

СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНА 5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛ-4-КАРБАЛЬДЕГИДА

© 2020 г. А. Н. Морозов^{a,*}, И. Н. Щербаков^a, Е. А. Распопова^a,
С. И. Левченков^{a,b}, Л. Д. Попов^a, Ю. О. Ткачёва^a

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: anmorozov@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2019 г.

После доработки 6 июля 2019 г.

Принято к печати 11 июля 2019 г.

Синтезирован ферроценоилгидразон 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида – потенциально тридентатно координирующая хелатирующая система. С помощью методов элементного анализа, ИК, электронной, ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N спектроскопии (с применением корреляционных 2D методик ¹H–¹H COSY, ¹H–¹H NOESY, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBC, ¹H–¹⁵N HMBC), квантовой химии установлено строение полученного соединения и его равновесных форм в растворе. При взаимодействии гидразона с ионами переходных металлов образуются металлохелаты, состав которых, а также способ координации и таутомерная форма координированного лиганда зависят от природы металла-комплексобразователя.

Ключевые слова: гидразоны, ферроцен, пиразол, комплексы переходных металлов, таутомерия

DOI: 10.31857/S0044460X20020158

Комплексообразующая способность соединений, включающих моно- или дизамещенный ферроценовый фрагмент изучена достаточно хорошо [1, 2]. В качестве хелатирующих агентов в таких молекулах наиболее часто выступают α- и β-дикетонные, карбоксильные группы [3], азометины и гидразоны [4–6]. Кроме указанных групп, в качестве заместителей периферийной части молекулы такие соединения включают разнообразные координационно пассивные и активные заместители различной дентатности.

В качестве такого заместителя нами использован пиразольный фрагмент. Пиразолоновые производные склонны к фотохромным превращениям [7–12], они применяются в качестве красителей [13]. Выбор пиразолонового фрагмента в качестве структурного компонента системы на основе ферроценоилгидразида обусловлен разнообразием его

таутомерных форм, каждая из которых способна выступать в качестве дополнительного координирующего агента [14–19].

В синтезированной нами лигандной системе можно условно выделить три фрагмента А–В, определяющих структурную изменчивость молекулы **1** (H₂L, схема 1).

Схема 1.

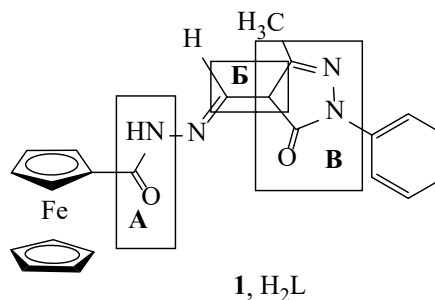
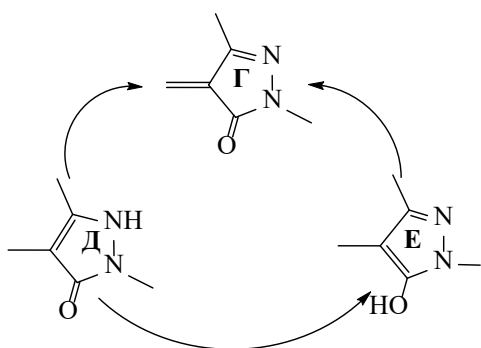


Схема 2.

