

УДК 541.49;547.567;547.567.5;543.429.23

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 3-ГИДРОКСИНАФТОИЛГИДРАЗОНА 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)

© 2019 г. А. С. Бурлов^{а,*}, С. Б. Зайченко^а, Л. Д. Попов^б, В. Г. Власенко^с, Г. С. Бородкин^а,
Н. И. Макарова^а, И. С. Васильченко^а, Е. В. Коршунова^а, К. А. Лысенко^д,
С. И. Левченков^{б,е}, И. Н. Щербаков^б

^а Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

^б Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

^с Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

^д Институт элементоорганических соединений имени Н. А. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

^е Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.
После доработки 25 октября 2018 г.
Принято к печати 1 ноября 2018 г.

Синтезированы новые комплексы Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Co(II) 3- гидроксинафтоилгидразона 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона. Состав, строение, магнитные и спектральные свойства полученных соединений изучены методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР, УФ спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов и магнетохимии.

Ключевые слова: ацилгидразоны, *о*-хинон, металлокомплексы, магнетохимия

DOI: 10.1134/S0044460X19040152

Ацилгидразоны карбонильных соединений являются одними из наиболее изучаемых соединений современной координационной химии [1–3]. Они обладают разнообразными практически важными свойствами: выраженной биологической активностью [4–7], интересными фотохимическими [8–10], электрохимическими [11], магнитохимическими [12–14] свойствами. Многие гидразоны являются аналитическими реагентами на ионы металлов [15] и хемосенсорами [16].

Ароилгидразоны 2-гидрокси- и 2-тозиламинобензальдегидов – потенциальные полидентатные лиганды. Ранее нами были получены моно-, би- и трехъядерные комплексы металлов бензоилгидразонов, салицилоилгидразонов 2-*N*-тозиламинобензальдегида и их аддукты с пиридином [17, 18]. Для димерных комплексов меди с такими лигандами обнаружено сильное антиферро-

магнитное обменное взаимодействие между ионами металлов.

С целью расширения круга таких соединений с практически значимыми свойствами в настоящей работе описан синтез, строение, магнитные, люминесцентные свойства 3-гидроксинафтоилгидразона 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона **1** и его комплексов **2a–г** с Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II).

Синтез соединения **1** был осуществлен конденсацией в этиловом спирте 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона и 3-гидрокси-2-нафтоилгидразида (схема 1). Соединение **1** может существовать в виде нескольких таутомерных форм (схема 2). В рамках приближения функционала плотности при полной оптимизации геометрии рассчитаны энергии основного состояния наиболее вероятных изомеров **1** в газовой фазе. Установлено, что наиболее

Схема 1.

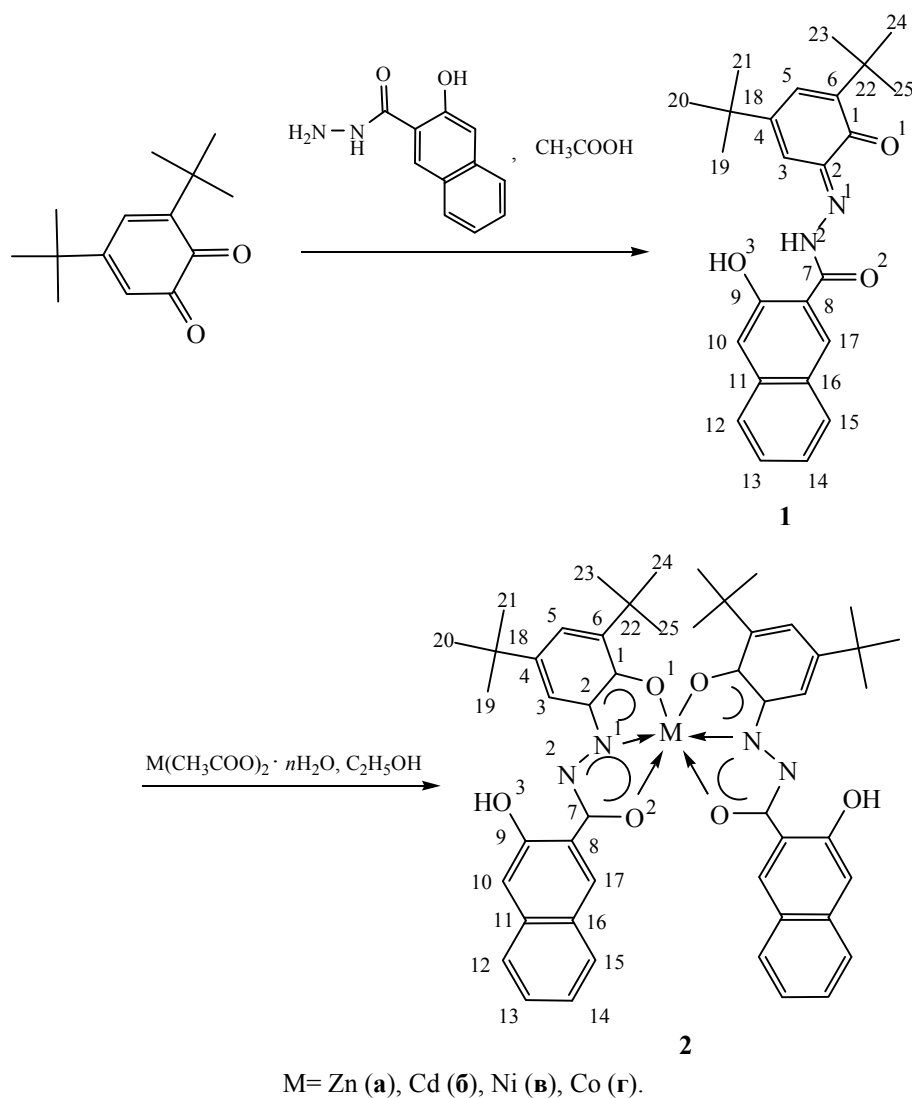
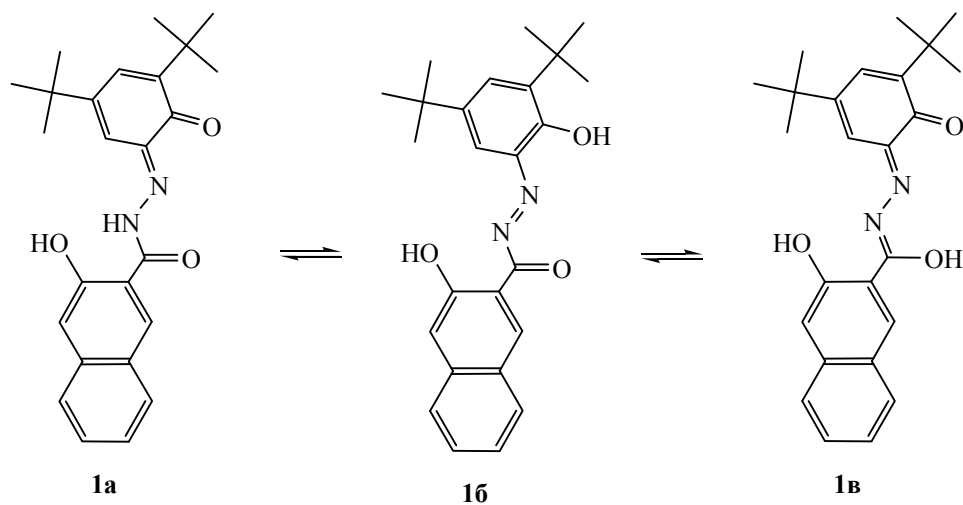


