

УДК 546.302,547.574,548.73

*О.Ю. Васильєва^а, В.М. Кокозей^а, Б. Склтон^б***ІМІНОФЕНОЛ ЯК ЛІГАНД АБО КАТІОН В КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТУ(II ТА II,III): ПІДХОДИ ДО СИНТЕЗУ, СПЕКТРАЛЬНІ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**^а Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна^б Університет Західної Австралії, м. Перт, Австралія

Синтезовано та охарактеризовано методами ІЧ, UV/Vis спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу нові комплекси $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II), де HL – продукт конденсації *o*-ваніліну та метиламіну. У випадку I застосування $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ сприяло утворенню тетрахлоридокобальтату(II) з протонуваним лігандом як катіоном. Для синтезу II джерелом металу слугували одночасно сіль кобальту(II) та його порошок. Катіони H_2L^+ в I відзначаються площинною будовою та наявністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків O/N–H...O. В кристалі колонки катіонів, поєднаних π - π стекингом, утворюють водневі зв'язки O/N–H...Cl з дворядними колонками тетраедричних аніонів $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Кристал II побудовано з нейтральних молекул $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3$ та некоординуваних молекул води. Основний фрагмент $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$ з атомом металу в октаедричному оточенні трьох депротонуваних лігандів приєднує атом кобальту(II) на відстані $\text{Co}^{\text{II}}\dots\text{Co}^{\text{III}}$ близько 3,17 Å. Кобальт(II) має викривлене п'яти-координаційне оточення $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Комбінацію сіль металу+його порошок можна використовувати для цілеспрямованого синтезу різновалентних комплексів металів, здатних проявляти різні ступені окиснення, а сплановане протонування основи Шиффа – для одержання органічно-неорганічних металгалогенідів з функціоналізованими катіонами.

Ключові слова: основа Шиффа, порошок кобальту, кобальт(II,III), різновалентний комплекс, тетрахлоридокобальтат(II), водневий зв'язок, рентгеноструктурне дослідження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-41-50

Вступ

Полядерні комплекси парамагнітних металів є привабливими об'єктами дослідження двох великих галузей наукового інтересу – біо-неорганічної хімії та хімії матеріалів [1,2]. Багато природних металоферментів містять біядерні або полядерні активні центри, в яких іони одного й того ж металу здатні перебувати в різних ступенях окиснення [3]. Металокомплекси з біорелевантними лігандами, які моделюють каталітичний ефект природних ферментів, допомагають з'ясувати механізми ферментативних реакцій і можуть мати практичне застосування, наприклад, для розробки низькомолекулярних синтетичних каталізаторів [4].

Електронна «комунікація» між іонами ме-

талу в різних ступенях окиснення є ключовим фактором впливу на спектроскопічні, окисно-відновні та магнітні властивості металокластерів. У галузі координаційної хімії різновалентні металокомплекси надають можливість вивчення фундаментальних аспектів внутрішньомолекулярного переносу електрона. Такі сполуки залишаються предметом великої кількості досліджень, що охоплюють синтетичну хімію, фізико-хімічні (переважно спектроскопічні), теоретичні та обчислювальні методи [5,6]. Разом з тим, відомі методики отримання різновалентних комплексів парамагнітних металів не завжди є технологічними та/або мають незначний синтетичний контроль, можуть потребувати старанно розроблених лігандів, а їх результати часто за-

© О.Ю. Васильєва В.М. Кокозей, Б. Склтон, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Iminophenol as a ligand or cation in cobalt(II and II,III) complexes: synthetic approaches, spectral and structural studies

лежать від випадку (serendipitous synthesis) [7,8]. Розуміння факторів, що впливають на формування різновалентного ядра, та розробка синтетичних протоколів, придатних для одержання передбачуваних результатів, є важливим кроком до нових магнітних матеріалів та молекулярних магнетиків.

В даній роботі наведено методики синтезу, результати спектроскопічних досліджень та рентгеноструктурного аналізу нових комплексів кобальту $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II) з імінофенолом HL – продуктом конденсації *o*-ваніліну та метиламіну.

Експериментальна частина

o-Ванілін (2-гідрокси-3-метоксибензальдегід, Aldrich), порошок Co (розмір часток <0,05 мм), реагенти та розчинники марки «ч.д.а.» використовували для синтезу комплексів без попередньої очистки. Вміст кобальту в одержаних сполуках визначали атомно-абсорбційним методом; вміст вуглецю, азоту і водню визначали на аналізаторі Perkin Elmer 2400 CHNS. ІЧ спектри записували в інтервалі 4000–400 cm^{-1} в таблетках з KBr на спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II (Perkin Elmer). Запис UV/Vis спектрів проводили за допомогою спектрофотометра UV-2600i (Shimadzu) в ацетонітрилі при кімнатній температурі та концентрації сполук 10^{-4} М.

Синтез $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I)

У плоскодонну колбу об'ємом 50 мл вносять 0,30 г (0,002 моль) *o*-ваніліну, 0,13 г (0,002 моль) $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, приливають 10 мл етанолу та перемішують на магнітній мішалці при температурі 30°C протягом 30 хв. До утвореного жовтого розчину невеликими порціями додають 0,23 г (0,001 моль) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, розчиненого в 5 мл етанолу, і продовжують нагрівати при перемішуванні при температурі 50–60°C близько 2 год. Одержаний синьо-зелений розчин фільтрують та залишають для повільного випаровування. Блакитно-зелені кристали комплексу осаджуються протягом доби. Вихід становить 0,21 г (58%). Знайдено, %: Co 11,10; C 40,55; N 5,73; H 5,26. Розраховано, %: Co 10,92; C 40,76; N 4,60; H 5,14.

Синтез $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II)

У плоскодонну колбу об'ємом 50 мл вносять 0,23 г (0,0015 моль) *o*-ваніліну, 0,10 г (0,0015 моль) $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ та приливають 10 мл етанолу. Розчин підігрівають до температури 30°C, перемішуючи на магнітній мішалці протягом 30 хв. До утвореного жовтого розчину невеликими порціями додають 0,12 г (0,0005 моль)

$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, розчиненого в 5 мл етанолу, і продовжують підігрівати при перемішуванні. Розчин поступово змінює своє забарвлення з жовтого на яскраво-зелене. Через 15 хв до розчину додають 0,03 г (0,0005 моль) порошку Co та 1 мл (0,001 моль) диметиламіноетанолу і продовжують перемішувати при нагріванні (50–60°C) протягом години до майже повного розчинення порошку металу. Під час гарячого фільтрування одержаного темно-коричневого розчину починають утворюватися дрібні чорні кристали комплексу. Основна маса продукту осаджується протягом декількох діб. Вихід становить 0,04 г (23%). Знайдено, %: Co 16,95; C 46,21; N 5,73; H 4,39. Розраховано, %: Co 16,85; C 46,37; N 6,01; H 4,61.

