

УДК 547.836.3 + 547.78 + 541.138

Ю. А. Сотникова^{1*}, Е. В. Луковская¹, А. А. Бобылева¹, С. Д. Токарев¹, Ю. В. Федоров², А. В. Долганов², А. В. Анисимов¹¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3² Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия 119991, Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, д. 28

* e-mail: glazik.chudo@gmail.com

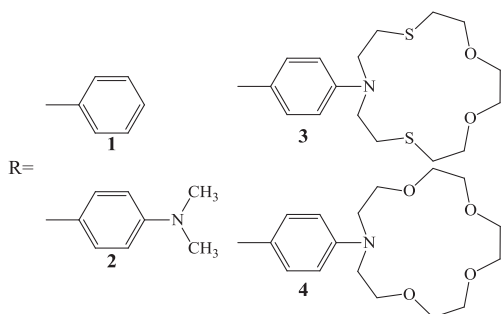
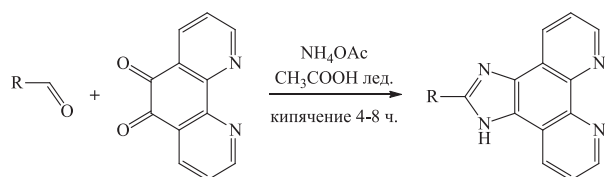
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ПЕРХЛОРАТОМ МЕДИ (II)

Изучено комплексобразование производных имидазофенантролина с перхлоратом Cu (II) с помощью методов спектрофотометрии и электрохимии. Впервые обнаружен перенос электрона в образующихся комплексах, что приводит к самопроизвольному восстановлению катионов меди (II) до меди (I).

Ключевые слова: производные имидазофенантролина; комплексобразование с Cu(II); спектрофотометрия; электрохимия.

Органические соединения, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, рассматриваются как важнейшие элементы в оптоэлектронных и фотонных устройствах [1]. В настоящее время нелинейно-оптические материалы находят применение в физике, химии, медицине. Органические хромофоры для получения нелинейно-оптических материалов, должны демонстрировать гиперполяризуемость, термическую и химическую стабильность, прозрачность. Как показали недавние исследования, ряд производных имидазофенантролинов проявил достаточно хороший уровень нелинейно-оптических характеристик [2].

Производные имидазофенантролина **1-4** были синтезированы по общей методике, включающей кипячение в ледяной уксусной кислоте в течение 4-8 часов соответствующих альдегидов с 1,10-фенантролин-5,6-дионом.



Соединение **1** имеет два координационных центра: атом азота имидазола и атомы азота фенантролина, способные координировать ионы различных металлов и протоны.

Введение краун-эфира в состав фенантролиновых производных **3** и **4** приводит к появлению дополнительного места связывания.

В качестве катиона была выбрана медь (II). Одной из особенностей комплексов меди (II) является возможность их самопроизвольного темного или фотоиндуцированного восстановления до комплексов меди (I), что часто используется при моделировании поведения медьсодержащих протеинов.

Добавление даже небольших количеств перхлората меди (II) к раствору лиганда **1** вызывает сильные изменения в спектре поглощения, что свидетельствует о высоких константах образующихся комплексов (рис. 1).

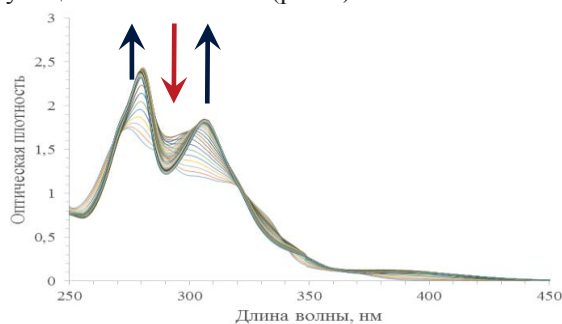


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората меди (II) (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале 0 – 0.000073 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К

Максимум спектра поглощения батохромно сдвигается на 5 нм, а на месте плеча в районе 300-310 нм образуется пик с максимумом при 307 нм, а также два новых плеча – одно при 350 нм и второе широкое в области 370-430 нм. Из литературы известно, что фенантролиновый фрагмент образует с катионом меди (II) устойчивые комплексы состава 3:1 [3] и 2:1 [4].