Схема 2.



устойчивой таутомерной формой является изомер **1a**. Полные энергии таутомеров **1b** и **1v** относительно самого устойчивого соединения **1a** выше на 2.8 и 14.2 ккал/моль, соответственно.

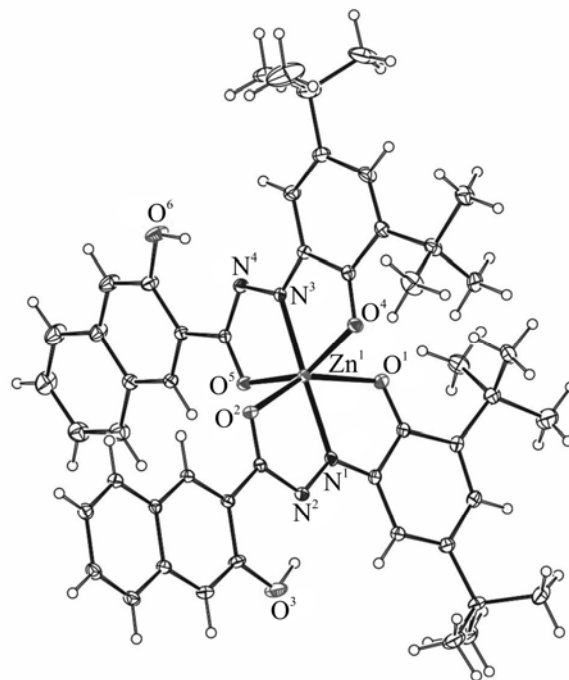
Строение полученных соединений исследовали методами гомо- и гетероядерной (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd , COSY, HSQC, HMBC) [19, 20] спектроскопии ЯМР. Для полного отнесения химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР использована двумерная импульсная последовательность COSY. Для полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C использованы двумерные импульсные последовательности HSQC, по которой однозначно определяются химические сдвиги протонированных углеродных атомов, и HMBC для отнесения химических сдвигов четвертичных углеродов.

В спектре ЯМР ^1H соединения **1** наблюдаются сигналы ароматических протонов при 6.90–7.37 м. д. и сигналы OH-протонов нафталинового и NH-протонов гидразонного фрагментов при 11.22 и 16.71 м. д. соответственно. Сигналы ^{15}N регистрируются методом HMBC при 357.4 (N^1) и 179.4 м. д. (N^2). На основании данных ЯМР ^{13}C (HSQC и HMBC) сделано отнесение сигналы углеродных атомов.

В ИК спектре соединения **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения 1664 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH})$ в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ вследствие сильной внутримолекулярной водородной связи в ИК спектре не наблюдаются.