Рентгеноструктурні дослідження виконані на дифрактометрах Oxford Diffraction Xcalibur та Gemini на монокристалах сполук з використанням CuK_α ($\lambda=1,54178$ Å) випромінювання (графітовий монохроматор). Дифракційні масиви даних отримані при температурі 100(2) К із застосуванням кріосистем. Основні параметри та умови рентгеноструктурного експерименту для комплексів I та II наведені в табл. 1. Структури вирішено прямими методами з використанням комплексу програм SHELXL-2014 [9]. Ступінь окиснення іонів кобальту в сполуці II визначали, враховуючи міркування щодо заряду молекули та міжатомні відстані. Неводневі атоми уточнено в анізотропному наближенні. Атоми водню N–H та O–H комплексу I уточнено без обмежень. Позиції інших атомів водню розраховано геометрично та уточнено за моделлю «вершника» з $U_{\text{ізо}}=nU_{\text{екв}}$ неводневого атома ($n=1,5$ для молекули води та метильних груп; $n=1,2$ для всіх інших випадків). CCDC 1958594 (I) та 1959620 (II) містять додаткові кристалографічні дані, які надаються безкоштовно Кембриджським центром кристалографічних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Результати та їх обговорення

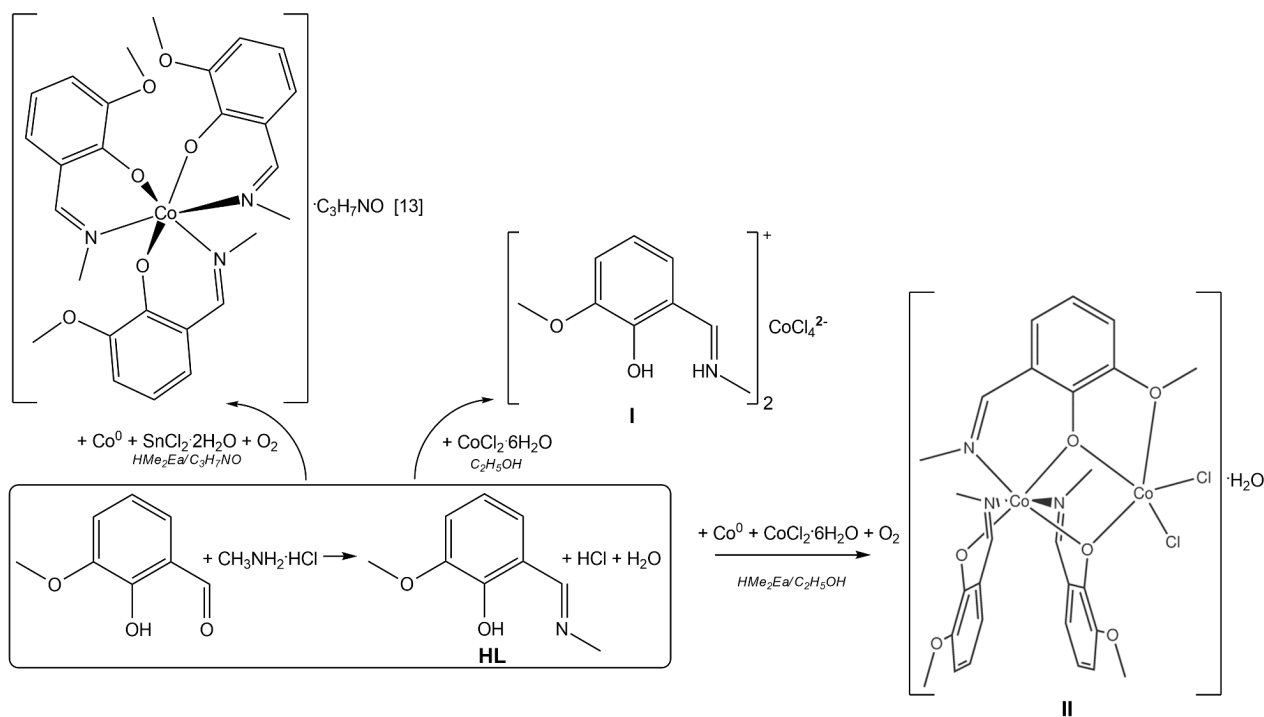
Синтез та спектральні дослідження

Відому методику синтезу імінофенолу HL [10] було оптимізовано та замість водного розчину аміну використано його гідрохлорид (рис. 1). Для отримання комплексів кобальту з HL виділення ліганду в чистому вигляді не проводили, а застосовували метод синтезу *in situ*. У випадку сполуки I це сприяло утворенню тетрахлоридкобальтату(II), що містив як катіон основу Шиффа у протонізованому стані. Спираючись на попередній успішний досвід одержання гетерометалічних комплексів $[\text{Co}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn [11], Zn [12], Cd [13]; $n=0,5; 1$) з лігандом HL

Таблиця 1

Основні кристалографічні характеристики та умови дифракційного експерименту для $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II)

Молекулярна формула	$[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$	$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Емпірична формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{CoN}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_3\text{O}_7$
Молекулярна маса	533,12	699,31
Сингонія	ромбічна	Моноклінна
Просторова група	Pbca	P2 ₁ /n
a (Å)	15,9734(4)	9,2404(4)
b (Å)	13,3129(2)	21,1456(9)
c (Å)	21,5530(5)	14,9214(6)
α (°)	90	90
β (°)	90	101,249(5)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	4583,29(17)	2859,5(2)
Z	8	4
$\rho_{\text{розра.}}$ (г/см ³)	1,545	1,624
μ (мм ⁻¹)	10,395	11,243
Розмір кристалу (мм ³)	0,35×0,035×0,03	0,278×0,146×0,016
$\theta_{\text{мін.}}$, $\theta_{\text{макс.}}$ (°)	4,102; 67,272	3,673; 67,30
Кількість рефлексів: знятих/незалежних/ R_{int}	45240/4095/0,0847	14139/5082/0,1061
Кількість уточнених параметрів	282	382
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0397	0,0759
wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0918	0,1831
G.O.F.	1,052	1,036
Макс./мін. залишкової електронної густини (eÅ ⁻³)	0,695/−0,278	1,402/−0,656

