

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С ЦИАНОМЕТИЛЕНОВЫМ ЛИГАНДОМ И N,N'-ЭТИЛЕНБИС(3-МЕТИЛСАЛИЦИЛИДЕНИМИНОМ)

© 2022 г. М. В. Новожилова<sup>a</sup>, Д. В. Спиридонова<sup>b</sup>, М. П. Карушев<sup>a</sup>, А. М. Тимонов<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 15 октября 2021 г.

После доработки 3 ноября 2021 г.

Принято к печати 4 ноября 2021 г.

Получен новый комплекс  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  и изучена его кристаллическая структура с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Цианометиленовый лиганд связан с металлоцентром связью Co–C. В кристаллическом состоянии образуется металлоорганическая полимерная структура, в которой атомы металла связаны между собой цианометиленовыми мостиками.

**Ключевые слова:** основания Шиффа саленового типа, комплексы кобальта(III), электронодонорные заместители, комплексы кобальта со связью металл–углерод, металлоорганический полимер

DOI: 10.31857/S0044460X22020160

Основания Шиффа и их комплексы с кобальтом имеют потенциальные приложения вследствие способности связывать молекулярный кислород. Это направление включает применение комплексов  $[\text{Co}(\text{Schiff})]$  в качестве катализаторов окисления ненасыщенных органических соединений [1, 2]. Комплексные соединения кобальта с тетрадентатными  $\text{N}_2\text{O}_2$ -основаниями Шиффа активно исследуются как переносчики молекулярного кислорода и модели витамина  $\text{B}_{12}$ . В основном усилия исследователей направлены на синтез и изучение комплексов кобальта(II) [3–5], тогда как структура и свойства саленовых комплексов кобальта(III) изучены в значительно меньшей степени [6].

Нами проведен синтез и выполнен рентгеноструктурный анализ нового комплекса кобальта(III), в котором атом кобальта образует связь Co–C с цианометиленовым фрагментом и координируется с четырехдентатным метилзамещенным основанием Шиффа – N,N'-этиленбис(2-

гидрокси-3-метилбензилиденимином)(3- $\text{CH}_3$ -SalenH<sub>2</sub>). Комплекс  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  был получен при выдерживании в ацетонитриле в присутствии молекулярного кислорода  $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})]$ , синтезированного взаимодействием соли  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с эквивалентным количеством N,N'-этиленбис(2-гидрокси-3-метилбензилиденимина) в этаноле. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  установлена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Пригодные для исследования монокристаллы комплекса выделены при выдержке насыщенного ацетонитрильного раствора  $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})]$  на воздухе при комнатной температуре. Координация молекулярного кислорода к металлическому центру по аксиальной оси в незамещенном комплексе  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$  приводит к образованию комплекса  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]$  [6]. В нашем случае взаимодействие исходного комплекса с молекулярным кислородом сопрово-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