При взаимодействии соединения **1** с гидратами ацетатов Zn(II) , Cd(II) , Ni(II) и Co(II) получены ярко-окрашенные комплексы **2a–г**. Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав M(HL)_2 . В ИК спектрах комплексов наблюдаются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в области $1638\text{--}1688\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых понижена по сравнению с лигандом **1** на $20\text{--}26\text{ см}^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H комплексов цинка **2a** и кадмия **2б** исчезают сигналы NH-протонов, а сигналы протонов OH-групп сдвигаются в слабое поле и проявляются при 12.18 и 12.37 м. д. соответственно. Сигналы ^{15}N сдвигаются при образовании комплексов в сильное поле [$\Delta\delta(\text{N}^1) = 17.97$ (**2a**), 9.9 м. д. (**2б**), что свидетельствует об образовании координационной связи $\text{N}^1 \rightarrow \text{M}$. Для анализа спектров ЯМР ^{13}C наиболее информативными являются изменения химических сдвигов ($\Delta\delta$) углеродных атомов C^1 , C^2 , C^7 , близко



Общий вид молекулы комплекса **2a** в кристалле (эллипсоиды тепловых колебаний приведены для 30% вероятности; молекула хлороформа не показана).

расположенных к центрам предполагаемой координации с атомами металлов по сравнению со спектром лиганда **1**. Малое изменение химических сдвигов атомов углерода C^1 и C^2 и достаточно большое для атома C^7 [$\Delta\delta(\text{C}^7) = 21.47$ (**2a**), 20.54 м. д. (**2б**)] в спектрах комплексов **2a, б** можно объяснить делокализацией двойной связи внутри циклов, содержащих атом металла (М) (схема 1, табл. 1). Сигналы ^{13}C ароматических атомов углерода в комплексах **2a, б** по сравнению с лигандом **1** практически не меняются или незначительно смещаются в сильное поле (табл. 1). Для комплекса кадмия **2б** проведены исследования на ядрах ^{113}Cd . Химический сдвиг ^{113}Cd (577.74 м. д.) свидетельствует об образовании связей Cd-N/O .

На основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N и квантово-химических расчетов сделан вывод о монодепротонировании лиганда **1** при образовании комплексов металлов и реализации его таутомерной формы **1a**.

Для комплекса цинка **2a** был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого находятся в хорошем соответствии с данными ЯМР. Структура комплекса **2a** показана на рисунке. К атому цинка в комплексе тридентатно координированы два органических лиганда,

Таблица 1. Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах атома цинка в структуре комплекса **2a**

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Zn ¹ –N ¹	2.037(2)	Zn ¹ –N ³	2.048(2)
Zn ¹ –O ¹	2.218(2)	Zn ¹ –O ⁴	2.158(2)
Zn ¹ –O ²	2.154(2)	Zn ¹ –O ⁵	2.121(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N ¹ –Zn ¹ –N ³	172.83(10)	O ⁵ –Zn ¹ –O ⁴	150.87(7)
N ¹ –Zn ¹ –O ⁵	101.38(8)	O ² –Zn ¹ –O ⁴	96.27(8)
N ³ –Zn ¹ –O ⁵	74.75(8)	N ¹ –Zn ¹ –O ¹	75.15(8)
N ¹ –Zn ¹ –O ²	75.11(8)	N ³ –Zn ¹ –O ¹	99.06(8)
N ³ –Zn ¹ –O ²	111.07(8)	O ⁵ –Zn ¹ –O ¹	95.97(8)
O ⁵ –Zn ¹ –O ²	96.35(8)	O ² –Zn ¹ –O ¹	149.50(7)
N ¹ –Zn ¹ –O ⁴	107.21(8)	O ⁴ –Zn ¹ –O ¹	86.14(8)
N ³ –Zn ¹ –O ⁴	76.23(8)		

представляющие собой монодепротонированный 3-гидроксинафтоилгидразон 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона. Координационный полиэдр атома цинка в комплексе – искаженный октаэдр, образованный двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода. Длины связей и валентные углы в координационном полиэдре атома цинка приведены в табл. 1.

Пятичленный металлхелатный цикл Zn¹N¹N²C⁷O² имеет конформацию *конверт*, клапан которого образован атомом Zn¹, выходящим из средней плоскости остальных атомов на 0.175 Å. Три других пятичленных цикла имеют практически плоское строение. Два пятичленных металлохелатных цикла, образованные каждым из лигандов, не копланарны; диэдральный угол между средними плоскостями циклов Zn¹N¹C²C¹O¹ и Zn¹N¹N²C⁷O² составляет 5.91°, а между средними плоскостями циклов Zn¹N³C²⁷C²⁶O⁴ и Zn¹N³N⁴C³²O⁵ – 3.21°. Диэдральный угол между средними плоскостями металлохелатных циклов Zn¹N¹C²C¹O¹ и Zn¹N³C²⁷C²⁶O⁴, включающих хинонные атомы кислорода лигандов, составляет 85.05°. В каждом из лигандов гидроксильные группы нафтольных фрагментов образуют достаточно прочные внутримолекулярные водородные связи: O³–H³⁰...N² [O³–H³⁰ 0.98, H³⁰...N² 1.68, O³...N¹ 2.541 (3) Å, O³H³⁰N² 145°] и O⁶–H⁶⁰...N⁴ [O⁶–H⁶⁰ 0.85, H⁶⁰...N⁴ 1.84, O⁶...N⁴ 2.601(3) Å, O⁶H⁶⁰N⁴ 149°].

