

УДК 541.49; 546.74

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА (N₂O₂)

© 2020 г. Д. С. Курчавов^а, М. П. Карушев^а, М. В. Новожилова^а, И. В. Корняков^б,
В. А. Быков^а, А. М. Тимонов^{а,*}

^а Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: antimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 16 декабря 2019 г.

После доработки 16 декабря 2019 г.

Принято к печати 25 декабря 2019 г.

Синтезирован комплекс меди(II) с несимметричным основанием Шиффа (N₂O₂) – этилен-*N*-(салицилиден-иминато)-*N'*-(3-метоксисалицилидениминато)медь(II) [Cu(Sal-CH₃OSal)en]. Комплекс идентифицирован методами ЯМР, ИК, УФ спектроскопии и вольтамперометрии. С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура комплекса.

Ключевые слова: несимметричные основания Шиффа саленового типа, комплексы меди(II)

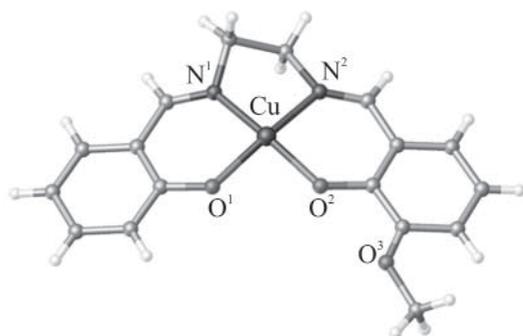
DOI: 10.31857/S0044460X20050236

Комплексные соединения переходных металлов с несимметричными саленовыми лигандами, содержащими разные заместители в салицилидениминовых группах, находят применение в нелинейных оптических устройствах [1], каталитических системах [2], используются при создании моделей биологических систем [3, 4]. Важное направление применения комплексных соединений переходных металлов с тетраденатными (N₂O₂) основаниями Шиффа саленового типа – получение электроактивных полимерных материалов для энергозапасующих, сенсорных и оптоэлектронных устройств [5]. Включение в такие полимеры фрагментов с несимметричными саленовыми лигандами открывает возможность для тонкой настройки свойств полимеров и дает новый инструмент для изучения механизмов транспорта заряда в них.

С целью дальнейшего использования при получении и исследовании проводящих полимерных функциональных материалов нами синтезирован,

идентифицирован комплекс этилен-*N*-(салицилидениминато)-*N'*-(3-метоксисалицилидениминато)-медь(II) [Cu(Sal-CH₃OSal)en]. Комплекс получали по методике [1] взаимодействием эквимольных количеств Cu(ClO₄)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O и 3-метоксисалицилового альдегида. Структура полученного комплекса подтверждена данными ИК, ЯМР и электронной спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлена его кристаллическая структура. Пригодные для исследования образцы комплекса были выделены кристаллизацией из насыщенного раствора комплекса в двухфазной системе диметилсульфоксид–толуол [1]. По данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в таблице, металлокомплекс существует в кристаллах в виде кристаллогидрата [Cu(Sal-CH₃OSal)en]·H₂O. Молекулярная структура металлокомплекса представлена на рисунке.

В отличие от кристаллической структуры комплекса этилен-*N,N'*-бис(салицилидениминато)-



Общий вид молекулы $[\text{Cu}(\text{Sal}-\text{CH}_3\text{OSal})\text{en}]$ в кристалле. Молекула воды, координированная к атому меди, а также признаки разупорядочения молекулы исключены из рисунка.

медь(II) $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$) [6], структура комплекса $[\text{Cu}(\text{Sal}-\text{CH}_3\text{OSal})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется ромбической сингонией и пространственной группой $Pnma$. Указанные характеристики кристаллической структуры полученного комплекса совпадают с параметрами кристаллов комплекса

этилен- N,N -бис(3-метоксисалицилидениминато)-медь(II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ [7]: те же сингония и пространственная группа, близкие значения параметров элементарной ячейки. Таким образом, включение метоксигруппы в положение 3 даже одного салицилидениминового фрагмента изменяет моноклинную сингонию кристалла на ромбическую.

В ИК спектре исследуемого комплекса (KBr) присутствуют характеристические частоты при 1628 и 1602 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ в азотиновой группе [8].

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) раствора комплекса $[\text{Cu}(\text{Sal}-\text{CH}_3\text{OSal})\text{en}]$ характеризуется двумя анодными пиками при потенциалах $E_1 = 0.85$, $E_2 = 1.20$ В. Потенциалы пиков окисления на ЦВА комплексов $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ равны 0.96, 1.17 В и 0.83, 1.11 В соответственно, т. е. введение одной электронодонорной метоксигруппы в лиганд смещает первый потенциал окисления комплекса на 0.11 В, введение двух метоксигрупп – на 0.13 В в область более отрицательных потенциалов.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}(\text{Sal}-\text{CH}_3\text{OSal})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{CuN}_2\text{O}_4$
M_r	377.87
Пространственная группа	$Pnma$
T , К	100(3)
a , Å	8.9598(2)
b , Å	24.9498(8)
c , Å	7.14625(16)
V , Å ³	1597.50(7)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.571
μ , мм ⁻¹	2.15
$F(000)$	780.0
Размеры кристалла, мм	0.11×0.1×0.03
Интервал углов 2θ	7.086–40.994
Интервал значений h, k, l	$-10 \leq h \leq 7, -30 \leq k \leq 30, -7 \leq l \leq 8$
Всего рефлексов	
Независимых рефлексов	
Независимых рефлексов с $[I > 2\sigma(I)]$	1361
R_{int}	0.041
$R_1 [I > 2\sigma(I)], wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0362, 0.1004
R_1 и wR_2 по всем данным	0.0410, 0.1054
S	1.056
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.29/–0.63

