

висимости от гетарилкарбальдегида образующиеся комплексы имели состав $L_2Cu(ClO_4)_2$ или $L_3Cu(ClO_4)_2$, как это наблюдалось и ранее при реакции перхлората меди с предварительно выделенными 2-гетарилбензотиазолами^{1,3}. Все полученные координационные соединения содержат дополнительные молекулы воды или этанола, которые невозможно удалить длительным высушиванием. Наличие в составе комплексов молекул воды и этанола подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах координационных соединений **6–10** присутствуют полосы поглощения в области 3300–3550 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-групп воды или EtOH. Также наблюдаются широкая полоса при $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ и узкая полоса около 625 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к антисимметричным валентным и деформационным колебаниям перхлорат-анионов. Отсутствие расщепления полос поглощения перхлорат-анионов ClO_4^- свидетельствует о том, что они не координированы с ионами меди и располагаются на внешней сфере комплексов^{9,10}. В электронных спектрах поглощения, зарегистрированных в УФ- и видимой области (см. табл. 1) присутствуют интенсивные полосы переноса заряда металл–лиганд при $\sim 260\text{--}370\text{ nm}$, а в некоторых случаях и широкие полосы очень низкой интенсивности в области 600–800 nm , соответствующие d–d-переходам металла и подтверждающие квадратно-пирамидальную геометрию координационного окружения атомов меди в комплексах **6–8**.¹¹

Предполагаемая структура полученных координационных соединений **6–10** показана на рисунке 1. Сравнение данных, полученных для соединений **6–10**, с результатами спектрального исследования диперхлората бис(2-(пиридин-2-ил)бензотиазол)-

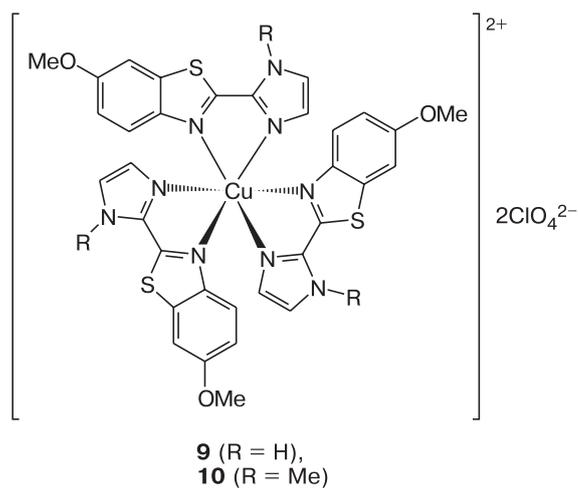
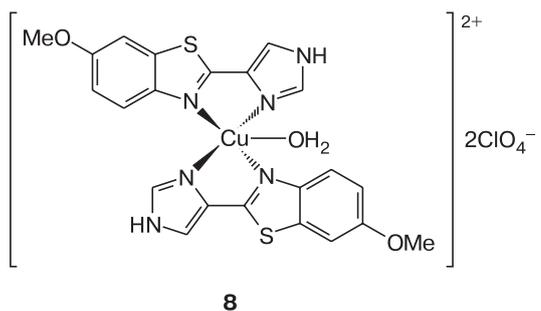
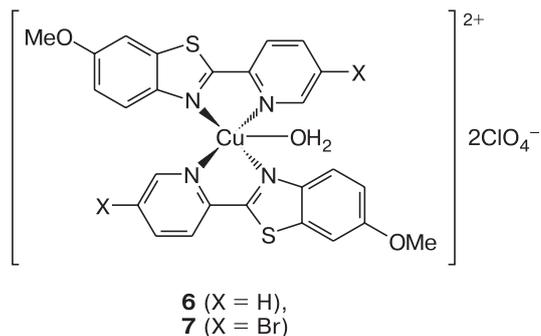
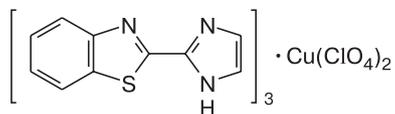
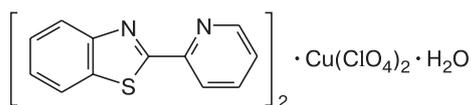


Рис. 1. Предполагаемые структуры координационных соединений **6–10**.

аквамеди(II) (**11**)¹ и диперхлората трис(2-(имидазол-2-ил)бензотиазол)меди(II) (**12**)³ (см. табл. 1), структура которых была ранее подтверждена данными РСА, свидетельствует об идентичности геометрии окружения атома меди в этих координационных соединениях.

