(3)°, в комплексе В же они равны -157,7(3) и 146,5(3)° соответственно.

Вопрос о координационной связи в комплексах бис-гексафторацетилацетонатов Cu (II) и Co (II) с N-стирильбензимидазолом рассматривали также с помощью анализа данных электронной спектроскопии. В электронных спектрах растворов комплексов гексафторацетилацетонатов металлов меди и кобальта с N-стирильбензимидазолом в ацетонитриле наблюдаются полосы поглощения в области 243–1068 нм (рис. 4, табл. 3). Для выделения длинноволновых полос использовались концентрации  $3,2 \times 10^{-3}$  моль $\times$ л $^{-1}$

(комплекс Cu (A)) и  $4,0 \times 10^{-3}$  моль $\times$ л $^{-1}$  (комплекс Co (B)), толщина кюветы 1 см.

В УФ-спектрах этих комплексов интенсивные полосы при 263–264 нм обусловлены  $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами в лигандах, а в интервале 316–330 нм относятся к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, локализованному в имидазольном кольце. При 298 нм и при 292 нм они связаны с переходами между молекулярными орбиталями, обусловленными переносом электрона (полосы переноса заряда) с p-орбитали гетероатома N3 имидазольного кольца на d-орбиталь ионов металлов меди или кобальта, при этом электронная плотность локализована в основном на лигандах (см. рис. 4) [24]. В УФ-спектрах комплекса ацетилацетоната Cu (II) первая полоса поглощения обусловлена переходами электрона с высшей занятой на низшую свободную молекулярную орбиталь и связана с переходами между p-орбиталями, локализованными в основном на лигандах.

В то же время высокоэнергетические переходы интерпретируются как ридберговские переходы.

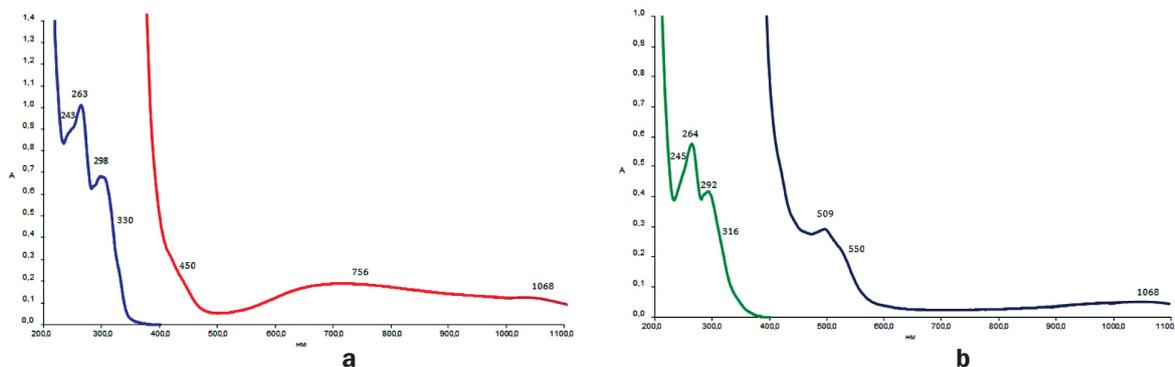


Рис. 4. Электронные спектры поглощения раствора в  $CH_3CN$ : а – комплекса А ( $c = 1 \times 10^{-4}$ – $3,2 \times 10^{-3}$  моль $\times$ л $^{-1}$ ); б – комплекса В ( $c = 1 \times 10^{-4}$ – $4 \times 10^{-3}$  моль $\times$ л $^{-1}$ ) ( $d = 0,1$ – $1,0$  см)

Fig. 4. Electronic absorption spectra of the solution in  $CH_3CN$ : a – A complex ( $c = 1 \times 10^{-4}$ – $3,2 \times 10^{-3}$  mol $\times$ l $^{-1}$ ); б – B complex ( $c = 1 \times 10^{-4}$ – $4 \times 10^{-3}$  mol $\times$ l $^{-1}$ ) ( $d = 0.1$ – $1.0$  cm)

Таблица 3. Максимумы поглощения ( $\lambda_{max}$ ) и молярные коэффициенты экстинкции ( $I\epsilon$ ) комплексов А и В

Table 3. Absorption maxima ( $\lambda_{max}$ ) and molar extinction coefficients ( $I\epsilon$ ) of complexes A and B