Рис. 1. Схеми утворення HL, $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I), $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II) і $\text{CoL}_3\cdot\text{ДМФА}$ [13]

при використанні солі одного металу та порошку іншого за вільного доступу кисню повітря, для синтезу комплексу **II** як джерело металу було використано порошок кобальту та його ж сіль. Для депротонування ліганду в систему вводили диметиламінометанол (HMe_2Ea), що також сприяло швидшому розчиненню порошку металу. Слід зазначити, що в результаті використання в цій схемі комбінації порошок кобальту+ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раніше нами було виділено ще один комплекс кобальту з лігандом **HL**, $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3 \cdot \text{DMFA}$ (DMFA – *N,N*-диметилформамід) [13], який можна вважати основним будівельним блоком для утворення молекул різновалентного комплексу **II** та гетерометалічних комплексів $[\text{Co}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{L}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $n=0,5; 1$) [11–13].

Характеристичні смуги поглинання в ІЧ спектрах комплексів **I**, **II** та основи Шиффа **HL** [13] наведено в табл. 2; на рис. 2 показано ІЧ спектри комплексів. Віднесення смуг у спектрах одержаних сполук проводили шляхом порівняння зі спектром «вільного» ліганду. Попри те, що енольну форму існування імінофенолу **HL** в кристалічному стані підтверджено рентгеноструктурним аналізом та теоретичними розрахунками [10], суттєвого поглинання на ділянці коливань фенольної **OH** групи ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) в ІЧ спектрі сполуки не спостерігається [13]. Решта смуг поглинання знаходяться в звичних діапазонах: валентні коливання $\nu(\text{C}=\text{N})$ ароматичного кільця в інтервалі $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ та $\nu(\text{C}-\text{N})$ метильних груп ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), скелетні коливання ароматичного ядра ($1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) та деформаційні позаплощинні коливання $\delta(\text{C}-\text{H})$ при 740 cm^{-1} . Характеристичний пік $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$ спостерігається при 1634 cm^{-1} . Найбільш інтенсивна уширена смуга при 1254 cm^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язків $\text{Ag}-\text{OH}$ та $\text{Ag}-\text{OCH}_3$. Як видно з табл. 2, досліджені комплекси мають подібне положення більшості характеристичних піків у спектрах, які відповідають таким в спектрі **HL**, а також де-

монструють появу нових коливань. Наявність смуг поглинання валентних коливань $\nu(\text{N}-\text{H})$ близько 3200 cm^{-1} в спектрі комплексу **I** свідчить про присутність **NH** групи в складі даної сполуки, поява якої можлива при протонуванні азометинового атому нітрогену основи Шиффа. На ділянці, близькій до діапазону валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$, з'являється інтенсивний пік при 1668 cm^{-1} , що вказує на зміну характеру зв'язків фрагменту $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ при протонуванні. Додаткова широка смуга в області валентних коливань $\nu(\text{O}-\text{H})$ в спектрі сполуки **II** вказують на наявність молекул води, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків.

Інтенсивне поглинання в UV/Vis спектрі вільного ліганду **HL** в ацетонітрилі з максимумом при 326 nm [11] обумовлене $\pi-\pi^*$ переходами азометинового хромофору, а слабша широка смуга близько 426 nm відповідає $\pi-\pi^*$ переходам ароматичного ядра [14]. В спектрах комплексів більш енергетична смуга зміщуються на 16 nm (**I**) і 61 nm (**II**) в червону ділянку спектру порівняно з вільним **HL** (рис. 3). Слабша широка смуга проявляється як плече близько 490 nm в спектрі різновалентного комплексу. Максимуми поглинання низькоінтенсивних смуг $d-d$ переходів іонів кобальту в діапазоні $550\text{--}700\text{ nm}$ є більш виразними в спектрі $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (**I**).

Рентгеноструктурні дослідження

Кристал сполуки **I**, що кристалізується в просторовій групі *Pbca* ромбічної сингонії, побудовано з органічних однозарядних катіонів H_2L^+ та тетрагалогенідних аніонів $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (рис. 4, а, табл. 3). Обидва кристалографічно незалежні катіони H_2L^+ мають близькі геометричні параметри, які є подібними до таких нейтральної основи Шиффа **HL** [10]. Їх утворення є результатом протонування імінового атому нітрогену ($\text{N161}, \text{N261}$) ліганду, що за нашими даними раніше не повідомлялось. Катіони відзначаються майже площинною будовою та наявністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків

Таблиця 2

Характеристичні смуги поглинання (cm^{-1}) в ІЧ спектрах комплексів $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (**I**), $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) та основи Шиффа **HL**

Сполука	$\nu(\text{O}-\text{H})$...	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Ag}-\text{OH}), \nu(\text{Ag}-\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	Посилання
I	–	3204, 3170, 3148	3056, 3014/2978, 2946, 2846	1668, 1610	1278, 1248	776	дана робота
II	3576, 3506	–	3060, 3014/2972, 2932, 2832, 2794	1630, 1602	1254, 1232	740	дана робота
HL	–	–	3080/2994, 2944, 2906, 2838, 2774	1634	1254	740	[13]