Таблица 1. Выходы, температуры плавления и электронные спектры поглощения координационных соединений **6–12**

Соединение	Выход (%)	Т.пл./°С	ЭСП (ДМСО), λ/nm ($\epsilon/l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)
6	38	215–216	296 (33250), 351 (24210), 761 (160)
7	27	203–204	295 (36000), 341 (24500), 672 (350)
8	44	220–221	290 (80100), 357 (85000), 757 (300)
9	51	215–216	295 (37890), 370 (29410)
10	45	155–156	290 (38400), 372 (25100)
11 ¹	—	—	299 (174900), 350 (24630), 774 (140)
12 ³	—	—	299 (37200), 367 (29200)

Известно, что соответствие первого потенциала восстановления металлокомплекса потенциалу природного фермента, структуру которого он моделирует, является одним из критериев способности этого металлокомплекса катализировать модельную биомиметическую реакцию¹². В связи с этим полученные координационные соединения **6–8** — структурные аналоги СОД — были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Результаты электрохимического исследования представлены в таблице 2. Для сравнения в таблице 2 также приведены потенциалы восстановления полученного ранее¹ комплексного соединения **11**. Циклическая вольтамперограмма соединения **6** показана на рисунке 2.

Таблица 2. Электрохимические потенциалы восстановления (E^{Red}) и окисления (E^{Ox}) соединений **6–8**, а также описанного ранее координационного соединения **11**^a

Соединение	$E_p^{\text{Red}}/\text{В}$	$E_p^{\text{Ox}}/\text{В}$
6	-0.10/0.38 ^b ,	1.02,
	-0.55/0.46 ^b ,	1.27,
	-2.17	1.43
7	0.02/0.28 ^b ,	0.97,
	-0.08,	1.01,
	-1.95	1.41
8	0.03/0.21 ^b ,	0.93,
	-0.25,	1.10,
	-2.14	1.29
11	0.16/0.24 ^b ,	—
	-0.32/0.22 ^b ,	
	-1.71/-1.61 ^b ,	
	-2.32, -2.78	

^a СУ-электрод, ДМФА, 0.05 М Cu_4NClO_4 . Потенцилы пиков (E_p) указаны относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{нас.})$. ^b Потенциалы пиков на обратных сканах кривых ЦВА.

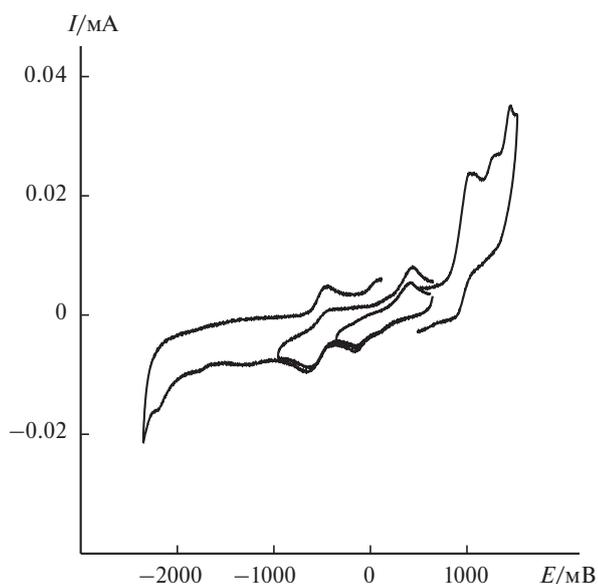
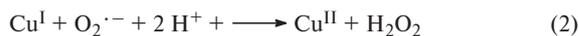
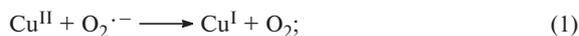


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма соединения **6** (10^{-4} моль \cdot л⁻¹, СУ-электрод, ДМФА, 0.05 М Cu_4NClO_4).

На ЦВА-кривых всех исследованных медьсодержащих комплексов в анодной области около 0.03÷–0.55 В присутствуют два квазиобратимых одноэлектронных пика восстановления (E_p^{Red}), которые, по-видимому, соответствуют переходам $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ и $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$. Пики на кривой ЦВА в катодной области обусловлены восстановлением фрагментов лигандов.

Значения первых потенциалов восстановления комплексов **6–8**, соответствующие восстановлению координированного иона меди, находятся в диапазоне –0.10–0.16 В. Такие значения потенциалов восстановления подтверждают предположение о том, что данные комплексы, являясь упрощенными структурными аналогами фермента CuZn-COD , представляют собой перспективные модели этого фермента по электрохимическому критерию. Известно¹³, что потенциал полувольны восстановления кислорода до супероксидного анион-радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$) в нейтральном растворе по реакции $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ составляет –0.16 В (относительно насыщенного каломельного электрода); а потенциал восстановления супероксидного анион-радикала по реакции $\text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ составляет +0.89 В. Для того чтобы восстановленная форма комплекса могла окисляться $\text{O}_2^{\cdot-}$, а его окисленная форма могла быть восстановлена $\text{O}_2^{\cdot-}$, завершая каталитический цикл, по механизму¹⁴, показанному на схеме 2, необходимо, чтобы потенциал полувольны редокс-перехода $\text{Cu}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{I}}$ находился в диапазоне $-0.16 \text{ В} < E^0 < +0.89 \text{ В}$. Указанный критерий выполняется для всех изученных комплексов.