Таблица 2. Спектрально-абсорбционные свойства соединений **1**, **2a**, **б** в ацетонитриле при 293 К

Соединение	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\epsilon, \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	456	7360
	353	19050
	275 пл	13360
	234	56440
2a	519	29430
	417	29870
	333 пл	13200
	270 пл	21250
	234	93030
2б	511	32740
	400	26820
	330 пл	14040
	270 пл	21570
	234	106270

Сольватная молекула хлороформа, входящая в кристаллическую структуру комплекса **2a**, занимает пустоты в кристаллической решетке; каких-либо специфических межмолекулярных взаимодействий в монокристалле комплекса не отмечено.

Комплексы никеля и кобальта **2в**, **г** парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эф}} = 3.01$ (293 К, **2в**) и 4.56 М. Б. (293 К, **2г**) практически не меняются с понижением температуры, что свидетельствует об их моноядерном строении с реализацией октаэдрических структур, аналогичных комплексу **2a**.

Исследование электронных спектров поглощения (ЭСП) и фотолуминесцентных свойств соединения **1** и полученных на его основе комплексов цинка **2a** и кадмия **2б** проведено при комнатной температуре в растворе ацетонитрила. Полученные данные представлены в табл. 2.

В спектральном диапазоне от 200 до 600 нм ЭСП соединения **1** характеризуется тремя полосами поглощения с максимумами при 234, 353, 275 нм и очень широкой полосой при 456 нм (табл. 2). Комплексные соединения **2a** и **2б** характеризуются близкими оптическими характеристиками. Комплексообразование приводит к батохромному смещению максимумов полос длинноволнового поглощения комплексов цинка **2a** и кадмия **2б** по сравнению с соединением **1** на

Таблица 3. Рассчитанные длины волн (λ), энергии электронных переходов (E) между соответствующими МО, вклады отдельных электронных переходов и силы осцилляторов (f) для соединения **1**, полученные из TD-DFT расчетов

λ , нм	E , эВ	Электронные переходы, (вклады, %)	f	Тип перехода
560.74	2.211	ВЗМО→НСМО (97)	0.004	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$ $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
488.94	2.536	ВЗМО-1→НСМО (75)	0.19	$\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$
390.62	3.174	ВЗМО-2→НСМО (92)	0.27	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$ $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
348.83	3.554	ВЗМО→НСМО+1 (86)	0.08	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
320.63	3.867	ВЗМО-6→НСМО (22) ВЗМО-4→НСМО (30) ВЗМО-1→НСМО+1 (37)	0.26	$\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$ $n_{\text{N=N}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$
312.35	3.969	ВЗМО-4→НСМО (49) ВЗМО-1→НСМО+1 (29)	0.19	$\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$
251.65	4.927	ВЗМО-9→НСМО (26) ВЗМО-8→НСМО (43)	0.15	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
246.29	5.034	ВЗМО-9→НСМО (32) ВЗМО-1→НСМО+2 (28) ВЗМО→НСМО+2 (11)	0.34	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$ $\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$
223.03	5.559	ВЗМО-5→НСМО+1 (17) ВЗМО→НСМО+3 (32) ВЗМО→НСМО+5 (12)	0.20	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
221.60	5.595	ВЗМО-15→НСМО (12) ВЗМО-5→НСМО+1 (22) ВЗМО→НСМО+3 (26)	0.24	$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$
209.17	5.927	ВЗМО-2→НСМО+2 (37) ВЗМО→НСМО+4 (17) ВЗМО→НСМО+5 (16)	0.35	$\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$

55–63 нм. В отличие от ЭСП соединения **1** ($\lambda_{\text{max}} = 456$ нм) в спектральном диапазоне от 380 до 700 нм в ЭСП комплексов **2a** и **2b** имеются две полосы поглощения с максимумами при 400–417 и 511–519 нм, что проявляется в более глубоком окрашивании их растворов (табл. 2). При этом комплекс цинка **2a** в сравнении с аналогичным по лигандному окружению комплексом кадмия **2b** демонстрирует небольшое (8 нм) батохромное смещение максимума длинноволновой полосы поглощения.

Как исходный лиганд **1**, так и металло-комплексы **2a** и **2b** не люминесцируют в растворе ацетонитрила при комнатной температуре.

Интерпретация ЭСП соединения **1** и комплексов **2a**, **б** проведена на основе квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT). Нами были

сопоставлены экспериментальные ЭСП с рассчитанными значениями электронных переходов для лиганда **1** и комплекса цинка **2a**. Теоретические ЭСП строили в виде суммы кривых Гауссова типа, положение и амплитуда которых определяется энергиями и силами осцилляторов электронных переходов соответственно. Расчетные значения энергий (E), длины волн (λ), силы осцилляторов (f) основных электронных синглет-синглетных переходов между граничными МО и их характер для лиганда **1** и комплексов **2a**, **б** приведены в табл. 3, 4.

