

УДК 541.49+547.556.93+539.261

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) И КОБАЛЬТА (II) С ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОМ НА ОСНОВЕ *o*-ДИФЕНИЛФОСФИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И 1-ГИДРАЗИНОФТАЛАЗИНА

© 2021 г. Л. Д. Попов^{1,*}, С. А. Бородкин¹, В. В. Ткачев², А. Н. Утеньшев²,
И. Н. Щербаков¹, академик РАН С. М. Алдошин²

Поступило 21.09.2021 г.
После доработки 15.11.2021 г.
Принято к публикации 19.11.2021 г.

Взаимодействием 1-фталазинилгидразона *o*-дифенилфосфинобензальдегида (**HL**) с перхлоратами Fe(II) и Co(II) получены комплексы разного состава и строения: [Fe(HL)₂](ClO₄)₂ · H₂O (**1**) и [CoL₂](ClO₄) · H₂O (**2**), несмотря на то, что использовались соли с одинаковым анионом. Причем при комплексообразовании происходит окисление иона Co²⁺ до Co³⁺. Строение комплексов установлено при помощи ЯМР-спектроскопии в растворе и РСА в кристалле. Как показал РСА, ионы металлов-комплексообразователей имеют октаэдрическое строение. Соединение **2** образует две независимые молекулы в кристалле.

Ключевые слова: гидразоны, рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия, металлокомплексы

DOI: 10.31857/S2686953521060108

Гетарилгидразоны — продукты конденсации гетероциклических гидразинов и карбонильных соединений — являются популярными полифункциональными системами в современной бионеорганической медицинской, координационной, аналитической химии [1]. Они обладают разнообразной биологической активностью [2], высокой комплексообразующей способностью [3], сенсорными [4], электрохимическими свойствами [5] и т.д.

Гидралазин — гидрохлорид 1-гидразинофталазина — хорошо известен в качестве гипотензивного препарата, снижающего артериальное давление [6]. Гидразоны 1-гидразинофталазина также обладают выраженной биологической активностью [7] и способны образовывать моно- и полиядерные металлокомплексы [8–10]. В настоящей работе в качестве карбонильной компоненты для синтеза гидразона был выбран *o*-дифенилфосфинобензальдегид, производные которого с N-нуклеофилами образуют устойчивые комплексы, используемые в катализе [11]. Координационные соединения железа (II) и кобальта (II) обладают

интересными магнитными свойствами и спин-кроссовером [12, 13]. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании комплексообразующей способности продукта конденсации *o*-дифенилфосфинобензальдегида и 1-гидразинофталазина (**HL**) по отношению к ионам железа (II) и кобальта (II).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии *o*-дифенилфосфинобензальдегида с хлоргидратом 1-гидразинофталазина в этаноле при кипячении в присутствии ацетата натрия образуется гидразон (**HL**) [11] (схема 1).

Реакция гексагидратов перхлоратов железа (II) и кобальта (II) с **HL** в метаноле (схема 1) ведет к формированию комплексных соединений **1** и **2**. В ИК-спектре комплекса **1**, по сравнению со спектром лиганда, происходит небольшое смещение полосы поглощения валентных колебаний N–H-группы (приблизительно на 50 см⁻¹ в высокочастотную область), что свидетельствует об образовании молекулярного комплекса. Наличие широкой высокоинтенсивной полосы поглощения в области 1050–1150 см⁻¹ указывает на присутствие в комплексе **1** перхлорат-иона, а присутствие молекул воды подтверждается наличием широкой полосы поглощения в области ~3500 см⁻¹. ИК-спектр комплекса **2** аналогичен спектру комплекса **1**, за исключением отсутствия полосы по-