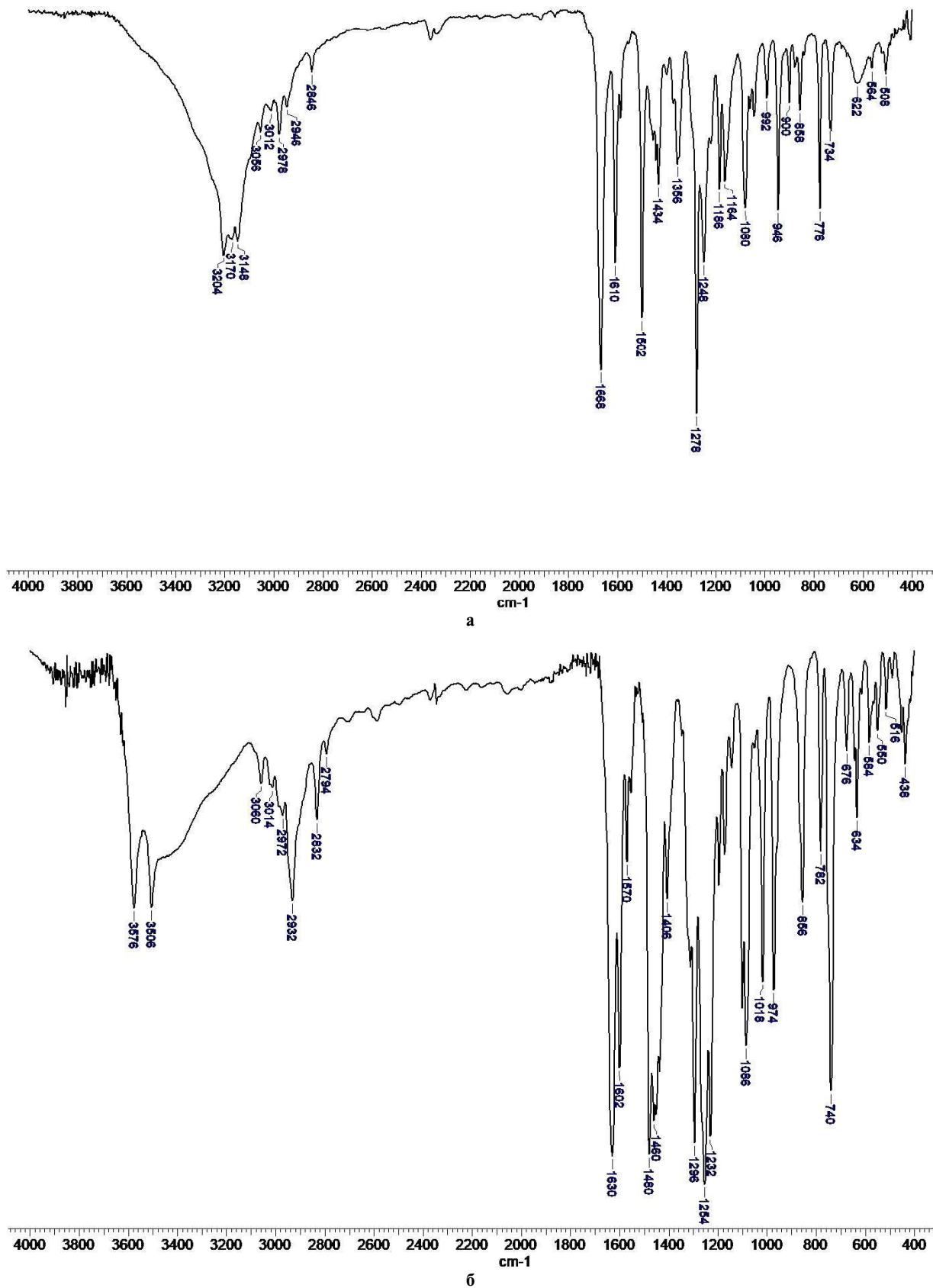


Рис. 2. ИЧ спектры а – $[H_2L]_2CoCl_4$ (I) та б – $[Co^I Co^{III} Cl_2 L_3] \cdot H_2O$ (II)

O/N–H...O (рис. 4,а, табл. 3). Координаційне оточення атома кобальту в аніоні – це помірно

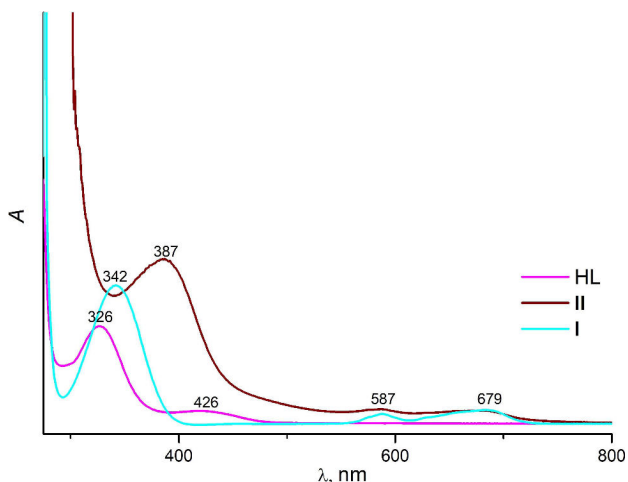


Рис. 3. UV/Vis спектри поглинання комплексів $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I), $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II) та імінофенолу HL [11] в ацетонітрилі при кімнатній температурі, концентрація 10^{-4} М

викривлений тетраедр з довжинами зв'язків Co–Cl в межах 2,2699(9)–2,2923(9) Å та величинами валентних кутів 105,85(3)–112,08(3)^o (табл. 3), які є типовими для цього аніону [15]. В кристалі колонки катіонів, поєднаних π–π стекингом (рис. 4,б), чергуються з дворядними колонками аніонів в напрямку осі *c* (рис. 4,в). Мінімальна відстань між атомами металу в колонці становить 8,174 Å, що робить існування можливих магнітних взаємодій між ними маловірогідним. Водневі зв'язки O/N–H...Cl між органічними та неорганічними складовими кристалу мають додатковий стабілізуючий ефект (рис. 4,в, табл. 4).