Состав	$\lambda_{max}$ , нм, ( $I\epsilon$ )						
	пл. 243	263	298	пл. 330	пл. 450	756	пл. 1068
Cu(StyriльbenzIm) $_2$ (hfac) $_2$ $C_{41}H_{26}CuF_{12}N_4O_4$ (A)	(4,95)	(5,00)	(4,83)	(4,43)	(3,82)	(3,68)	(0,90)
Co(StyriльbenzIm) $_2$ (hfac) $_2$ $C_{40}H_{26}CoF_{12}N_4O_4$ (B)	пл. 245 (4,18)	264 (4,59)	292 (4,14)	пл. 316 (3,89)	509 (3,48)	пл. 550 (1,69)	пл. 1068 (0,90)

Согласно теории поля лигандов, расщепление d-электронных уровней центрального иона связано со снятием вырождения под воздействием окружающих его лигандов.

Изменение локального окружения иона переходного металла в растворе должно в той или иной мере отражаться на спектрах электронных переходов. Для комплексных соединений, содержащих металлы меди или кобальта, информативной является спектральная область, в которой лежат  $d \rightarrow d^*$ -переходы металла. В видимой области 400–1100 нм (см. табл. 3) полосы характеризуются относительно низкими значениями молярных коэффициентов экстинкции, обусловленными  $d \rightarrow d^*$ -переходами электронов для ионов переходных металлов с не полностью заполненными d-оболочками [25]. Слабая интенсивность этих переходов для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  вызвана тем, что они являются запрещенными правилами отбора. Снятие запрета с  $d \rightarrow d^*$ -переходов в комплексах объясняют «частичным смешиванием» d- и p-орбиталей и переходом электрона с этих орбиталей на d-орбитали, что не запрещено, т.е. область поглощения 400–1100 нм связана с переходами электронов между d-орбиталями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

В комплексе А эти переходы представлены широкой полосой с максимумом поглощения при 756 нм и плечом при 450 и 1068 нм, а в комплексе В - при 509 нм и плечом при 550 и 1068 нм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для комплексов бис-гексафторацетилацетонатов меди и кобальта с N-стирилбензидазолом реализуется бипирамидальная координация, а их структура имеет слегка искаженную плоско-квадратную координацию тремя атомами кислорода двух гексафторацетонатных лигандов.