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл.,
142432 Россия

*E-mail: ldpopov@mail.ru

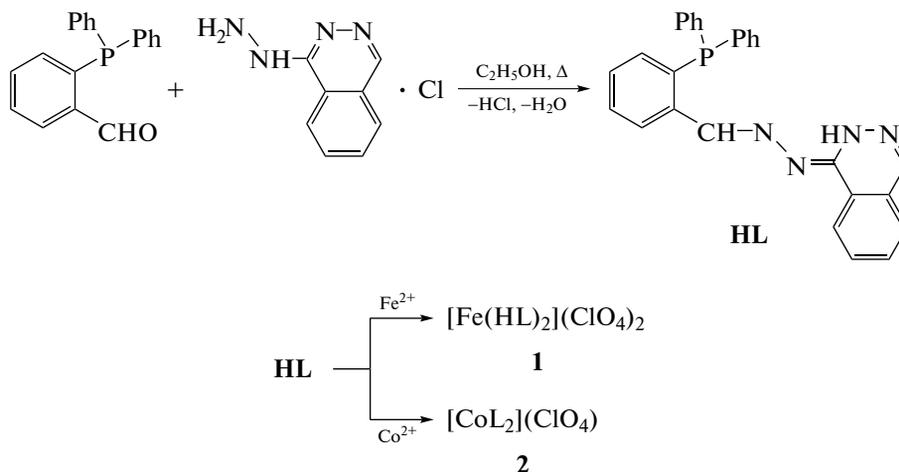


Схема 1

глощения, соответствующей валентным колебаниям N–H-группы.

Образование молекулярного комплекса **1** подтверждается и данными ¹H ЯМР-спектроскопии: в спектре присутствует сигнал от NH-протона в области 13.66 м. д. (сигнал сдвинут на 1.74 м. д. в область слабого поля, по сравнению со спектром лиганда) в виде широкого синглета, что свидетельствует о его вовлечении в образование водородной связи. В ¹H ЯМР-спектре кобальтового комплекса **2** сигнал от NH-протона отсутствует, а узкие сигналы свидетельствуют об образовании низкоспинового комплекса Co в степени окисления 3+. Возможность исследовать комплексы **1** и **2** методом ¹H ЯМР-спектроскопии свидетельствует об их диамагнетизме.

Строение комплексов **1** и **2** установлено на основании данных РСА. Общий вид комплексов железа и кобальта (две независимые молекулы) представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Ионы металлов железа и кобальта имеют октаэдрическое строение, представленное на рис. 3.

В структурах обоих комплексов присутствует π-стэкинг-овое взаимодействие ароматических колец с реализацией расстояний между ближайшими атомами углерода соседних колец в интервале расстояний 3.60–3.66 Å. Основные геометрические параметры координационных узлов **1** и **2** приведены в табл. 1.

В кристаллической структуре комплекса **1** предполагаемые молекулы кристаллизационной воды возможно образуют сложную систему межмолекулярных связей типа O–H...O, представленных на рис. 4. При этом молекула воды O(5A)H₂ участвует в образовании двух таких межмолекулярных водородных связей с двумя молекулами кристаллизационной воды O(6A)H₂ и O(6B)H₂. Расстояние между атомами O(5A)...O(6A) равно 2.507(8) Å. В свою очередь возможные молекулы кристаллизационной воды O(6A)H₂ и O(6B)H₂ участвуют в межмолекулярных водородных связях с атомами кислорода двух перхлоратных групп соответственно: O(2A)...O(6B) = 2.921(7) Å.

Таблица 1. Основные геометрические параметры координационных полиэдров металла-комплексобразователя для **1** и **2**

1		2a		2б	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Fe(1)–N(4)	1.936(10)	Co(1)–N(5)	1.906(6)	Co(2)–N(105)	1.919(7)
Fe(1)–N(2)	2.005(10)	Co(1)–N(1)	1.913(6)	Co(2)–N(107)	1.922(6)
Fe(1)–P(1)	2.269(4)	Co(1)–N(3)	1.914(6)	Co(2)–N(101)	1.928(6)
		Co(1)–N(7)	1.930(6)	Co(2)–N(103)	1.959(6)
		Co(1)–P(1)	2.2664(19)	Co(2)–P(4)	2.278(2)
		Co(1)–P(2)	2.2839(19)	Co(2)–P(3)	2.282(2)