Комплекс II, що кристалізується в просторовій групі $P2_1/n$ моноклінної сингонії, утворений з нейтральних молекул $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{L}_3$ та некоординованих молекул води. Ліганди депротонуються шляхом втрати водню фенольної групи та формують викривлене октаедричне оточення атома кобальту(III) за рахунок трьох азотистих атомів N і трьох атомів O фенокси-груп (рис. 5а). Геометричні параметри фрагменту

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (Å) та величини валентних кутів (^o) для комплексів $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II)

Сполука I			
Co(1)–Cl(1)	2,2699(9)	Co(1)–Cl(2)	2,2895(9)
Co(1)–Cl(3)	2,2791(9)	Co(1)–Cl(4)	2,2923(9)
Cl(1)–Co(1)–Cl(3)	111,96(4)	Cl(1)–Co(1)–Cl(4)	109,02(3)
Cl(1)–Co(1)–Cl(2)	105,85(3)	Cl(3)–Co(1)–Cl(4)	107,77(3)
Cl(3)–Co(1)–Cl(2)	110,21(3)	Cl(2)–Co(1)–Cl(4)	112,08(3)
Сполука II			
Co(1)–O(21)	1,878(5)	Co(2)–O(11)	2,1016(18)
Co(1)–O(11)	1,909(5)	Co(2)–O(31)	2,1743(17)
Co(1)–N(16)	1,939(6)	Co(2)–Cl(1)	2,3429(8)
Co(1)–N(26)	1,944(6)	Co(2)–Cl(2)	2,3503(7)
Co(1)–O(31)	1,936(5)	Co(2)–O(12)	2,3699(18)
Co(1)–N(36)	1,958(5)		
O(21)–Co(1)–O(11)	173,7(2)	O(11)–Co(2)–O(31)	75,19(18)
O(21)–Co(1)–N(16)	92,2(2)	O(11)–Co(2)–Cl(1)	126,93(15)
O(11)–Co(1)–N(16)	93,1(2)	O(31)–Co(2)–Cl(1)	108,49(13)
O(21)–Co(1)–N(26)	91,9(2)	O(11)–Co(2)–Cl(2)	118,89(15)
O(11)–Co(1)–N(26)	91,6(2)	O(31)–Co(2)–Cl(2)	108,18(14)
N(16)–Co(1)–N(26)	88,6(3)	Cl(1)–Co(2)–Cl(2)	110,10(8)
O(21)–Co(1)–O(31)	94,0(2)	O(11)–Co(2)–O(12)	70,53(18)
O(11)–Co(1)–O(31)	80,81(19)	O(31)–Co(2)–O(12)	145,54(18)
N(16)–Co(1)–O(31)	173,5(2)	Cl(1)–Co(2)–O(12)	89,76(13)
N(26)–Co(1)–O(31)	89,4(2)	Cl(2)–Co(2)–O(12)	91,55(13)
O(21)–Co(1)–N(36)	85,2(2)		
O(11)–Co(1)–N(36)	91,2(2)		
N(16)–Co(1)–N(36)	93,3(2)		
N(26)–Co(1)–N(36)	176,5(3)		
O(31)–Co(1)–N(36)	89,0(2)		

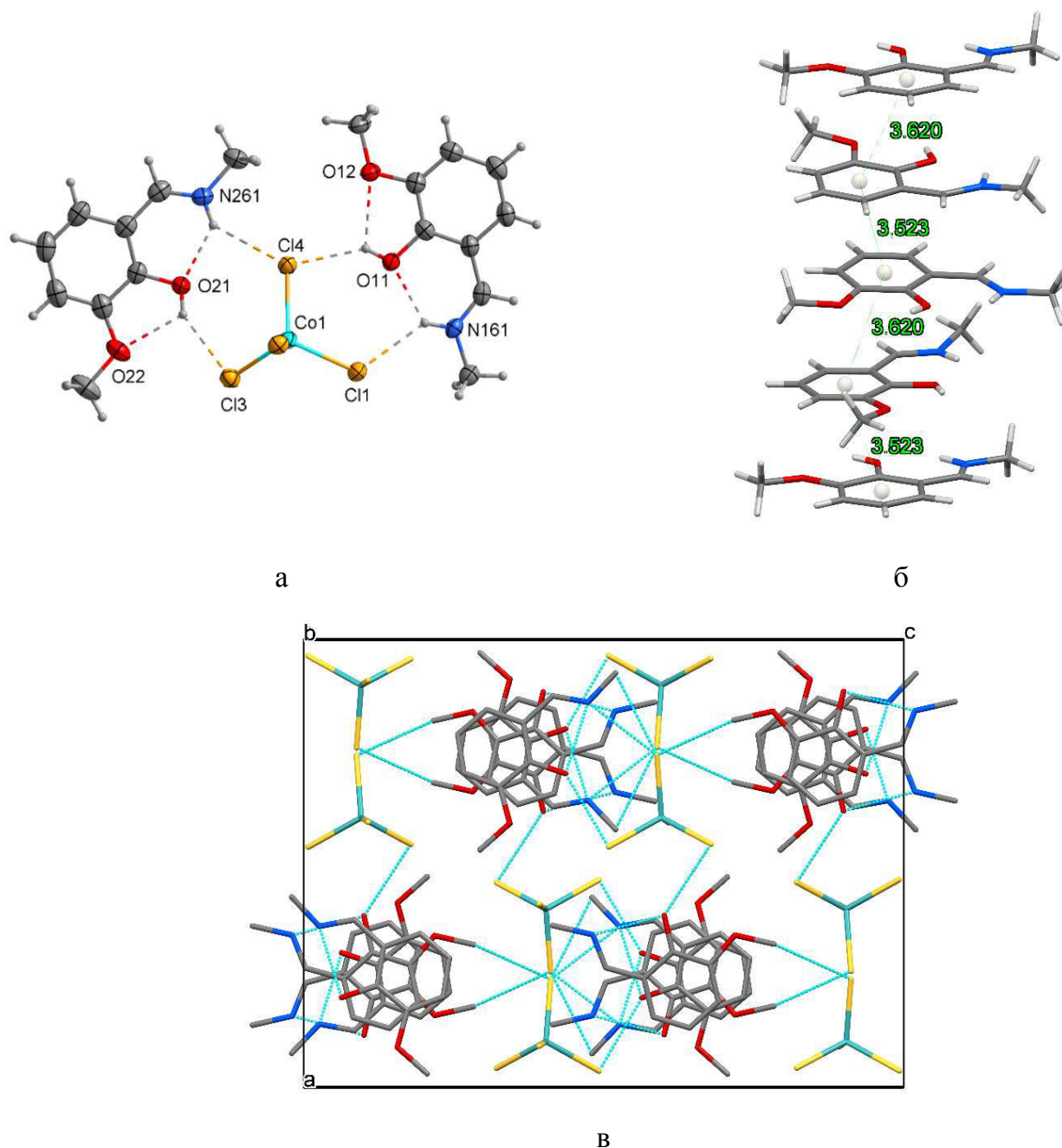


Рис. 4. а – Молекулярна будова, б – фрагмент колонки катіонів, поєднаних π - π стекингом та в – проекція елементарної комірки комплексу $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) на площину ac (атоми водню не наведено, водневі зв'язки позначено блакитними пунктирними лініями)