В соответствии с электронным строением комплексов гексафторацетонатов меди и кобальта с N-стирилбензидазолом характерны следующие типы электронных переходов:  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, локализованные в основном на лигандах, переходы, обусловленные переносом электрона с p-орбитали гетероатома азота стирилбензидазольного цикла на d-орбиталь ионов металлов,  $n \rightarrow \pi^*$ -переход, локализованный в имидазольном кольце, и  $d-d^*$  переход между молекулярными орбиталями ионов металлов меди и кобальта.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mishra S., Daniele S. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nanomaterials // *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, no. 16. P. 8379–8448. DOI: 10.1021/cr400637c.
2. Castillo-Blum S.E., Barba-Behrens N. Coordination chemistry of some biologically active ligands // *Coordination Chemistry Reviews*. 2000. Vol. 196, no. 1. P. 3–30. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00153-8.
3. Renfrew A.K. Transition metal complexes with bioactive ligands: mechanisms for selective ligand release and applications for drug delivery // *Metallomics*. 2014. Vol. 6, no. 8. P. 1324–1335. DOI: 10.1039/C4MT00069B.
4. Crowder J.M., Han H., Wei Z., Dikarev E.V., Petrukhina M.A. Unsolvated homo- and heterometallic highly fluorinated b-diketonate complexes of copper (II) // *Polyhedron*. 2019. Vol. 157. P. 33–38. DOI: 10.1016/j.poly.2018.09.048.
5. Shakhmardanov S.A., Maximov M.L., Parshina L.N., Trofimov B.A., Tarasov V.V., Chubarev V.N., et al. Pharmacological correction of hypoxic conditions by complexes of zinc with N-alkenylimidazoles // *BioNanoSci*. 2017. Vol. 7. P. 338–339. DOI: 10.1007/s12668-016-0322-x.
6. Aliev G., Li Y., Chubarev V.N., Lebedeva S.A., Parshina L.N., Trofimov B.A., et al. Application of acyazol in the context of zinc deficiency and perspectives // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20, no. 9. P. 2104. DOI: 10.3390/ijms20092104.
7. Parshina L.N., Trofimov B.A. Metal complexes with N-alkenylimidazoles: synthesis, structures, and biological activity // *Russian Chemical Bulletin*. 2011. Vol. 60. P. 601–614. DOI: 10.1007/s11172-011-0096-9.
8. Пат. № 2157813, Российская Федерация, МПК C07F 15/06, A61K 31/4164, A61P 7/06, A61P 31/04, A61P 37/02. Средство, обладающее лейкопозстимулирующим, иммуномодулирующим и антибактериальным действием / Л.В. Байкалова, Е.С. Домнина, Б.А. Трофимов, С.И. Кулинич, С.И. Колесников, Е.В. Одареева. Заявл. 29.04.1998; опубл. 20.10.2000.
9. Parshina L.N., Grishchenko L.A., Khilko M.Ya., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Environmentally benign (Green) synthesis of Cobazole, an efficient erythropoiesis-stimulating agent // *Doklady Chemistry*. 2016. Vol. 471. P. 360–361. DOI: 10.1134/S001250081612003X.
10. Kalita R.M., Baruah R.S., Medhi C. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and antimicrobial properties of ruthenium complexes of vinyl imidazole and 4-ethylaminomethyl pyridine ligands // *Asian Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 33, no. 4. P. 859–866. DOI: 10.14233/ajchem.2021.23099.
11. Dias R.M.P., de Oliveira G.P., Burtoloso A.C.B. One-pot synthesis of b-O-4 lignin models via the insertion of stable 2-diazo-1,3-dicarbonyls into O-H bonds // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18. P. 4815–4823. DOI: 10.1039/D0OB00800A.
12. Cruz-Navarro A., Hernandez-Romero D., Flores-Parra A., Rivera J.M., Castillo-Blum S.E., Colorado-Peralta R. Structural diversity and luminescent properties of coordination complexes obtained from trivalent lanthanide ions with the ligands: tris((1H-benzo[d]imidazole-2-yl)methyl)amine and 2,6-bis(1H-benzo[d]imidazole-2-yl)pyridine // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 427. P. 213587. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213587.
13. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J., Cano J., Brechin E.K. Magneto-structural correlations in a family of  $\text{Re}^{\text{IV}} \text{Cu}^{\text{II}}$  chains based on the hexachlororhenate (IV) metalloligand // *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46. P. 16025–16033. DOI: 10.1039/C7DT02216F.
14. Ong Y.C., Roy S., Andrews P.C., Gasser G. Metal compounds against neglected tropical diseases // *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119, no. 2. P. 730–796. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00338.
15. Hernández-Romero D., Rosete-Luna S., López-Monteon A., Chávez-Piña A., Pérez-Hernández N., Marroquín-Flores J., et al. First-row transition metal compounds containing benzimidazole ligands: an overview of their anticancer and antitumor activity // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 439. P. 213930. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213930.

16. Anbu S., Paul A., Surendranath K., Solaiman N.S., Pombeiro A.J.L. A benzimidazole-based new fluorogenic differential/sequential chemosensor for Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, CN<sup>-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, DNA, its live-cell imaging and pyrosequencing applications // *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2021. Vol. 337. P. 129785. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129785.

17. Gökçe M., Orhan E., Taran S. Synthesis and characterization of novel benzimidazole cobalt and copper complexes and applying in Au/PVA/n-Si diode // *Physica B: Condensed Matter*. 2020. Vol. 589. P. 412217. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412217.

18. Likhtenshtein G.I. Stilbenes. Applications in chemistry, life sciences and materials science. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 360 p.

19. Keylor M.H., Matsuura B.S., Stephenson C.R.J. Chemistry and biology of resveratrol-derived natural products // *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, no. 17. P. 8976–9027. DOI: 10.1021/cr500689b.

20. Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. Copper(II), cobalt(II), manganese(II) and nickel(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with *N*-vinylimidazole // *Mendeleev Commu-*

*nications*. 2020. Vol. 30, no. 2. P. 246–248. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.040.

21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography*. 2008. Vol. 64, no. 1. P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.

23. Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Фомин Э.С., Оглезнева И.М., Парыгина Г.К., Бауск Н.В. [и др.]. Рентгеноспектральное изучение электронной структуры ацетилацетоната меди(II) // *Журнал структурной химии*. 2004. Т. 45. № 5. С. 844–851. EDN: PBMCEP.

24. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. с англ.; под ред. А.Ю. Цивадзе. В 2 ч. М.: Мир, 1987. Ч. 1. 493 с.

25. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений / отв. ред. И.Б. Барановский. М.: Наука, 1987. 347 с.