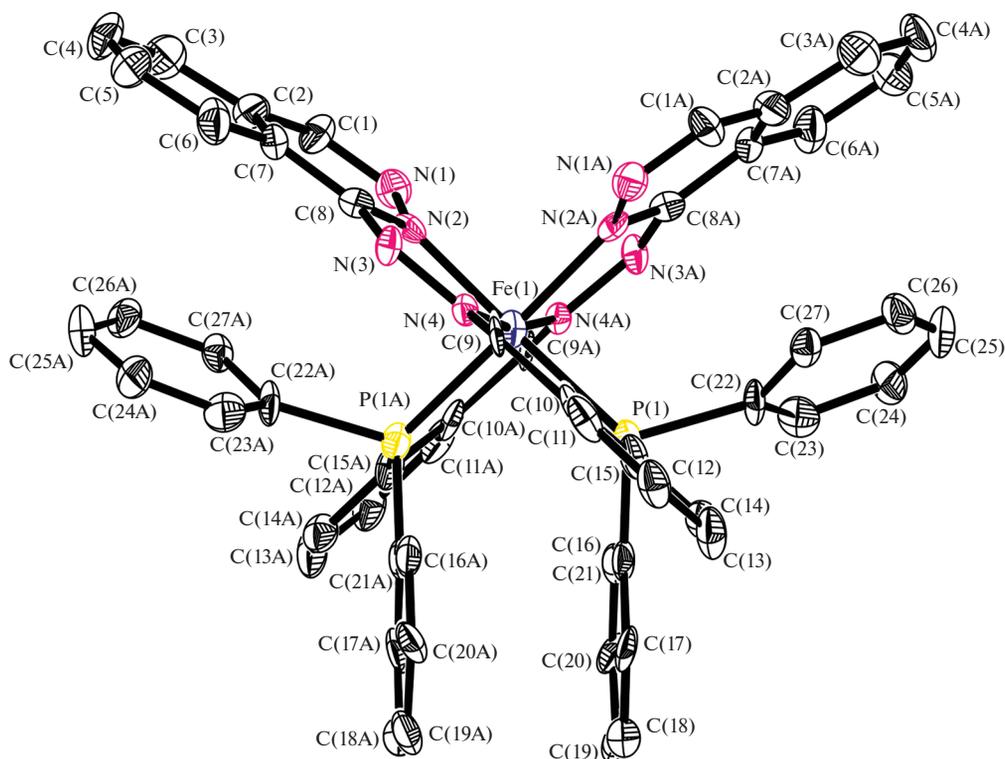


Рис. 1. Общий вид комплекса **1** (атомы водорода опущены для ясности).

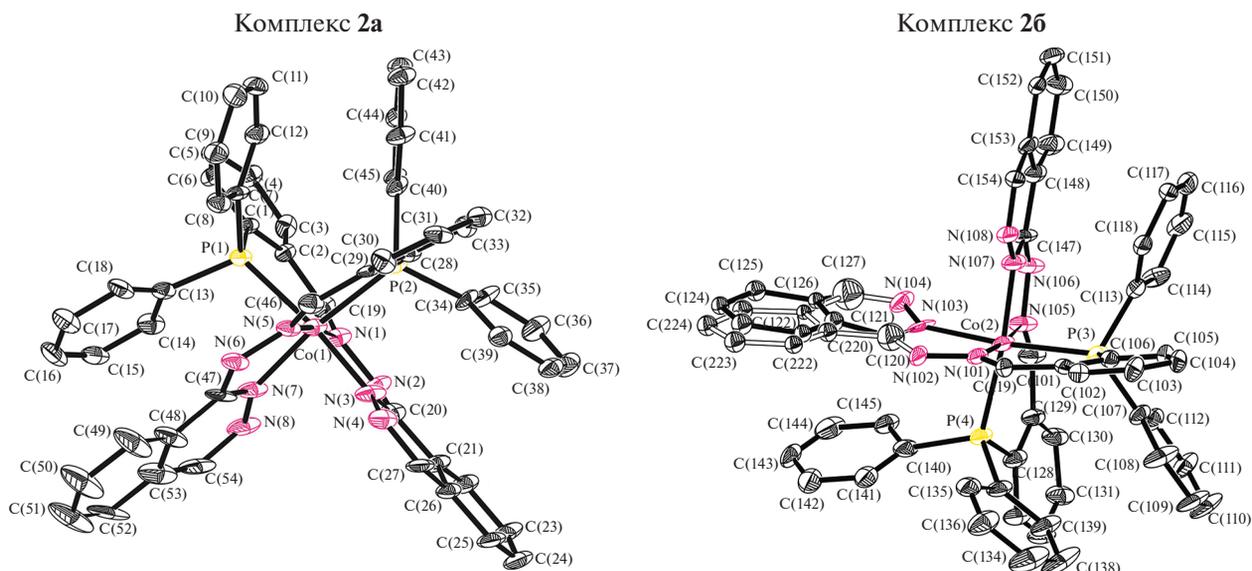


Рис. 2. Общий вид двух независимых молекул комплекса **2**: **2a** и **2b** (атомы водорода опущены для ясности). В комплексе **2a** одно из бензольных колец разупорядочено (разупорядоченный фрагмент изображен прозрачными связями).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс 1. К кипящей суспензии 0.100 г (0.23 ммоль) **HL** [11] в 5 мл метанола приливали раствор 0.061 г (0.23 ммоль) гексагидрата перхлората железа (II) в 5 мл метанола. Полученный рас-