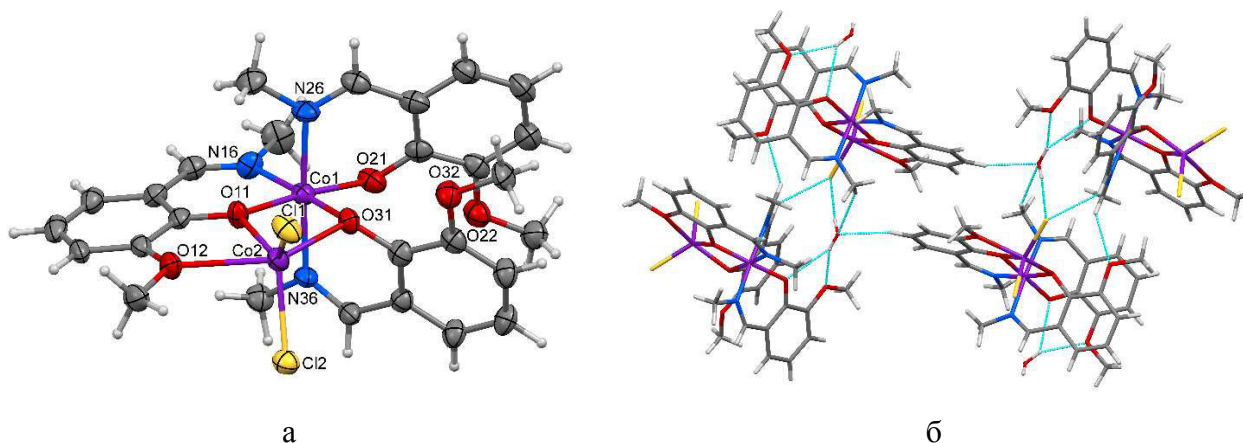
$\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$ є подібними до таких сполуки $\text{CoL}_3 \cdot \text{DMFA}$ [13]. У випадку останньої довжини зв'язків $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}/\text{N}$ змінюються в інтервалі 1,881(4)–1,936(5) Å, *cis*- та *trans*- кути при атомі кобальту дорівнюють 84,9(2)–94,1(2) $^\circ$ і 172,0(2)–176,7(2) $^\circ$, відповідно. Для комплексу II довжини зв'язків $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}/\text{N}$ знаходяться в межах 1,878(5)–1,958(5) Å, *cis*- та *trans*- кути при атомі кобальту становлять 84,9(2)–94,1(2) $^\circ$ і 173,5(2)–

176,5(3) $^\circ$, відповідно (табл. 3). Завдяки властивості ліганду проявляти місткову функцію до основного фрагменту $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$, приєднується атом кобальту(II) на відстані $\text{Co}^{\text{III}} \dots \text{Co}^{\text{II}}$ близько 3,058 Å. Викривлене п'яти-координаційне оточення атому кобальту(II) $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3\text{Cl}_2$ утворене двома містковими атомами кисню депротонованих фенокси-груп, атомом O12 метокси-групи та двома атомами хлору. Зв'язки $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ близькі за ве-

Таблиця 4

Параметри (Å, °) водневих зв'язків комплексів $[H_2L]_2CoCl_4$ (I) та $[Co^{II}Co^{III}Cl_2L_3] \cdot H_2O$ (II)

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Сполука I				
O(11)–H(11)...O(12)	0,77(4)	2,23(4)	2,674(3)	117(4)
N(161)–H(16N)...O(11)	0,84(3)	2,12(3)	2,667(3)	123(3)
O(21)–H(21)...O(22)	0,74(4)	2,28(3)	2,634(3)	111(3)
N(261)–H(26N)...O(21)	0,84(3)	2,04(3)	2,654(3)	129(3)
N(161)–H(16N)...Cl(1)	0,84(3)	2,43(3)	3,128(3)	140(3)
O(21)–H(21)...Cl(3)	0,74(4)	2,46(4)	3,129(3)	153(3)
O(11)–H(11)...Cl(4)	0,77(4)	2,41(4)	3,035(2)	139(4)
N(261)–H(26N)...Cl(4)	0,84(3)	2,65(3)	3,313(3)	137(3)
Сполука II				
O(1)–H(1AO)...O(21)	0,83(5)	2,47(8)	3,146(8)	139(10)
O(1)–H(1AO)...O(22)	0,83(5)	2,20(6)	2,966(8)	153(11)
O(1)–H(1BO)...Cl(1) ^a	0,83(5)	2,53(6)	3,351(7)	175(11)

^a – Примітка: Код симетрії: $x-1/2, 3/2-y, z-1/2$.Рис. 5. (а) – Молекулярна будова та (б) – фрагмент кристалічної будови $[Co^{II}Co^{III}Cl_2L_3] \cdot H_2O$ (II) (водневі зв'язки позначено блакитними пунктирними лініями)

личною до зв'язків Mn/Zn/Cd–O в гетерометалічних комплексах $[CoMCl_2L_3] \cdot nH_2O$ (M=[11], Zn [12], Cd [13]; n=0,5; 1) та знаходяться в межах 2,1016(8)–2,3699(18) Å (табл. 3). Два зв'язки $Co^{II}-O$ є близькими за довжиною, а третій, що утворюється між атомом O(12) метокси-групи ліганду та іоном металу, – суттєво подовжений та наближається до зв'язків $Co^{II}-Cl$; кути при атомі металу лежать в діапазоні 70,53(18)–145,54(18)° (табл. 3).

Взаємодія між молекулами $Co^{III}Co^{II}Cl_2L_3$ є слабкою, $\pi-\pi$ стекінг відсутній, найменша

відстань $Co \cdots Co$ між сусідніми молекулами становить 8,345 Å. В кристалі біядерні молекули пов'язані системою водневих зв'язків за участю некоординованих молекул води, атом кисню якої діє як донор для атомів хлору і кисню метокси-групи та депротонованої фенокси-групи (рис. 5,6, табл. 4). Контакти C–H...Cl в кристалі сполуки II з відстанями H...Cl 3,022 Å та вище є результатом ван дер Ваальсівської взаємодії.