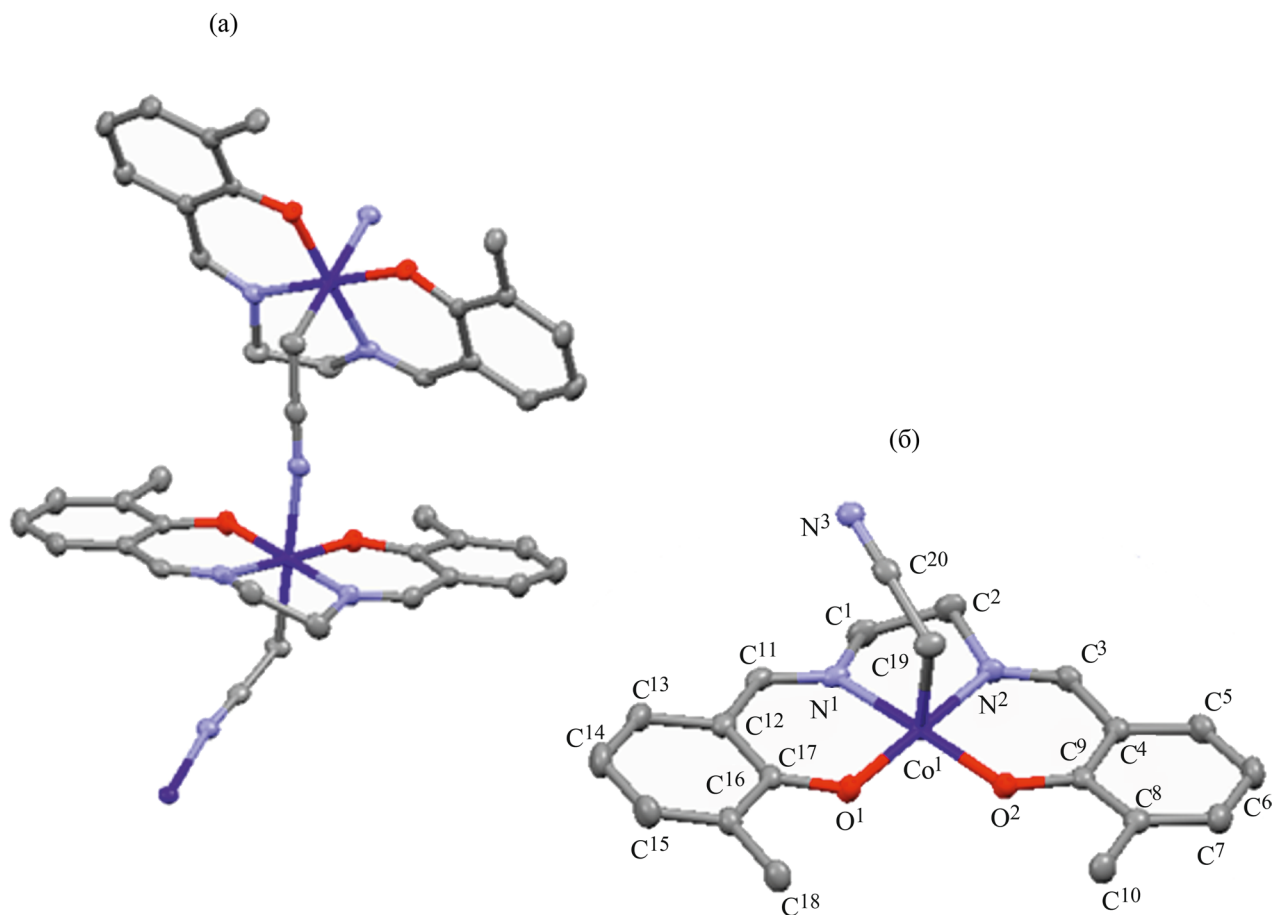
Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{CoN}_4\text{O}_2$
$M$	434.37
Температура, К	100.0(5)
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/n$
$a$ , Å	7.1468(2)
$b$ , Å	10.921(3)
$c$ , Å	25.6882(6)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	90.497(2)
$\gamma$ , град	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	2004.91(9)
$Z$	4
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.439
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.922
$F(000)$	904.0
Размер кристалла, мм	$0.1 \times 0.04 \times 0.02$
Излучение, Å	$\text{CuK}_\alpha$ (1.54184)
Интервалы углов, град	6.882–134.918
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 12, -30 \leq l \leq 25$
Всего отражений	13515
Независимых отражений	3614
	$R_{\text{int}} 0.0473, R_{\text{sigma}} 0.0411$
GOOF по $F^2$	1.055
Факторы $R [I \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 0.0453, wR_2 0.0922$
Факторы $R$ (все отражения)	$R_1 0.0261, wR_2 0.662$
Остаточная электронная плотность max/min, e/Å <sup>3</sup>	0.52/–0.45

ждается изменением цвета раствора от красновато-кирпичного до коричневого. Выход соединения  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  через несколько часов достигает 70%.

В кристаллическом состоянии происходит образование полимера поли- $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 1а). Отдельные фрагменты полимера связаны между собой цианометиленовыми мостиками, характеризующимися длинами связей  $\text{Co}^1\text{-C}^{14}$  1.976(2) и  $\text{Co}^1\text{-N}^3$  2.029(2) Å. В аналогичной структуре на основе незамещенного основания Шиффа длины соответствующих связей 1.99(2) и 2.09(2) Å [7]. Полимерное комплексное соединение нерастворимо в ацетонитриле, что не позволило зарегистрировать спектры ЯМР

и электронные спектры поглощения полученного вещества.

В структуре повторяющегося фрагмента полученного полимерного комплекса (рис. 1б) атом  $\text{Co}$  координирует два фенолятных атома кислорода и два иминных атома азота с формированием искаженной плоской квадратной геометрии. Степень искажения можно оценить по значениям торсионных  $[\text{Co}^1\text{O}^1\text{C}^{17}\text{C}^{12}$  8.3(3)° и  $\text{Co}^1\text{N}^2\text{C}^3\text{C}^4$  5.0(3)°] и валентных углов  $[\text{O}^1\text{Co}^1\text{N}^2$  179.75(7)° и  $\text{N}^1\text{Co}^1\text{O}^2$  178.65(7)°]. Длины связей  $\text{Co-N}$  в комплексах  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  [7] практически одинаковы (~1.89 Å), длины связей  $\text{Co-O}$  также практически одинаковы (1.90 Å).