твор темно-коричневого цвета кипятили 3 ч. Выпавший кристаллический продукт красного цвета отфильтровали, промыли метанолом и высушили в вакууме. Выход 0.070 г (54.0%). ИК-спектр, (ν , см^{-1}): 3498 ш. с, 3284 ср, 1620 ср, 1577 с, 1539 ср, 1504 ср, 1481с, 1263 с, 1238 ср, 1172 ср, 1050–

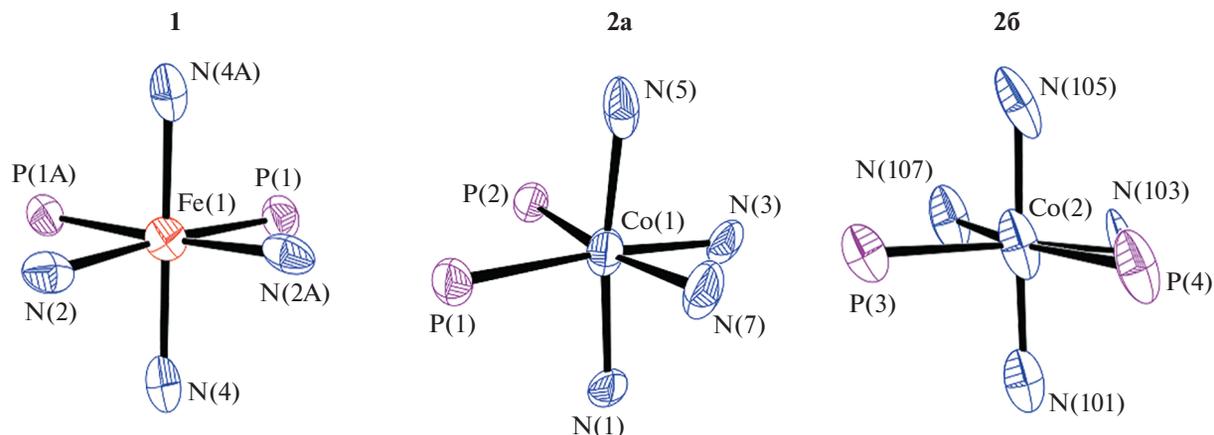


Рис. 3. Октаэдрическое строение координационного полиэдра металла-комплексобразователя в **1** и двух независимых молекулах **2a, б**.

1150 ш. о.с, 998 с, 931 ср, 855 сл, 809 сл, 752 с, 698 с, 662 сл, 627 с, 602 ср, 532 ср, 503 сл. ¹H ЯМР (δ, м. д.): 13.66 (ш. с, 1H, NH), 9.74 (с, 1H, CH=N), 8.87 (с, 1H, H_{аром}), 8.18–6.43 (м, 18H). Найдено, %: C 57.30; H 3.80; Cl 6.00; Fe 5.10; N 10.00; P 5.70. Вычислено для C₅₄H₄₄Cl₂FeN₈O₉P₂, %: C 57.01; H 3.90; Cl 6.23; Fe 4.91; N 9.85; P 5.45.

Комплекс 2. К кипящей суспензии 0.100 г (0.23 ммоль) **НЛ** в 5 мл метанола приливали раствор 0.084 г (0.23 ммоль) гексагидрата перхлората

кобальта (II) в 5 мл метанола. Полученный раствор темно-коричневого цвета кипятили 3 ч. Выпавший кристаллический продукт темно-зеленого цвета отфильтровали, промыли метанолом и высушили в вакууме. Выход 0.084 г (71.1%). ИК (ν, см⁻¹): 3522 ш. с, 1625 ср, 1586 ср, 1552 ср, 1502 с, 1484 с, 1315 ср, 1257 с, 1234 ср, 1169 ср, 1050–1150 ш. о.с, 1002 с, 927 ср, 853 сл, 756 с, 700 с, 663 сл, 623 с, 599 ср, 534 с, 490 ср. ¹H ЯМР (δ, м. д.): 9.33 (с, 1H, CH=N), 8.26–6.62 (м, 19H). Найдено, %: C 62.10; H 4.00; Cl 3.50; Co 6.00; N 11.10; P 5.80. Вычислено для C₅₄H₄₂ClCoP₂N₈O₅, %: C 62.41; H 4.07; Cl 3.41; Co 5.67; N 10.78; P 5.96.