## REFERENCES

1. Mishra S., Daniele S. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2015;115(16):8379–8448. DOI: 10.1021/cr400637c.

2. Castillo-Blum S.E., Barba-Behrens N. Coordination chemistry of some biologically active ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;196(1):3–30. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00153-8.

3. Renfrew A.K. Transition metal complexes with bioactive ligands: mechanisms for selective ligand release and applications for drug delivery. *Metalomics*. 2014;6(8):1324–1335. DOI: 10.1039/C4MT00069B.

4. Crowder J.M., Han H., Wei Z., Dikarev E.V., Petrukhina M.A. Unsolvated homo- and heterometallic highly fluorinated b-diketonate complexes of copper (II). *Polyhedron*. 2019;157:33–38. DOI: 10.1016/j.poly.2018.09.048.

5. Shakhmardanova S.A., Maximov M.L., Parshina L.N., Trofimov B.A., Tarasov V.V., Chubarev V.N., et al. Pharmacological correction of hypoxic conditions by complexes of zinc with *N*-alkenylimidazoles. *BioNanoSci*. 2017;7:338–339. DOI: 10.1007/s12668-016-0322-x.

6. Aliev G., Li Y., Chubarev V.N., Lebedeva S.A., Parshina L.N., Trofimov B.A., et al. Application of acyazol in the context of zinc deficiency and perspectives. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(9):2104. DOI: 10.3390/ijms20092104.

7. Parshina L.N., Trofimov B.A. Metal complexes with *N*-alkenylimidazoles: synthesis, structures, and biological activity. *Russian Chemical Bulletin*. 2011;60:601–614. DOI: 10.1007/s11172-011-0096-9.

8. Bajkalova L.V., Domnina E.C., Trofimov B.A., Kulnich S.I., Kolesnikov S.I., Odareeva E.V. *Agent showing leukopoiesis stimulating, immunomodulating and antibacterial effect*. Patent RF, no. 2157813; 2000. (In Russian).

9. Parshina L.N., Grishchenko L.A., Khilko M.Ya., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Environmentally benign (Green) synthesis of Cobazole, an efficient erythropoiesis-stimulating agent. *Doklady Chemistry*. 2016;471:360–361. DOI: 10.1134/S001250081612003X.

10. Kalita R.M., Baruah R.S., Medhi C. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and antimicrobial properties of ruthenium complexes of vinyl imidazole and 4-ethylaminomethyl pyridine ligands. *Asian Journal of Chemistry*. 2021;33(4):859–866. DOI: 10.14233/ajchem.2021.23099.

11. Dias R.M.P., de Oliveira G.P., Burtoloso A.C.B. One-pot synthesis of *b*-O-4 lignin models via the insertion of stable 2-diazo-1,3-dicarbonyls into O-H bonds. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020;18:4815–4823. DOI: 10.1039/DO0B00800A.

12. Cruz-Navarro A., Hernandez-Romero D., Flores-Parra A., Rivera J.M., Castillo-Blum S.E., Colorado-Peralta R. Structural diversity and luminescent properties of coordination complexes obtained from trivalent lanthanide ions with the ligands: tris((1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-*y*1)methyl)amine and 2,6-bis(1*H*-benzo[*d*]imidazole-2-*y*1)pyridine. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;427:213587. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213587.

13. Pedersen A.H., Julve M., Martínez-Lillo J., Cano J., Brechin E.K. Magneto-structural correlations in a family of Re<sup>IV</sup> Cu<sup>II</sup> chains based on the hexachlororhenate (IV) metalloligand. *Dalton Transactions*. 2017;46:16025–16033. DOI: 10.1039/C7DT02216F.

14. Ong Y.C., Roy S., Andrews P.C., Gasser G. Metal compounds against neglected tropical diseases. *Chemical Reviews*. 2019;119(2):730–796. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00338.

15. Hernández-Romero D., Rosete-Luna S., López-Monteón A., Chávez-Piña A., Pérez-Hernández N., Marroquín-Flores J., et al. First-row transition metal compounds containing benzimidazole ligands: an overview of their anticancer and antitumor activity. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;439:213930. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213930.

16. Anbu S., Paul A., Surendranath K., Solaiman N.S., Pombeiro A.J.L. A benzimidazole-based new fluorogenic differential/sequential chemosensor for Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, CN<sup>-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, DNA, its live-cell imaging and pyrosequencing applications. *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 2021;337:129785. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129785.