Анализ TD-DFT расчетов ЭСП соединения **1** демонстрирует, что основные электронные переходы с высокими значениями сил осцилляторов f , определяющие полосы поглощения экспериментального спектра, происходят между граничными МО и по своей природе имеют

Таблица 4. Рассчитанные длины волн (λ), энергии электронных переходов (E) между соответствующими МО, вклады отдельных электронных переходов и силы осцилляторов (f) для комплексов **2a**, **б**, полученные из TD-DFT расчетов

2a					2б			
λ , нм	E , эВ	Электронные переходы, (вклады, %)	f	λ , нм	E , эВ	Электронные переходы, (вклады, %)	f	Тип перехода
678.19	1.828	V3MO→H3CMO (60) V3MO→H3CMO+1 (37)	0.002	665.67	1.863	V3MO→H3CMO (70) V3MO→H3CMO+1 (27)	0.004	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
641.74	1.932	V3MO-1→H3CMO (72) V3MO-1→H3CMO+1 (25)	0.007	664.81	1.865	V3MO-1→H3CMO (29) V3MO-1→H3CMO+1 (68)	0.004	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
566.54	2.188	V3MO-3→H3CMO+1 (23) V3MO-2→H3CMO (71)	0.028	567.14	2.186	V3MO-3→H3CMO+1 (35) V3MO-2→H3CMO (60)	0.005	LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
515.74	2.404	V3MO-3→H3CMO+1 (53) V3MO-2→H3CMO (11)	0.40	531.85	2.331	V3MO-3→H3CMO+1 (45) V3MO-2→H3CMO (23)	0.45	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
514.84	2.408	V3MO-3→H3CMO (38) V3MO-2→H3CMO+1 (24)	0.46	531.34	2.334	V3MO-3→H3CMO ((44) V3MO-2→H3CMO+1 (26)	0.45	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
440.34	2.816	V3MO-4→H3CMO (72) V3MO-4→H3CMO+1 (13)	0.13	434.64	2.853	V3MO-5→H3CMO+1 (37) V3MO-4→H3CMO (50)	0.25	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
431.99	2.870	V3MO-5→H3CMO (34) V3MO-4→H3CMO+1 (46)	0.17	431.61	2.873	V3MO-5→H3CMO (38) V3MO-4→H3CMO+1 (47)	0.29	ILCT/LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
367.23	3.376	V3MO-8→H3CMO (64) V3MO-7→H3CMO+1 (13)	0.13	360.78	3.437	V3MO-9→H3CMO (20) V3MO-8→H3CMO+1 (16) V3MO-7→H3CMO (43)	0.34	LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
365.87	3.389	V3MO-8→H3CMO (12) V3MO-7→H3CMO+1 (37)	0.17	358.41	3.459	V3MO-8→H3CMO+1 (43) V3MO-7→H3CMO+1 (18)	0.17	LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$
362.31	3.422	V3MO-8→H3CMO+1 (70)	0.20	358.01	3.463	V3MO-8→H3CMO (79)	0.07	LLCT $\pi \rightarrow \pi^*$

характер переноса заряда между различными частями молекулы. Как показал фрагментарный анализ распределения электронной плотности в лиганде **1**, для ВЗМО электронная плотность полностью локализована на гидразонном фрагменте (100%), для ВЗМО-1, наоборот, локализована на бензохинонном фрагменте (91%), тогда как для НСМО она, в основном, центрирована на бензохиноне (79% хинон + 21% гидразон). Исходя из данных табл. 3 и рассчитанных фрагментарных заселенностей граничных МО, наиболее длинноволновая широкая полоса А ЭСП лиганда **1** с максимумом около 456 нм определяется переходами ВЗМО→НСМО с очень малым значением силы осциллятора и намного более сильным переходом ВЗМО-1→НСМО, которые имеют характер переноса заряда $\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$, $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$ и $\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$ соответственно. Полоса В ЭСП с максимумом при 353 нм проявляется за счет переходов ВЗМО-2 (12% хинон + 88% гидразон) на НСМО

$\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$, $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$, тогда как коротковолновое плечо С этой полосы формируется путем переноса заряда с ВЗМО на НСМО+1 (19% хинон + 81% гидразон) $\pi_{\text{гидразон}} \rightarrow \pi_{\text{хинон}}^*$. Особенностью проявления полосы D является ее происхождение от нескольких переходов со значительными силами осцилляторов, основные из которых ВЗМО-1→НСМО+1 и ВЗМО-4 (85% хинон + 15% гидразон)→НСМО, имеющие характер $\pi_{\text{хинон}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$ и $n_{\text{N=N}} \rightarrow \pi_{\text{гидразон}}^*$. Узкая основная полоса поглощения Е соответствует многочисленным электронным переходам с нижележащих занятых орбиталей на высоколежащие свободные МО и их природа указана в табл. 4.

Как показали наши расчеты, электронное строение комплексов **2a** и **2б** оказалось близким, что проявляется в схожести их ЭСП. Характеристики электронных переходов для этих комплексов отличались незначительно, как это хорошо видно из данных табл. 4. Прежде всего,

следует отметить, что тот небольшой bathochromный сдвиг длинноволновой полосы А ЭСП комплекса **2a** по отношению к аналогичной полосе в ЭСП комплекса **2b** воспроизвести при расчетах не удалось. По-видимому, это обусловлено различным выбором базисных функций для атомов цинка и кадмия. Также хорошее совпадение расчета и экспериментального ЭСП достигается лишь при их сдвиге около 5–20 нм. Несмотря на это, основные группы электронных переходов со значительными силами осцилляторов находятся в хорошем согласии с экспериментом, что позволяет достоверно их отнести к наблюдаемым полосам поглощения.