Кривая титрования, построенная на длине волны максимума спектра поглощения исходного лиганда (275 нм), соответствует образованию комплекса состава 3:1, такой же результат получается при

использовании метода Жоба для определения состава комплексов. При исследовании смесей раствора лиганда с перхлоратом меди (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 методом МАЛДИ удаётся зарегистрировать комплексы составов 2:1 (m/z : 656 [M]⁺) и 1:1 (m/z : 360 [M]⁺).

На ЦВА лиганда **1** в анодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале 1,5 В, соответствующая окислению имидазольного фрагмента. Необратимость волны связана с образованием лабильного катион-радикала, который быстро депротонируется с образованием радикала, который вступает в быструю химическую реакцию. В катодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале -1,43 В, соответствующая восстановлению фенантролинового фрагмента. При добавлении перхлората меди в соотношении 1:1, на ЦВА наблюдаются следующие изменения: появляется новая квазиобратимая волна при потенциале 0,9/0,67, а потенциал волны окисления имидазола смещается на 150 мВ (потенциал 1,4 В). При потенциале 0,9 В, вероятно, происходит металлоцентрированное окисление комплекса меди (Cu^{II/III}) с фенантролиновым лигандом. Значение тока окисления комплекса становится в два раза меньше, чем значение в исходном лиганде. Катодное смещение потенциала окисления имидазольного фрагмента свидетельствует о координации иона Cu^{II} по фенантролиновому фрагменту. В катодной области потенциалов от 0 до -1 В появляются две волны, соответствующие последовательному восстановлению Cu^{III/I} и Cu^{I/0}. В случае лиганда **3** мы обнаружили, что при добавлении к его ацетонитрильному раствору перхлората меди (II) образуется комплекс, спектр поглощения которого изменяется во времени.

Добавление трёх и более эквивалентов Cu(ClO₄)₂ к раствору лиганда **3** приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом при 832 нм, которую нельзя отнести к d-d переходу в Cu(II) из-за ее слишком высокой интенсивности. Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), по-видимому, здесь реализуется перенос заряда от атома азота фенилазидитиакраун-эфира на катион Cu (II), координированный по фенантролину, с образованием Cu (I). При изучении кинетической стабильности полученных комплексов оказалось, что полоса при 832 нм исчезает примерно за 30 минут при 20°C, что мы связали с процессом самопроизвольного внутримолекулярного восстановления, координированного по фенантролину катиона Cu (II).

Так же, как и в случае лиганда **3**, добавление трёх и более эквивалентов Cu(ClO₄)₂ к раствору лигандов **2**, **4** сопровождается появлением нестабильной во времени полосы поглощения с максимумом при 770-790 нм. Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), а понижение ее интенсивности со временем связали с накоплением комплекса меди (I),

образующегося в результате внутримолекулярного восстановления меди (II) до меди (I). Одновременно с понижением интенсивности полосы 760-790 нм наблюдается рост интенсивности полосы с максимумом 465-480 нм, которую мы отнесли к переходу с переносом заряда медь (I)-лиганд (MLCT).

В ряде статей [5, 6] предполагается, что большой размер лигандов вынуждает образующийся медный комплекс принимать тетраэдрическую геометрию во избежание стерического отталкивания, а поскольку тетраэдрическое окружение предпочтительнее для меди (I), чем для меди (II), это вызывает положительный сдвиг потенциала восстановления. Таким образом, процесс восстановления определяется не только наличием в структуре лиганда донорных атомов, но и геометрией образующегося комплекса.

На цикловольтамперограмме **2** в анодной области наблюдаются две одноэлектронные волны: первая при потенциале 0,81 В, соответствующая обратимому окислению диметиламинового заместителя, вторая волна при потенциале 1 В соответствует окислению имидазольного фрагмента. В катодной области при потенциале -1,63В происходит восстановление фенантролинового фрагмента.

При добавлении перхлората меди на ЦВА наблюдаются следующие изменения: в анодной области на кривой, полученной сразу после добавления соли, образуется квазиобратимая волна при потенциале 0,99 В, соответствующая редокс-процессу Cu^{II/III} для комплекса, где медь координируется по фенантролиновому фрагменту. Волны окисления, соответствующие окислению диметиламинового заместителя и имидазольного фрагмента, смещаются в анодную область. При стоянии раствора в течение 5 минут с последующей записью ЦВА, картина в анодной области меняется. Так, происходит уменьшение тока при потенциале окисления комплекса меди с фенантролином и образуется новая волна при потенциале 0,88 В, соответствующая окислению комплекса Cu^I с фенантролиновым лигандом. Т.е. происходит внутримолекулярное восстановление изначального комплекса Cu^{II} до комплекса Cu^I. Восстановителем выступает диметиламино-группа, что подтверждается уменьшением тока при потенциале её окисления. В катодной области наблюдается пик при потенциале -0,55 В, соответствующий восстановлению Cu^{I/0} в фенантролиновом комплексе. При продувании кислородом раствора комплекса, на ЦВА в катодной области наблюдается увеличение тока при потенциале -0,55 В. С увеличением количества кислорода происходит увеличение тока в пике и незначительное его смещение в катодную область. Таким образом, на основании этих данных можно предположить протекание электрокаталитического процесса восстановления кислорода до воды в присутствии комплекса фенантролина с Cu^I состава CuL в