Висновки

В даній роботі синтезовано і охарактеризовано спектроскопічними методами та рентгено-

структурним аналізом нові комплекси кобальту $[H_2L]_2CoCl_4$ (I) та $[Co^{II}Co^{III}Cl_2L_3] \cdot H_2O$ (II) з метокси-6-((метиліміно)метил)фенолом (HL, продукт конденсації о-ваніліну та метиламіну). Для синтезу комплексу I як джерело металу використано кобальт(II) хлорид, а для різновалентного комплексу II – одночасно порошок кобальту та його сіль. У випадку I застосування метиламін гідрохлориду сприяло утворенню тетрахлоридокобальтату(II), що містив як катіон основу Шиффа у протонізованому стані. За результатами рентгеноструктурних досліджень органічні однозарядні катіони H_2L^+ в комплексі I відзначаються майже площинною будовою та наявністю внутрішньомолекулярних водневих зв'язків O/N–H...O. В кристалі колонки катіонів, поєднаних π - π стекінгом, чергуються з двоярними колонками тетраедричних аніонів $[CoCl_4]^{2-}$ та додатково пов'язані розгалуженою системою водневих зв'язків O/N–H...Cl. Будова комплексу II – молекулярна. В нейтральній молекулі $Co^{II}Co^{III}Cl_2L_3$ основний фрагмент $Co^{III}L_3$ з атомом металу в октаедричному оточенні трьох депротонованих лігандів приєднує атом кобальту(II) на відстані $Co^{II} \dots Co^{III}$ близько 3,17 Å. Останній має дуже викривлене п'яти-координатне оточення $Co^{II}O_3Cl_2$. В кристалі біядерні молекули пов'язані системою водневих зв'язків за участю некоординованих молекул води. Одержані результати дозволяють запропонувати використання комбінації сіль металу+його порошок для цілеспрямованого синтезу різновалентних комплексів металів, здатних проявляти різні ступені окиснення. Сплановане протонування основи Шиффа може знайти застосування для одержання органічно-неорганічних металгалогенідів з функціоналізованими катіонами.

Подяка

Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України (проект 22БП037-13, грант для перспективного розвитку наукового напрямку «Математичні науки та природничі науки» у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A.J.L. Homo- and heterometallic polynuclear transition metal catalysts for alkane C–H bonds oxidative functionalization: recent advances / *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol.355. – P.3199-3222.
2. Felder P.S., Keller S., Gasser G. Polymetallic complexes for applications as photosensitisers in anticancer photodynamic therapy / *Adv. Therap.* – 2020. – Vol.3. – No. 1. – Art. No. 1900139.
3. Solomon E.I., Xie X., Dey A. Mixed valent sites in biological electron transfer / *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol.37. – No. 4. – P.623-638.
4. Mixed-valent diiron μ -carbyne, μ -hydride complexes: implications for nitrogenase / Arnett C.H., Bogacz I., Chatterjee R., Yano J., Oyala P.H., Agapie T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol.142. – No. 44. – P.18795-18813.
5. Launay J.P. Mixed-valent compounds and their properties – recent developments / *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – No. 4. – P.329-341.
6. Stabilization of intermediate spin states in mixed-valent diiron dichalcogenide complexes / Henthorn J.T., Cutsail G.E., Weyhermuller T., DeBeer S. // *Nat. Chem.* – 2022. – Vol.14. – No. 3. – P.328-333.
7. Salvadeo E., Dubois L., Latour J.M. Trinuclear copper complexes as biological mimics: ligand designs and reactivities / *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol.374. – P.345-375.
8. Single-Molecule-Magnet $Fe^{II}_4Fe^{III}_2$ and antiferromagnetic Fe^{III}_4 coordination clusters / Barman S.K., Cano J., Lloret F., Mukherjee R. // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol.58. – No. 12. – P.8086-8099.
9. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.
10. Keto forms of salicylaldehyde Schiff bases: structural and theoretical aspects / Chatziefthimiou S.D., Lazarou Y.G., Hadjoudis E., Dziembowska T., Mavridis I.M. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol.110. – P.23701-23709.
11. Homo- and heteronuclear cobalt(III)-based complexes with 2-methoxy-6-[(methylimino) methyl]phenol: structure and antioxidant properties / Kokozay V.N., Polunkin E.V., Vassilyeva O.Y., Kameneva T.M., Pilyavskiy V.S., Skelton B.W. // *Theor. Exp. Chem.* – 2022. – Vol.58. – No. 3. – P.213-219.
12. Heterometallic $Co^{III}Zn^{II}$ Schiff base catalyst for mild hydroxylation of C(sp³)–H bonds of unactivated alkanes: evidence for dual mechanism controlled by the promoter / Nesterova O.V., Kasyanova K.V., Buvaylo E.A., Vassilyeva O.Y., Skelton B.W., Nesterov D.S., Pombeiro A.J. // *Catalysts.* – 2019. – Vol.9. – Art. No. 209.
13. Stereospecific sp³ C–H oxidation with *m*-CPBA: a Co^{III} Schiff base complex as pre-catalyst vs. its $Co^{III}Cd^{II}$ heterometallic derivative / Nesterova O.V., Kasyanova K.V., Makhankova V.G., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Y., Skelton B.W., Nesterov D.S., Pombeiro A.J. // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2018. – Vol.560. – P.171-184.
14. Spectroscopy and electrochemistry of cobalt(III) Schiff base complexes / Bottcher A., Takeuchi T., Hardcastle K.I., Meade T.J., Gray H.B., Cwikel D., Kapon M., Dori Z. // *Inorg. Chem.* – 1997. – Vol.36. – P.2498-2504.

15. Long magnetic relaxation time of tetracoordinate Co^{2+} in imidazo[1,5-a]pyridinium-based $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ hybrid salt and $[\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3)\text{Cl}_3]$ molecular complex / Vassilyeva O.Y., Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Skelton B.W., Rajnak C., Titis J., Boca R. // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol.48. – No. 30. – P.11278-11284.