Согласно расчетам, оба комплекса **2a, б** имеют практически вырожденные НСМО и НСМО+1, тогда как последующая НСМО+2 лежит примерно на 2 эВ выше. В связи с этим, длинноволновая структура ЭСП этих комплексов определяется суммой электронных переходов только на эти две вакантные МО (табл. 4). Второй особенностью является малый вклад орбиталей цинка и кадмия в граничные МО комплексов, так как они имеют заполненную nd^{10} -конфигурацию. Поэтому характер электронных переходов определяется, в основном, внутрилигандными $\pi \rightarrow \pi^*$ ILCT (intra-ligand charge transfer) и межлигандными LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) переносами заряда.

Исходя из искаженной октаэдрической структуры комплексов **2a, б**, электронное строение их занятых МО характеризуется наличием групп квазивырожденных уровней, электронные переходы с которых на две нижние вакантные НСМО и НСМО+1 формируют полосы поглощения А', А, В, С. Так, длинноволновую сторону А' асимметричного пика А определяют переходы с очень малыми силами осцилляторов с ВЗМО (100% гидразон₁) и ВЗМО-1 (99% гидразон₂), электронная плотность для которых локализована на гидразонных фрагментах лигандов (индексы 1 и 2 указывают два разных лиганда) и имеют характер ILCT/LLCT. Основная характеристическая полоса А формируется за счет очень сильных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов с квазивырожденных ВЗМО-2 (34% хинон₁ + 18% гидразон₁ + 32% хинон₂ + 16% гидразон₂) и ВЗМО-3 (30% хинон₁ + 18% гидразон₁ + 34% хинон₂ + 18% гидразон₂) с близким составом и ILCT/LLCT характером. Полоса поглощения В имеет аналогичную природу таковой в лиганде **1** и соответствует переходам ILCT/LLCT характера с ВЗМО-4 (75% гидразон₁) и

ВЗМО-5 (79% гидразон₂), для которых электронная плотность локализована в основном на гидразонных фрагментах лигандов.

Наконец, полоса С в ЭСП комплексов **2a, б** обусловлена большой группой LLCT-переходов с нижележащих занятых МО, основные из которых ВЗМО-7 (62% хинон₁) и ВЗМО-8 (62% хинон₂) имеют локализацию электронной плотности на хинонных фрагментах лигандов (табл. 4).

Таким образом, проведены комплексные ИК, ЯМР, УФ спектральные, квантово-химические и магнитные исследования впервые полученных 3-гидроксианфтоилгидразона 3,5-ди-*трем*-бутил-о-бензохинона и его комплексов с Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II). Октаэдрическое строение комплекса цинка установлено методом РСА. Аналогичное молекулярное строение приписано комплексам Cd(II), Ni(II) и Co(II). Проведена подробная интерпретация природы полос поглощения в ЭСП лиганда и комплексов Zn(II), Cd(II) на основе квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Varian Excalibur-3100 FT-IR в порошках методом нарушенного внутреннего отражения. Спектры ЯМР [600 (¹H), 151 (¹³C), 61 (¹⁵N), 133 МГц (¹¹³Cd)] получены на спектрометре AVANCE-600 (Bruker, Германия) при 303.0 К. Химические сдвиги ¹H и ¹³C приведены относительно сигналов растворителя (DMSO-*d*₆, CDCl₃). Для спектров ЯМР ¹⁵N и ¹¹³Cd в качестве стандартов использовали нитрометан и CdI₂ соответственно. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проводили весовым методом. Электронные спектры поглощения записывали для 2×10⁻⁵ М. растворов на спектрофотометре Cary 100 Varian. Флуоресцентные измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Для приготовления растворов использовали ацетонитрил (Aldrich) спектральной степени чистоты. Удельную магнитную восприимчивость в твердой фазе определяли относительным методом Фарадея в интервале температур 77.4–300 К, в качестве эталона для калибровки использовали Hg[Co(CNS)₄].

Монокристалл комплекса **2a** для РСА получен при медленном охлаждении раствора в хлороформе. Бесцветные кубические кристаллы (*M* =

991.71), моноклинные, параметры элементарной ячейки при 120(2) К: $a = 26.4890(17) \text{ \AA}$, $b = 9.8466(6) \text{ \AA}$, $c = 20.6371(13) \text{ \AA}$, $V = 4974.6(5) \text{ \AA}^3$, $\beta = 112.4550(10)^\circ$, пространственная группа $P21/c$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.324 \text{ г/см}^3$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 56160 отражений измеряли на дифрактометре Bruker APEX-II CCD [$\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$], графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 56.5^\circ$) для монокристаллического образца размером $0.42 \times 0.32 \times 0.24 \text{ мм}^3$. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT [21] и SADABS [22]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2_{hkl} . Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели *наездника* [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{eq}}(\text{C})$, где $n = 1.5$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1.2$ для остальных атомов C]. Окончательные факторы расхожимости $R_1 = 0.0525$ и $wR_2 = 0.1171$ для 7420 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.1018$ и $wR_2 = 0.1429$ для всех 11992 независимых отражений, 598 уточняемых параметров, GOOF = 0.972. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXL-2014/6 [23]. Для анализа структуры использовали программу PLATON [24]. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1524367).

Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN (G03) [25] в приближении теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory). Для оптимизации геометрии молекул использовали обменно-корреляционный функционал B3LYP [26, 27], валентно-расщепленный базис с эффективными потенциалами остова LANL2DZ [28] для атома кадмия (**2б**) и стандартный 6-311G** базис [29] для всех остальных атомов. Низшие возбужденные состояния молекул рассчитывали в приближении нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с B3LYP функционалом и базисом 6-31G(d). Для воспроизведения электронных спектров поглощения соединений вычисляли энергии вертикальных возбуждений для первых 50 синглетных возбужденных состояний. Эффект растворителя ацетонитрила на теоретические электронные спектры учитывали

стандартным методом поляризованной модели среды (PCM) [30], реализованным в GAUSSIAN-03.