**Рис. 1.** Фрагмент полимерного комплекса поли- $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]$  (а) и молекулярная структура мономерного фрагмента (б). Молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  не показаны.

Таким образом, в установленной нами кристаллической структуре комплекса  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  образуется металлоорганический полимер, в котором атомы металла связаны между собой цианометиленовыми мостиками.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсора  $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})]$  проводили в инертной атмосфере при постепенном добавлении к насыщенному этанольному раствору соли  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%) стехиометрического количества горячего насыщенного раствора  $\text{N,N}'$ -этиленбис(2-гидрокси-3-метилбензилиденимина) (Aldrich, 98%) в этаноле при постоянном перемешивании [8]. Полученную смесь кипятили 30 мин до уменьшения общего объема в 2 раза. Образующиеся при охлаждении смеси до

комнатной температуры кирпично-красные кристаллы отфильтровывали, промывали холодным этанолом и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 50%. Найдено, %: С 60.55; Н 5.23; N 7.20.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{CoO}_2$ . Вычислено, %: С 61.20; Н 5.10; N 7.93.

Элементный анализ проводили на установке Hewlett Packard 185B CHN Analyzer (США). Рентгеноструктурный анализ проводили при 100 К на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy, оснащенном CCD детектором HyPix-6000HE, излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda$  1.54184 Å). Структура решена с помощью программного комплекса ShelXT [9] и уточнена с помощью комплекса ShelXL [10], включенных в интерфейс OLEX2 [11]. Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC 2113189).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новожилова Мария Викторовна, ORCID:  
<https://orcid.0000-0001-8633-4463>

Спиридонова Дарья Валерьевна, ORCID:  
<https://orcid.0000-0003-2823-0986>

Карушев Михаил Павлович, ORCID: <https://orcid.0000-0001-6000-2962>

Тимонов Александр Михайлович, ORCID:  
<https://orcid.0000-0002-8160-672X>

## БЛАГОДАРНОСТЬ

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

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента РФ № СП-3405.2021.1, М.В. Новожилова)

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zoubi W.A., Ko Y.G. // *Appl. Organometal. Chem.* 2016. P. 1. doi 10.1002/aoc.3574
2. Rezazadeh B., Pourali A.R., Banaei A.R. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. Vol. 47. P. 424. doi 10.1134/S107032842106004X
3. Chiong M.R., Paraan F.N.C. // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 23254. doi 10.1039/c9ra01990a
4. Servedio L.T., Lawton J.S., Zawodzinski T.A. // *J. Appl. Electrochem.* 2020. P. 1. doi 10.1007/s10800-020-01459-4
5. Chen H., Sun Z., Liu X., Han A., Du P. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2015. Vol. 119. P. 8998. doi 10.1021/jp511584z
6. Møller M. S., Kongsted J., McKenzie C.J. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 4819. doi 10.1039/d1dt00563d
7. Cesari M., Neri C., Perego G., Perotti E., Zazzetta A. // *Chem. Commun.* 1970. P. 276. doi 10.1039/C29700000276
8. Sayre R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 6689. doi 10.1021/ja01629a112
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
10. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
11. 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 Crystal Structure of Cobalt(III) Complex with Cyanomethylene Ligand and *N,N'*-Ethylenebis(3-methylsalicylidene iminate)

M. V. Novozhilova<sup>a</sup>, D. V. Spiridonova<sup>b</sup>, M. P. Karushev<sup>a</sup>, and A. M. Timonov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

<sup>b</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Received October 15, 2021; revised November 3, 2021; accepted November 4, 2021

The novel complex  $[\text{Co}^{\text{III}}(3\text{-CH}_3\text{Salen})(\text{CH}_2\text{CN})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  was synthesized and its crystal structure was determined by the single crystal X-ray diffraction data. It was found that the cyanomethylene ligand is bound to the metal center due to the formation of a Co–C bond. In the crystalline state, a metal-organic polymeric structure is formed, in which the metal atoms are linked together by cyanomethylene bridges.

**Keywords:**  $\text{N}_2\text{O}_2$  type Schiff bases, cobalt(III) complexes, electron donor substituents, Co complexes, containing metal-carbon bond, metal-organic polymers