Схема 2



Таким образом, в настоящей работе разработан удобный одностадийный метод получения координационных соединений перхлората меди(II) с органическими лигандами ряда 2-гетарилзамещенных бензотиазолов из соответствующих гетарилкарбальдегидов, 2-аминотиофенолов и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Исследование полученных медьсодержащих комплексов методом циклической вольтамперометрии показало, что координационные соединения **6–8** по своим редокс-характеристикам могут быть окислены супероксид-анионом, а их восстановленные формы восстановлены супероксид-анионом, т.е. указанные соединения способны катализировать дисмутацию $\text{O}_2^{\cdot-}$. Таким образом, медьсодержащие комплексы **6–8** по электрохимическому критерию перспективны для исследования как низкомолекулярные модели CuZn -супероксиддисмутаза.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты («Acros Organics») использовали без дополнительной очистки. Температуры

плавления определяли в блоке с открытым капилляром; приведены неисправленные величины температур плавления. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в вазелиновом масле и на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье «Termo Nicolet IR200» (США) с разрешением 4 см^{-1} в КВт. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли на СНН-анализаторе «Vario Micro Cube» фирмы «Elementar». Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе «Hitachi U-2900» в ДМСО.

Для электрохимических исследований использовали потенциостат ПИ-50-1.1, подключенный к программатору ПР-8. Рабочим электродом служили стеклоуглеродный ($d = 2\text{ мм}$), платиновый ($d = 3\text{ мм}$) и золотой ($d = 1\text{ мм}$) диски, фоновый электролит — 0.05 М раствор Bu_4NClO_4 в ДМФА, электрод сравнения — $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{нас.})$, вспомогательный электрод — платиновая пластина. Потенциалы приведены с учетом iR -компенсации. При исследовании методом ЦВА скорость развертки потенциала составляла $200\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, при исследовании методом вращающегося дискового электрода — $20\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Диметилформамид марки «ч.» очищали перемешиванием над свежепрокаленным K_2CO_3 в течение четырех дней с последующей перегонкой в вакууме сначала над P_2O_5 , а затем над безводным CuSO_4 .

Взаимодействие альдегидов 1–5 с 2-амино-5-метокситиофенолом и гексагидратом перхлората меди(II) (общая методика). Раствор альдегида 1–5 (1 моль), 2-амино-5-метокситиофенола (1 моль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 моля) в этаноле кипятили при перемешивании 12 ч в атмосфере аргона. Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе.

Диперхлорат бис[6-метокси-2-(пиридин-2-ил)бензотиазол]меди(II) (6) получали из 2-пиридинкарбальдегида (0.5 г, 4.7 ммоль), 2-амино-5-метокситиофенола (0.72 г, 4.7 ммоль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.87 г, 2.4 ммоль) в 15 мл этанола. Выход 0.68 г (38%), зеленый порошок. Найдено (%): С, 41.82; Н, 3.61. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{11}\text{S}_2 \cdot 2\text{EtOH}$. Вычислено (%): С, 42.04; Н, 4.00. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3313 (ОН), 1656 (C=N), 1087 и 622 (ClO_4^-).

Диперхлорат бис[6-метокси-2-(5-бромпиридин-2-ил)бензотиазол]меди(II) (7) получали из 5-бром-2-пиридинкарбальдегида (0.48 г, 2.6 ммоль), 2-амино-5-метокситиофенола (0.4 г, 2.6 ммоль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.48 г, 1.3 ммоль) в 15 мл этанола. Выход 0.32 г (27%), светло-зеленый порошок. Найдено (%): С, 32.37; Н, 2.18. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{11}\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): С, 32.57; Н, 2.52. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3517 (ОН), 1643 (C=N), 1093 и 622 (ClO_4^-).

Диперхлорат бис[6-метокси-2-(1H-имидазол-4-ил)-1,3-бензотиазол]меди(II) (8) получали из имидазол-4-карбальдегида (0.25 г, 2.6 ммоль), 2-амино-5-метокситиофенола (0.4 г, 2.6 ммоль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.48 г, 1.3 ммоль) в 15 мл этанола. Выход 0.44 г (44%), зеленый порошок. Найдено (%): С, 37.60; Н, 3.54. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_{10}\text{S}_2 \cdot \text{EtOH}$. Вычислено (%): С, 37.39; Н, 3.15; ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3316 (ОН), 1644 (C=N), 1116 и 622 (ClO_4^-).