Использовали коммерчески доступные (Alfa Aesar) 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон, 3-гидрокси-2-нафтоилгидразид, дигидраты ацетатов цинка и кадмия, тетрагидраты ацетатов цинка и кобальта.

2-(3'-Гидроксинафтоил-2')-3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксиазобензол (1). К раствору 1.1 г (0.005 моль) 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в 10 мл ледяной уксусной кислоты приливали при перемешивании раствор 1.0 г (0.005 моль) гидразида 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Через 3–5 мин начинается образование осадка. Продолжали перемешивание еще в течение 1 ч, затем осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из водного этанола (1:1), и сушили в вакуумном шкафу при 100°C. Выход 1.8 г (90%), ярко-красные кристаллы, т. пл. 161–162°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1664 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.27 с (9H, *t*-Bu), 1.40 с (9H, *t*-Bu), 6.94 д (1H_{Ar}, $^4J = 2.4 \text{ Гц}$), 7.32–7.40 м (1H_{Ar}), 7.54 т (1H, $^3J = 8.0 \text{ Гц}$), 7.72 д (1H_{Ar}, $^3J = 8.3 \text{ Гц}$), 7.97 д (1H_{Ar}, $^3J = 8.3 \text{ Гц}$), 8.39 с (1H_{Ar}), 11.16 с (1H, OH), 16.68 с (1H). Найдено, %: C 75.05; H 7.11; N 6.78; O 11.64. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 74.23; H 6.98; N 6.93; O 11.87.

Комплексы 2а–г. К раствору 0.4 г (1 ммоль) лиганда **1** в 10 мл этанола прибавляли при перемешивании раствор 0.11 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата цинка (**2а**) или 0.13 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата кадмия (**2б**), или 0.23 г (0.5 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля или кобальта (**2в**, **г**) в 5 мл этанола и кипятили 2 ч. По охлаждении осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакуумном шкафу при 100°C.

Бис[*N*-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-имино-3-гидроксинафталин-2-карбоксамидо]-цинк(II) (2а). Выход 0.30 г (68%), темно-фиолетовые кристаллы, т. пл. 235–236°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1643 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20 с (18H, *t*-Bu), 1.32 с (18H, *t*-Bu), 7.21 т (2H, Ar, $^3J = 7.4 \text{ Гц}$), 7.28 с (2H, Ar), 7.32–7.35 м (4H, Ar), 7.41 т (2H, Ar, $^3J = 7.5 \text{ Гц}$), 7.64 д (2H, Ar, $^3J = 8.3 \text{ Гц}$), 7.75 д (2H, Ar, $^3J = 8.3 \text{ Гц}$), 8.76 с (2H, Ar), 12.18 с (2H, OH). Найдено, %: C 69.10; H 6.14; N 6.62; Zn 7.55. $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$. Вычислено, %: C 68.84; H 6.24; N 6.42; Zn 7.49.

Бис[N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-имино-3-гидроксиафталин-2-карбоксамидо]-кадмий(II) (26). Выход 0.31 г (67%), фиолетовые кристаллы, т. пл. >250°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1643 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23 с (18H, *t*-Bu), 1.30 с (18H, *t*-Bu), 7.19–7.22 м (2H, Ar), 7.26 д (2H, Ar, $^4J = 2.4$ Гц), 7.30 с (2H, Ar), 7.34 д (2H, Ar, $^4J = 2.4$ Гц), 7.40–7.43 м (2H, Ar), 7.65 д (2H, Ar, $^3J = 9.2$ Гц), 7.76 д (2H, Ar, $^3J = 9.9$ Гц), 8.76 с (2H, Ar), 12.37 с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{113}Cd : δ_{Cd} 577.73 м. д. Найдено, %: C 65.70; H 5.88; N 6.09; Cd 12.60. $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{CdN}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 65.31; H 5.92; N 6.09; Cd 12.22.

Бис[N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-имино-3-гидроксиафталин-2-карбоксамидо]-никель(II) (2в). Выход 0.27 г (62%), фиолетовые кристаллы, т. пл. >250°C, $\mu_{\text{эф}} = 3.01$ М. Б. (293 К). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1639 (C=O). Найдено, %: C 69.41; H 6.10; N 6.75; Ni 7.20. $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{NiN}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.37; H 6.29; N 6.47; Ni 6.78.