Параметры элементарных ячеек кристаллов и трехмерный набор интенсивностей для соединений **1** и **2** получены на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор; Нидерланды). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов относительно F² по программе SHELXL-97 [14] в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Положения атомов водорода молекулярных комплексов были рассчитаны геометрически и далее уточнялись по модели “наездника”. Атомы водорода молекул кристаллизационной воды не локализованы, и поэтому обсуждаются образование и геометрия предполагаемых водородных связей (табл. 2).

Кристаллические структуры депонированы в Кембриджской Базе Структурных Данных, № CCDC 2090270 (**1**), 2090345 (**2**) и эти данные могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin–Elmer 240С (США).

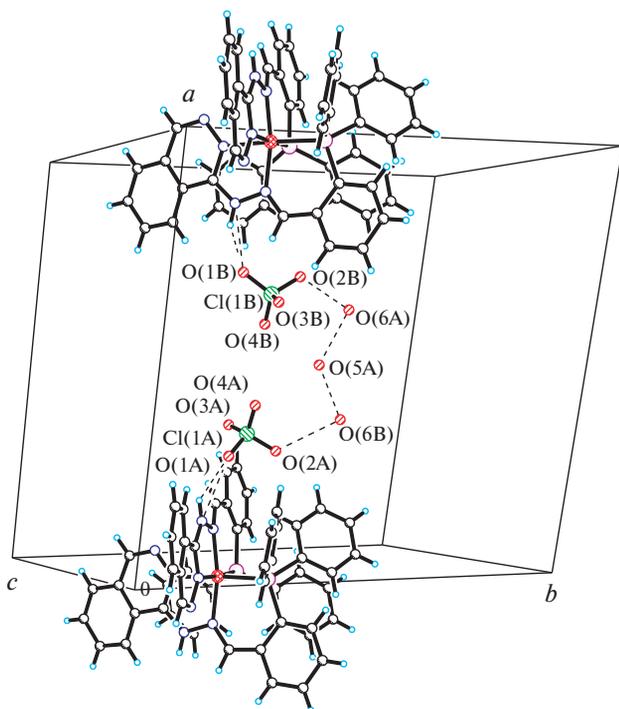


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры **1** с предполагаемой системой межмолекулярных водородных связей.

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений **1** и **2**

Соединение	1		2	
Формула	C ₂₇ H ₂₁ ClFe _{0.5} N ₄ O ₅ P		C ₅₄ H ₄₀ ClCoN ₈ O _{4.75} P ₂	
Номер ССДС	2090270		2090345	
Молекулярный вес	575.82		1033.26	
Температура, К	150		150	
Длина волны	0.71073		0.71073	
Сингония, простр. гр.	Моноклинная, C 1 2/c 1		Триклинная, P-1	
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å), α , β , γ (град.)	<i>a</i> = 18.013(3) <i>b</i> = 18.358(3) <i>c</i> = 16.205(3)	α = 90 β = 107.96(2) γ = 90	<i>a</i> = 15.7266(8) <i>b</i> = 17.2391(7) <i>c</i> = 19.2565(8)	α = 70.488(4) γ = 79.025(4) β = 76.027(4)
<i>V</i> , Å ³	5097.7(16)		4740.8(4)	
<i>Z</i> ; <i>d</i> _c , г см ⁻³	8, 1.501		1, 1.450	
Коэффициент поглощения	0.533		0.546	
<i>F</i> (000)	2368		2134	
Форма кристалла; размер, мм	Призма; 0.25 × 0.21 × 0.15		Призма; 0.22 × 0.17 × 0.14	
Область сканирования, град.	2.96–26.07		2.83–26.07	
Интервалы индексов	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 20		–18 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Независимых отражений; <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8585/4904 [<i>R</i> (int) = 0.1500]		35215/18659 [<i>R</i> (int) = 0.0711]	
Число уточняемых параметров	4904/0/353		18659/6/1273	
GOOF	1.035		1.042	
Финальный <i>R</i> -фактор	<i>R</i> 1 = 0.1541, <i>wR</i> 2 = 0.2912		<i>R</i> 1 = 0.0970, <i>wR</i> 2 = 0.1935	
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	0.730/–0.599		1.079/–0.814	

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300 и 600 (рабочие частоты по ядрам ¹H – 300.13 МГц и 600.22 МГц; Германия). Значения химических сдвигов (δ , м. д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя дейтерированного ДМСО (¹H 2.50 м. д.).