Диперхлорат трис[6-метокси-2-(1H-имидазол-2-ил)-1,3-бензотиазол]меди(II) (9) получали из имидазол-2-карбальдегида (0.25 г, 2.6 ммоль), 2-амино-5-метокситиофенола (0.4 г, 2.6 ммоль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.48 г, 1.3 ммоль) в 15 мл этанола. Выход 0.63 г (51%), зеленый порошок. Найдено (%): С, 42.34; Н, 3.94. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{CuN}_9\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{EtOH}$. Вычислено (%): С, 42.39; Н, 3.75. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3328 (ОН), 1602 (C=N), 1097 и 622 (ClO_4^-).

Диперхлорат трис[6-метокси-2-(1-метил-1H-имидазол-2-ил)-1,3-бензотиазол]меди(II) (10) получали из 1-метилимидазол-2-карбальдегида (0.29 г, 2.6 ммоль), 2-амино-5-

метокситиофенола (0.4 г, 2.6 ммоль) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.48 г, 1.3 ммоль) в 15 мл этанола. Выход 0.60 г (45%), зеленый порошок. Найдено (%): С, 41.80; Н, 3.91. $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{CuN}_9\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): С, 41.80; Н, 3.61. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3320 (ОН), 1598 (C=N), 1087 и 622 (ClO_4^-).

Список литературы

1. Е. К. Белоглазкина, И. В. Юдин, А. Г. Мажуга, А. А. Моисеева, А. Л. Турсина, Н. В. Зык, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 1738 [Е. К. Beloglazkina, I. V. Yudin, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, A. L. Tursina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 1803].
2. Е. С. Барская, Е. К. Белоглазкина, А. Г. Мажуга, И. В. Юдин, Н. В. Зык, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1975 [Е. S. Barskaya, E. K. Beloglazkina, A. G. Mazhuga, I. V. Yudin, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, **64**, 1975].
3. Е. К. Белоглазкина, Е. С. Барская, А. Г. Мажуга, Н. В. Зык, *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, 148.
4. J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature*, 1983, **306**, 284.
5. W. R. Rypniewski, S. Mangani, B. Bruni, P. L. Orioli, M. Casati, K. S. J. Wilson, *Mol. Biol.*, 1995, **251**, 282.
6. J. R. J. Sorenson, *Prog. Med. Chem.*, 1989, **26**, 437.
7. Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П. Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, А. А. Трифонов, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононевич, М. Н. Темников, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, Б. А. Трофимов, С. Н. Амосова, Н. К. Гусарова, В. А. Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Богданов, М. В. Андреев, *Успехи химии*, 2018, **87**, 393 [G. A. Abakumov, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov, I. L. Fedushkin, V. P. Ananikov, D. B. Eremin, E. G. Gordeev, I. P. Beletskaya, A. D. Averin, M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, U. M. Dzhemilev, V. A. D'yakov, M. P. Egorov, A. N. Vereshchagin, M. A. Syroeshkin, V. V. Jouikov, A. M. Muzafarov, A. A. Anisimov, A. V. Arzumanyan, Yu. N. Kononevich, M. N. Temnikov, O. G. Sinyashin, Yu. H. Budnikova, A. R. Burilov, A. A. Karasik, V. F. Mironov, P. A. Storozhenko, G. I. Shcherbakova, B. A. Trofimov, S. V. Amosova, N. K. Gusarova, V. A. Potapov, V. B. Shur, V. V. Burlakov, V. S. Bogdanov, M. V. Andreev, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, **87**, 393–507].
8. С. Л. Никитенко, М. Г. Каплунов, И. К. Якущенко, С. Б. Ечмаева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 980 [S. L. Nikitenko, M. G. Kaplunov, I. K. Yakushchenko, S. B. Echmaeva, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, **66**, 980].
9. A. Sellamuthu, K. Subban, V. Babu, M. Johnpaul, K. Muthusamy, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5580.
10. S. Anbu, M. Kandaswamy, P. Sathya Moorthy, M. Balasubramanian, M. N. Ponnuswamy, *Polyhedron*, 2009, **28**, 49.
11. H. Ohtsu, Y. Shimazaki, A. Odani, O. Yamauchi, W. Mori, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5733.
12. S. Timary, R. Cerea, K. Varnagy, *J. Inorg. Biochem.*, 2011, **105**, 1009.
13. D. T. Sawyer, J. S. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 393.
14. Q.-X. Li, Q.-H. Luo, Y.-Z. Li, M.-C. Shen, *Dalton Trans.*, 2004, 2329.

Поступило в редакцию 7 ноября 2018;
после доработки — 14 февраля 2019;
принято к публикации 21 февраля 2019