Надійшла до редакції 26.01.2023

IMINOPHENOL AS A LIGAND OR CATION IN COBALT(II AND II,III) COMPLEXES: SYNTHETIC APPROACHES, SPECTRAL AND STRUCTURAL STUDIES

O.Yu. Vassilyeva ^{a,*}, V.N. Kokozay ^a, B.W. Skelton ^b

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b University of Western Australia, Perth, Australia

* e-mail: vassilyeva@univ.kiev.ua

New complexes $[\text{H}_2\text{L}]_2\text{CoCl}_4$ (I) and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II), where HL is a condensation product of o-vanillin and methylamine, were synthesized and characterized by IR, UV/Vis spectroscopies, and X-ray structural analysis. For the synthesis of I, cobalt (II) chloride was used as a metal source, while for II, cobalt powder and its salt were used simultaneously. In the preparation of I, the use of methylamine hydrochloride contributed to the formation of tetrachlorocobaltate(II) with the protonated Schiff base H_2L^+ as a cation. The monovalent cations are almost planar and show the presence of intramolecular O/N–H...O hydrogen bonds. In the crystal, columns of cations connected by π - π stacking alternate with double-row columns of tetrahedral $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anions and are additionally joined by a branched system of O/N–H...Cl hydrogen bonds. Crystal II is built of neutral molecules $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{L}_3$ and uncoordinated water molecules. In the molecule, the main $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_3$ fragment with a metal atom in the octahedral environment of three deprotonated ligands attaches a cobalt(II) atom at the $\text{Co}^{\text{II}}\cdots\text{Co}^{\text{III}}$ distance of 3.17 Å. The cobalt(II) atom has a highly distorted five-coordinate $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3\text{Cl}_2$ environment formed by two bridging oxygen atoms of deprotonated phenoxy groups, the O atom of the methoxy group of the ligands, and two chlorine atoms. The obtained results allow us to propose the use of the metal salt+its powder combination for the purposeful synthesis of mixed-valent complexes of metals capable of exhibiting various oxidation states. Deliberate protonation of the Schiff base can be used to prepare organic-inorganic metal halide hybrids with functionalized cations.

Keywords: Schiff base; metal powder; cobalt(II,III); mixed-valent complex; tetrachlorocobaltate (II); hydrogen bond; X-ray structural study.

REFERENCES

- Nesterov DS, Nesterova OV, Pombeiro AJL. Homo- and heterometallic polynuclear transition metal catalysts for alkane C–H bonds oxidative functionalization: recent advances. *Coord Chem Rev.* 2018; 355: 3199-3222. doi: 10.1016/j.ccr.2017.08.009.
- Felder PS, Keller S, Gasser G. Polymetallic complexes for applications as photosensitizers in anticancer photodynamic therapy. *Adv Therap.* 2020; 3: 1900139. doi: 10.1002/adtp.201900139.
- Solomon EI, Xie X, Dey A. Mixed valent sites in biological electron transfer. *Chem Soc Rev.* 2008; 37: 623-638. doi: 10.1039/B714577M.
- Arnett CH, Bogacz I, Chatterjee R, Yano J, Oyala PH, Agapie T. Mixed-valent diiron μ -carbyne, μ -hydride complexes: implications for nitrogenase. *J Am Chem Soc.* 2020; 142: 18795-18813. doi: 10.1021/jacs.0c05920.
- Launay JP. Mixed-valent compounds and their properties – recent developments. *Eur J Inorg Chem.* 2020; 2020: 329-341. doi: 10.1002/ejic.201901180.
- Henthorn JT, Cutsail GE, Weyhermuller T, DeBeer S. Stabilization of intermediate spin states in mixed-valent diiron dichalcogenide complexes. *Nat Chem.* 2022; 14: 328-333. doi: 10.1038/s41557-021-00853-5.
- Salvadeo E, Dubois L, Latour JM. Trinuclear copper complexes as biological mimics: ligand designs and reactivities. *Coord Chem Rev.* 2018; 374: 345-375. doi: 10.1016/j.ccr.2018.07.005.
- Barman SK, Cano J, Lloret F, Mukherjee R. Single-molecule-magnet $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2$ and antiferromagnetic Fe^{III}_4 coordination clusters. *Inorg Chem.* 2019; 58: 8086-8099. doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b00828.
- Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst C.* 2015; 71: 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
- Chatziefthimiou SD, Lazarou YG, Hadjoudis E, Dziembowska T, Mavridis IM. Keto forms of salicylaldehyde Schiff bases: structural and theoretical aspects. *J Phys Chem B.* 2006; 110: 23701-23709. doi: 10.1021/jp064110p.
- Kokozay VN, Polunkin EV, Vassilyeva OY, Kameneva TM, Pilyavskiy VS, Skelton BW. Homo- and heteronuclear cobalt(III)-based complexes with 2-methoxy-6-[(methylimino) methyl]phenol: structure and antioxidant properties. *Theor Exp Chem.* 2022; 58: 213-219. doi: 10.1007/s11237-022-09738-1.
- Nesterova OV, Kasyanova KV, Buvaylo EA, Vassilyeva OY, Skelton BW, Nesterov DS, et al. Heterometallic $\text{Co}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}$ Schiff base catalyst for mild hydroxylation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ bonds of unactivated alkanes: evidence for dual mechanism controlled by the promoter. *Catalysts.* 2019; 9: 209. doi: 10.3390/catal9030209.
- Nesterova OV, Kasyanova KV, Makhankova VG, Kokozay VN, Vassilyeva OY, Skelton BW, et al. Stereospecific $\text{sp}^3\text{C--H}$ oxidation with m-CPBA: a Co^{III} Schiff base complex as pre-catalyst vs. its $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cd}^{\text{II}}$ heterometallic derivative. *Appl Catal A Gen.* 2018; 560: 171-184. doi: 10.1016/j.apcata.2018.05.004.
- Bottcher A, Takeuchi T, Hardcastle KI, Meade TJ, Gray HB, Cwikel D, et al. Spectroscopy and electrochemistry of cobalt(III) Schiff base complexes. *Inorg Chem.* 1997; 36: 2498-2504. doi: 10.1021/ic961146v.
- Vassilyeva OY, Buvaylo EA, Kokozay VN, Skelton BW, Rajnak C, Titis J, et al. Long magnetic relaxation time of tetracoordinate Co^{2+} in imidazo[1,5-a]pyridinium-based $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ hybrid salt and $[\text{Co}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3)\text{Cl}_3]$ molecular complex. *Dalton Trans.* 2019; 48: 11278-11284. doi: 10.1039/C9DT0B.