ИК-спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR (США) в вазелиновом масле в области 400–4000 см⁻¹.

Таким образом, путем взаимодействия гетарилгидразона **HL** с перхлоратами железа (II) и кобальта (II) были получены диамагнитные соединения молекулярного (**1**) и внутрикмоплексного (**2**) типов с октаэдрическим строением хелатного узла. В процессе образования комплекса **2** происходит окисление иона Co²⁺, скорее всего, за счет лигандной системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа Южного федерального университета.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Структурная часть данного исследования выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация “Институт проблем химической физики Российской академии наук № АААА-А19-119092390076-7” (В.В. Ткачев, А.Н. Утешев, С.М. Алдошин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shakdofa M.M.E., Shtaiwi M.H., Morsy N., Abdel-Rassel T.M.A.* // Main Group Chem. 2014. V. 13. P. 87–218.
<https://doi.org/10.3233/MGC-140133>
2. *Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O., Ammireddy V.R.* // E-J. Chem. 2012. V. 3. № 9. P. 1288–1304.
<https://doi.org/10.1155/2012/534617>
3. *Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А.* // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 7. С. 697–713.
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEN003890>
4. *Su X., Aprahamian I.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 6. P. 1963–1981.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60385G>

5. Lygaitis R., Getautis V., Grazulevicius J.V. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 4. P. 770–788. <https://doi.org/10.1039/B702406C>
6. Brunton L.L., Lazo J.S., Parker K. Goodman and Gilmans. The Pharmacological basis of therapeutics. New York, 2005. P. 860–862.
7. Hollo B., Magyari J., Živković-Radovanović V., Vučković G., Tomić Z.D., Szilágyi I.M., Pokol G., Szécsényi K.M. // Polyhedron. 2014. V. 80. P. 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.007>
8. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербakov И.Н., Александров Г.Г., Старикова З.А., Луков В.В., Коган В.А. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 109–114. <https://doi.org/10.1134/S002247661501014X>
9. Линко Р.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Рябов М.А., Страшнов П.В., Давыдов В.В., Сергиенко В.С. // ЖХХ. 2014. Т. 59. № 1. С. 28–36. <https://doi.org/10.1134/S0036023614010094>
10. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В., Кошечко Ю.В., Левченков С.И. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 7. С. 391–423. <https://doi.org/10.1134/S1070328421070010>
11. Milenković M., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Levchenkov S.I., Borodkin S.A., Alexandrov G.G. // Polyhedron. 2017. V. 121. P. 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.020>
12. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A., Nelyubina Yu.V., Novikov V.V. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759–14762. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02649>
13. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V., Tkachev V.V., Lebedev V.E., Popov L.D., Zakharov K.V., Vasiliev A.N., Palii A.V., Aldoshin S.M. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957–25966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07552>
14. Sheldrick G. // Acta Cryst. Sect. A. 2008. V. 64. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF IRON (II) AND COBALT (III) COMPLEXES WITH GETARYLHYDRAZONE BASED ON *o*-DIPHENYLPHOSPHINOBENZALDEHYDE AND 1-HYDRAZINOPHTHALAZINE

L. D. Popov^{a, #}, S. A. Borodkin^a, V. V. Tkachev^b, A. N. Utenyshev^b,
I. N. Shcherbakov^a, and Academician of the RAS S. M. Aldoshin^b

^a Southern Federal University, 344006 Rostov-on-Don, Russian Federation

^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

[#]E-mail: ldpopov@mail.ru

By the interaction of 1-phthalazinylhydrazone *o*-diphenylphosphinobenzaldehyde (HL) with Fe(II) and Co(II) perchlorates, complexes of different composition and structure were obtained: [Fe(HL)₂](ClO₄)₂ · H₂O (**1**) and [CoL₂](ClO₄) · H₂O (**2**), despite the fact that salts with the same anion were used. Moreover, during complexation, the oxidation of the Co²⁺ ion to Co³⁺ occurs. The structure of the complexes was established using NMR spectroscopy in solution and single crystal X-ray diffraction. As shown by the X-ray diffraction analysis, the ions of complexing metals have an octahedral structure. Compound **2** forms two independent molecules in the crystal.

Keywords: hydrazones, X-ray diffraction analysis, NMR spectroscopy, metal complexes