**17.** Gökçen M., Orhan E., Taran S. Synthesis and characterization of novel benzimidazole cobalt and copper complexes and applying in Au/PVA/n-Si diode. *Physica B: Condensed Matter*. 2020;589:412217. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412217.

**18.** Likhtenshtein G.I. *Stilbenes. Applications in chemistry, life sciences and materials science*. Weinheim: Wiley-VCH; 2009, 360 p.

**19.** Keylor M.H., Matsuura B.S., Stephenson C.R.J. Chemistry and biology of resveratrol-derived natural products. *Chemical Reviews*. 2015;115(17):8976-9027. DOI: 10.1021/cr500689b.

**20.** Smirnov V.I., Sinegovskaya L.M., Parshina L.N., Artem'ev A.V., Sterkhova I.V. Copper(II), cobalt(II), manganese(II) and nickel(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) complexes with *N*-vinylimidazole. *Mendeleev Communications*. 2020;30(2):246-248. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.040.

**21.** Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*. 2009;42:339-341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

**22.** Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography*. 2008;64(1):112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.

**23.** Mazalov L.N., Trubina S.V., Fomin E.S., Oglezneva I.M., Parygina G.K., Bausk N.V., et al. X-ray study of the electronic structure of copper(II) acetylacetonate. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2004;45(5):844-851. (In Russian). EDN: PBMCEP.

**24.** Lever A.B.P. Electron spectroscopy of inorganic; 1987, 493 p. (Russ. ed.: *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedinenii*. Moscow: Mir; 1987, part 1, 493 p.).

**25.** Nefedov V.I., Vovna V.I. *Electronic structure of chemical compounds*. Moscow: Nauka; 1987, 347 p. (In Russian).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Чернигова Полина Олеговна,**

магистрант,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
✉ polina.tchernigova@yandex.ru  
<https://orcid.org/0009-0003-4900-6489>

**Синеговская Лидия Михайловна,**

д.х.н., профессор, ведущий инженер,  
Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,  
Российская Федерация,  
lida@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2631-4724>

**Паршина Лидия Никифоровна,**

д.х.н., ведущий научный сотрудник,  
Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,  
Российская Федерация,  
parshina@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5516-6214>

**Стерхова Ирина Владимировна,**

д.х.н., старший научный сотрудник,  
Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,  
Российская Федерация,  
irina\_sterkhova@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Polina O. Chernigova,**

Master Student,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
✉ polina.tchernigova@yandex.ru  
<https://orcid.org/0009-0003-4900-6489>

**Lydia M. Sinegovskaya,**

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Lead Engineer,  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute  
of Chemistry SB RAS,  
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,  
Russian Federation,  
lida@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2631-4724>

**Lydia N. Parshina,**

Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute  
of Chemistry SB RAS,  
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,  
Russian Federation,  
parshina@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5516-6214>

**Irina V. Sterkhova,**

Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute  
of Chemistry SB RAS,  
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,  
Russian Federation,  
irina\_sterkhova@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

**Смирнов Владимир Ильич,**  
к.х.н., ведущий научный сотрудник,  
заведующий лабораторией,  
Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,  
Российская Федерация,  
smirnov@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2697-3375>

**Vladimir I. Smirnov,**  
Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,  
A.E. Favorsky Irkutsk Institute  
of Chemistry SB RAS,  
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,  
Russian Federation,  
smirnov@irioch.irk.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2697-3375>

#### **Вклад авторов**

П.О. Чернигова – разработка концепции исследования, проведение экспериментов, обобщение полученных данных.  
Л.М. Синеговская – описание результатов электронной спектроскопии.  
Л.Н. Паршина – синтез комплексов, описание эксперимента.  
И.В. Стерхова – проведение рентгеноструктурных исследований.  
В.И. Смирнов – анализ полученных данных, написание текста статьи.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

#### **Информация о статье**

Поступила в редакцию 15.09.2023.  
Одобрена после рецензирования 25.12.2023.  
Принята к публикации 31.05.2024.

#### **Contribution of the authors**

Polina O. Chernigova – research concept development, conducting experiments, generalization the data obtained.  
Lydia M. Sinegovskaya – description of electron spectroscopy data.  
Lydia N. Parshina – synthesis of complexes, experiment description.  
Irina V. Sterkhova – X-ray diffraction.  
Vladimir I. Smirnov – data analyzing, preparing the manuscript.

#### **Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

#### **Information about the article**

The article was submitted 15.09.2023.  
Approved after reviewing 25.12.2023.  
Accepted for publication 31.05.2024.