качестве катализатора, так как Cu^{II} не является катализатором процессов данного типа.

В случае лиганда **3** в анодной области наблюдаются две необратимые волны окисления – первая, при потенциале 1 В, соответствует окислению атома азота краун-эфира, а необратимость процесса связана с быстрой химической стадией атаки атома серы по катион-радикальному центру. Вторая волна при потенциале 1,4 В соответствует окислению имидазольного фрагмента.

При добавлении перхлората меди (II) в анодной области сразу же наблюдается образование комплекса Cu^{I} с фенантролином – образуется новая квазиобратимая волна при потенциале 0,6/0,3,

соответствующая окислению $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ в комплексе 3_2Cu . В катодной области, также, как и в случае с **2**, появляется пик при потенциале -0,55 В, что также свидетельствует об образовании комплекса Cu^{I} . Следует заметить, что в случае комплекса **3** ток при данном потенциале заметно больше, чем в случае **2**. Это указывает на то, что в случае **3** образуется большее количество Cu^{I} .

Таким образом, данные, полученные различными методами, свидетельствуют о том, что в медных комплексах лигандов **1-4** происходит внутримолекулярное восстановление меди (II) до меди (I).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-00785 и № 15-03-03045.

Сотникова Юлия Андреевна н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Луковская Елена Владимировна к.х.н., с.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Бобылева Алла Александровна к.х.н., в.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Токарев Сергей Дмитриевич аспирант 1 г.о. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Федоров Юрий Викторович д.х.н., в.н.с. лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва

Долганов Александр Викторович к.х.н., с.н.с. лаборатории алифатических борорганических соединений Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва

Анисимов Александр Владимирович профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, Москва

Литература

1. Zyss, D.S. 1987. Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Orlando: Academic Press.
2. a) Moylan C.R., Miller R.D., Twieg R.J., Betterton K.M., Lee V.Y., Matray T.J., et al., Chem Mater 1993;5:1499; b) Batista R.M.F., Costa SPG, Belsley, M., Raposo M. Tetrahedron 2007;63: 9842.
3. Chen Y., Fan B., Lu N., Li R. Aluminium metal-organic framework as a new host for preparation of encapsulated metal complex catalysts // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 64. – P. 91-95.
4. Molphy Z., Prisecaru A., Slator C., Barron N., McCann M., Colleran J., Chandran D., Gathergood N., Kellett A. Copper phenanthrene oxidative chemical nucleases // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53. – № 10. – P. 5392-5404.
5. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. Autoreduction of copper(II) complexes of 6,6'-dialkyl-2,2'-bipyridine and characterization of their copper(I) complexes // Inorganica Chimica Acta. – 1984. – Vol. 84. – № 1. – P. 79-84.
6. Turnbull M., Pon G., Willett R. Autoreduction of copper (II) by a non-chelating amine ligand: Synthesis and X-Ray structure of tris(2,3-dimethylpyrazine)dicopper(I) perchlorate // Polyhedron. – 1991. – Vol. 10. – № 35. – P. 1835-1838.

Sotnikova Yulia Andreevna, Lukovskaya Elena Vladimirovna, Bobilyova Alla Aleksandrovna, Tokarev Sergey Dmitrievich, Fedorov Yuri Viktorovich, Dolganov Aleksandr Viktorovich, Anisimov Aleksandr Vladimirovich

COMPLEX FORMATION OF IMIDAZOPHENANTHROLINE DERIVATIVES WITH COPPER PERCHLORATE

Abstract. The process of complex formation of imidazophenanthroline derivatives with Cu(II) perchlorate was investigated using spectrophotometric titration and electrochemical methods. Electron transfer in the formed complexes was found for the first time. This transfer leads to the spontaneous reduction Cu(II) to Cu(I).

Key words: imidazophenanthroline derivatives; complex formation with Cu(II); spectrophotometric titration method; electrochemical method