Бис[N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-имино-3-гидроксиафталин-2-карбоксамидо]-кобальт(II) (2г). Выход 0.27 г (62%), фиолетовые кристаллы, т. пл. >250°C, $\mu_{\text{эф}} = 4.56$ М. Б. (293 К). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1638 (C=O). Найдено, %: C 69.48; H 6.39; N 6.51; Co 6.92. $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{CoN}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 69.35; H 6.29; N 6.47; Ni 6.81.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.5388.2017/8.9) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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; Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N., Tupolova Y.P., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 7. P. 643. doi 10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
2. Stadler A.-M., Harrowfield J. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. N 12. P. 4298. doi 10.1016/j.ica.2009.05.062
3. Dutta R.L., Hossain M.M. // J. Sci. Ind. Res. 1985. Vol. 44. N 12. P. 635.
4. Rollas S., Kucukguzel S.G. // Molecules. 2007. Vol. 8. P. 1910. doi 10.3390/12081910
5. Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 416 с.
6. Raghav V.N., Singh M. // Bioorg. Med. Chem. 2014. Vol. 22. P. 4233. doi 10.1016/j.bmc.2014.05.037
7. Mohammed K.O., Nissan Y.M. // Chem. Biol. Drug Design. 2014. Vol. 84. P. 473. doi 10.1111/cbdd.12336
8. Попов Л.Д., Буланов А.О., Распопова Е.А., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Кобелева О.И., Валова Т.М., Барачевский В.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 980; Popov L.D., Bulanov A.O., Raspopova E.A., Morozov A.N., Scherbakov I.N., Kobeleva O.I., Valova T.M., Barachevskii V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 6. P. 1111. doi 10.1134/S1070363213060182
9. Попов Л.Д., Ореховский В.С., Ревинский Ю.В., Шепеленко Е.Н., Бородин С.А., Корецкий И.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 753; Popov L.D., Orekhovskii V.S., Revinskii Y.V., Shepelenko E.N., Borodkin S.A., Koretskii I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 945. doi 10.1134/S1070363217050097
10. Chaur M.N., Collado D., Lehn J.M. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 248. doi 10.1002/chem.201002308
11. Lygaitis R., Getautis V., Grazulevicius J.V. // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 770. doi 10.1039/b702406c
12. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 6. С. 403; Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. N 6. P. 401. doi 10.1134/S1070328410060011
13. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Р.М., Луков В.В. Комплексы металлов с гидразонами. М.: Наука, 1990. С. 110.
14. Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Туполова Ю.П., Бурлов А.С., Александров Г.Г., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. хим. 2011. Т. 37. № 7. С. 483; Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P., Burlov A.S., Lukov V.V., Kogan V.A., Aleksandrov G.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. Vol. 37. N 7. P. 483. doi 10.1134/S1070328411060078
15. Katyal M., Dutt G. // Talanta. 1975. Vol. 22. P. 151. doi 10.1016/0039-9140(75)80161-5
16. Su Xin, Aprahamian I. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 1963. doi 10.1039/c3cs60385g
17. Бурлов А.С., Гарновский А.Д., Алексеенко В.А., Мистрюков А.Э., Сергиенко В.С., Залетов В.Г., Луков В.В., Хохлов А.В., Порай-Кошиц М.А. // Коорд. хим. 1992. Т. 18. № 8. С. 859; Burlov A.S., Garnovskii A.D., Alekseenko V.A., Mistryukov A.E., Sergienko V.S., Zaletov V.G., Lukov V.V., Khokhlov A.V., Porai-Koshits M.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1992. Vol. 18. N 8. P. 859.
18. Бурлов А.С., Кузнецова Л.И., Адамова С.И., Курбатов В.П., Бондаренко Г.И., Гарновский А.Д. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 804; Burlov A.S., Kuznetsova L.I., Adamova S.I., Kurbatov V.P., Bondarenko G.I., Garnovskii A.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. Vol. 70.

- N 5. P. 750.
19. *Mason J.* // Multinuclear NMR. New York: Plenum Press, 1987. 639 p. doi 10.1007/978-1-4613-1783-8
 20. *Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A.* Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. London; New York: Oxford Univ. Press, 1987. 610 p.
 21. SMART and SAINT, Release 5.0, Area Detector control and Integration Software, Bruker AXS, Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
 22. *Sheldrick G.M.* SADABS: A Program for Exploiting the Redundancy of Area-detector X-Ray Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1999.
 23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
 24. *Spek A.L.* // J. Appl. Crystallogr. 2003. Vol. 36. P. 7. doi 10.1107/S0021889802022112
 25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Jr., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Piskorz Q., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision A.1 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA, 2003.
 26. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
 27. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
 28. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 270. doi 10.1063/1.448799
 29. *Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G., Allaham M.A., Shirley W.A., Mantzaris J.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. P. 2193. doi 10.1063/1.455064
 30. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009

Synthesis, Structure, and Spectral Properties of 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone 3-Hydroxynaphthoylhydrazone and Its Complexes with Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)

A. S. Burlov^{a,*}, S. B. Zaichenko^a, L. D. Popov^b, V. G. Vlasenko^c, G. S. Borodkin^a,
N. I. Makarova^a, I. S. Vasilchenko^a, E. V. Korshunova^a, K. A. Lysenko^d,
S. I. Levchenkov^{b,e}, and I. N. Shcherbakov^b

^a Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
pr. Stachki 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia
*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

^b Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^c Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^d N.A. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^e Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

Received October 25, 2018; revised October 25, 2018; accepted November 1, 2018

New complexes of Zn(II), Cd(II), Ni(II) and Co(II) with 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone 3-hydroxynaphthoylhydrazone were synthesized. Composition, structure, magnetic and spectral properties of the compounds obtained were studied by the methods of elemental analysis, IR, ¹H NMR, UV spectroscopy, X-ray diffraction, quantum-chemical calculations and magnetochemistry.

Keywords: acyl hydrazones, *o*-quinone, metal complexes, magnetochemistry