Этилен-*N*-(салицилидениминато)-*N'*-(3-метоксисалицилидениминато)медь(II) синтезировали по методике, аналогичной описанной в работе [1], за исключением того, что вместо 4 ммоль $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовали 4 ммоль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ОСЧ, Вектон), а вместо 5-метоксисалицилового альдегида (0.263 г, 73%) – такое же количество 3-метоксисалицилового альдегида (Aldrich). Выход 65%. ЭСП (CH_3CN), λ_{max} , нм (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹): 365 (7900), 395 (3680), 560 (300). Спектр ЯМР ¹H (80°C, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 3.96 (7H, 2CH₂ + OCH₃), 6.69 (2H, ArCH=N), 7.74, 8.39, 8.74 (7H_{Ar}).

Дифракционные данные получены при 100 К на дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB SuperNova, оснащённом CCD детектором HyPix3000, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Данные интегрировали в программном комплексе CrysAlisPro версии 1.171.39.50a [9]. Поправку на поглощение вводили полуэмпирическим методом. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов на основании 1561 независимого рефлекса, 2θ в пределах 7.086–140.994°. Структура решена и уточнена до $R_1 = 0.0362$ ($wR_2 = 0.1004$) для 1361 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ с помощью программного комплекса SHELX [10, 11], включенного в интерфейс OLEX2 [12]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC 1968251).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр). Для регистрации спектров ЯМР использовали спектрометр Jeol 400 MHz (Япония). ИК спектры получали на приборе Hyperion Series 2000 FT-IR. Электрохимические измерения производили на модульном потенциостате Bio-Logic (Science Instruments, Франция) в трехэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 0.05 В/с. В качестве рабочего использовали стеклоглеродный электрод MF-2012 (BAS, США) с площадью рабочей поверхности 0.07 см², электрод сравнения – неводный электрод MF-2062 (BAS, США). Потенциал электрода относительно стандартного водного электрода $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ – 300 мВ. Все потенциалы, приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного аце-

тонитрильным раствором, содержащим 0.1 моль/л Et_4NBF_4 и 0.005 моль/л AgNO_3 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rigamonti L., Demartin F., Forni A., Righetto S., Pasini A. // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. N 26. P. 10976. doi 10.1021/ic0613513
2. Kleij A.W. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. N 2. P. 193. doi 10.1002/ejic.200800936
3. Opozda E.M., Lasocha W., Włodarczyk-Gajdab B. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2004. Bd 630. H. 4. S. 597. doi 10.1002/zaac.200300409
4. Atkins R., Brewer G., Kokot E., Mockler G.H., Sinn E. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. P. 127.
5. Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М. Полимер-модифицированные электроды // СПб: Нестор-История, 2012. 344 с.
6. Baker E.N., Hall D., Waters T.N. // *J. Chem. Soc. (A)*. 1970. P. 406. doi 10.1039/j19700000406
7. Saha P.K., Dutta B., Jana S., Bera R., Saha S., Okamoto K., Koner S. // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26. P. 563. doi 10.1016/j.poly.2006.08.018
8. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Кузьмина Н.П., Медведева Ю.С., Рогачев А.Ю. // *Ж. Структ. Хим.* 2009. Т. 50. N 1. P. 58; Giricheva N.I., Girichev G.V., Kuzmina N.P., Medvedeva Yu.S., Rogachev A.Yu. // *J. Struct. Chem.* 2009. Vol. 50. N 1. P. 52. doi 10.1007/s10947-009-0007-1
9. CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.50a; Rigaku Oxford Diffraction, Oxford, UK, 2019.
10. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

Synthesis and Structure of New Copper(II) Complex with Asymmetric N₂O₂ Schiff Base

D. S. Kurchavov^a, M. P. Karushev^a, M. V. Novozhilova^a, I. V. Korniyakov^b,
V. A. Bykov^a, and A. M. Timonov^{a,*}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute), St. Petersburg, 194021 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Received December 16, 2019; revised December 16, 2019; accepted December 25, 2019

The copper(II) complex with an asymmetric N₂O₂ Schiff base ethylene-*N*-(salicylideniminato)-*N'*-(3-methoxy-salicylideniminato)copper(II) [Cu(Sal-CH₃OSal)en] was synthesized for the first time. The results of complex identification by NMR, IR and UV-vis spectroscopy, voltammetry are presented. Using the method of X-ray diffraction analysis, the crystal structure of the complex was established.

Keywords: asymmetric Schiff bases of the salen type, copper(II) complexes