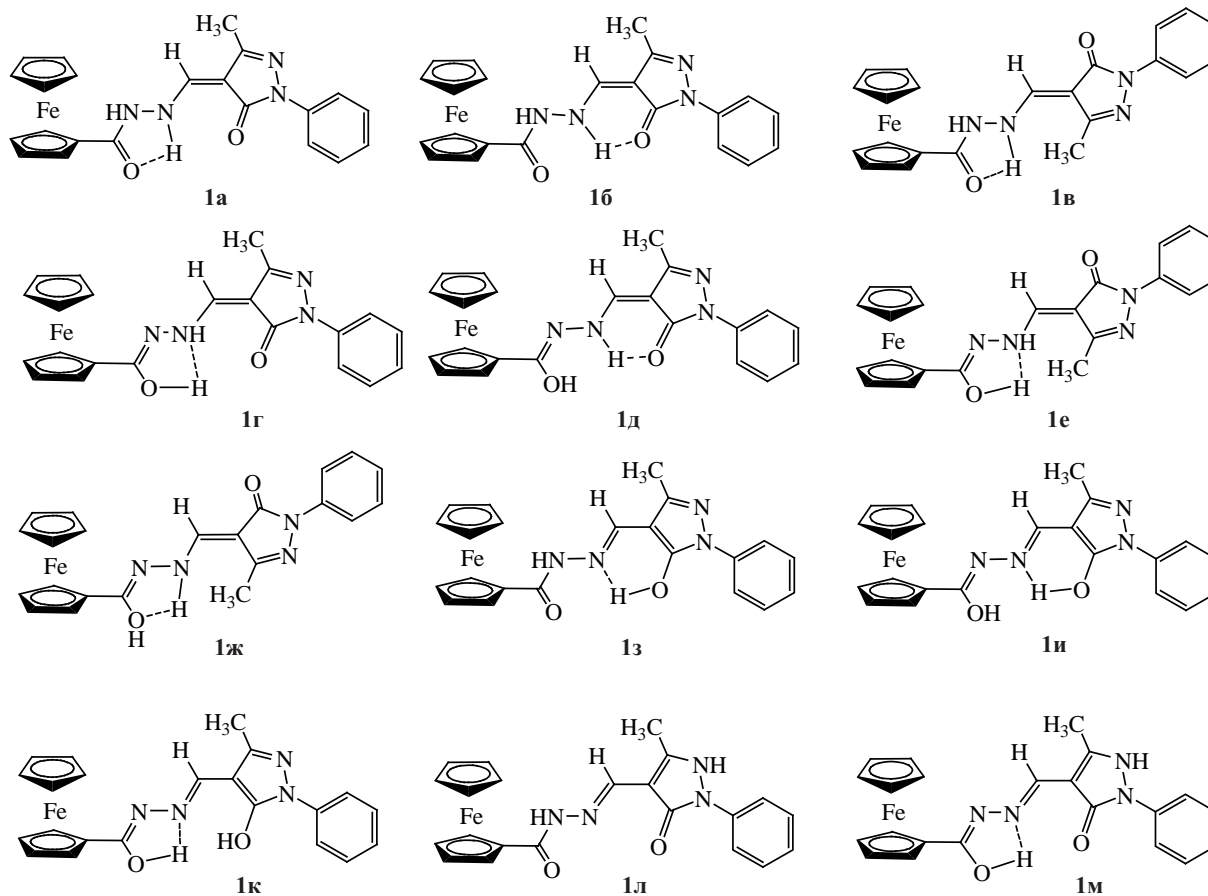


В молекуле ферроценоилгидразона **1** возможны обратимые переходы между гидразиновой и α -гидроксиазиновой таутомерными формами А, *Z,E*-изомерами и таутомерами формы Б. Замещенный пиразолоновый фрагмент В может существовать в виде трех таутомерных форм: 4-метилилиден-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она (Г), 1,2-дигидро-3*H*-пиразол-3-она (Д), 1*H*-пиразол-3-ола (Е)

(схема 2). Различные сочетания фрагментов А–Е позволяют предположить возможность существования 12 форм (**1а–м**, схема 3).

Набор форм, целесообразных для теоретического рассмотрения в качестве возможных к реализации, может быть сокращен при их детальном рассмотрении. Формы **1а**, **1в** не располагают ресурсом по стабилизации внутримолекулярной водородной связью из-за разворота групп С=О и N–H гидразиновой группировки, вызванного отталкиванием неподеленных пар атомов азота. Такое предположение подтверждается данными квантово-химических расчетов, показавших, что оптимизированная геометрия таких молекул не содержит водородной связи между гидразидным и пиразолоновым фрагментами. Формы **1г**, **1е** и **1ж** также исключены из рассмотрения, так как образование водородной связи в них вряд ли возможно из-за сопряжения α -гидроксиазиновой группы через неподеленную электронную пару концевого

Схема 3.



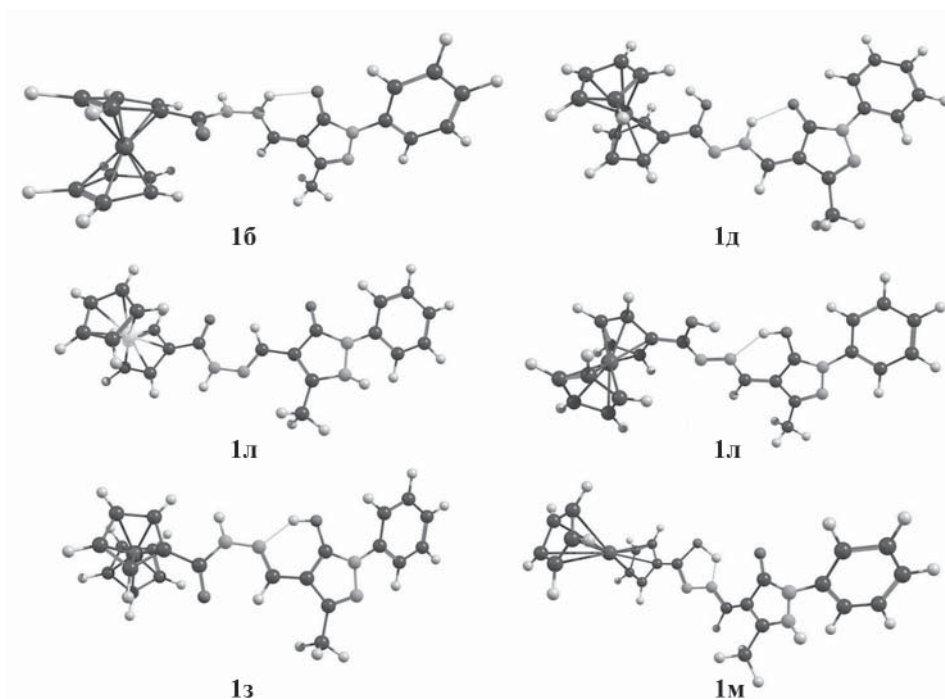


Рис. 1. Оптимизированные структуры ферроценоилгидраза 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида.

атома азота ферроценоилгидразиновой группы с π -системой 4-метилилден-2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-оновой формы Г. Данное обстоятельство делает маловероятным пирамидальное окружение указанного атома азота, и, как следствие, препятствует образованию водородной связи. Формы **1и** и **1к** фактически эквивалентны, поскольку внутримолекулярная водородная связь в них должна иметь характер, приближенный к бифуркатному. Таким образом, к рассмотрению в качестве потенциальных лигандов приняты формы **1б**, **д**, **з**, **к–м** (рис. 1).

Теоретический анализ относительной устойчивости указанных форм проводили методом DFT. Рассчитаны полные энергии, а также энергии с учетом энергии нулевых колебаний (ZPE) и свободной энергии для стандартных условий. По данным квантово-химических расчетов (табл. 1), наиболее устойчива форма лиганда **1б**, а наиболее близка к ней по энергии – форма **1з**.

Переход ферроценоилгидразиновой части молекулы в α -гидроксиазиновую форму сопровождается дестабилизацией структуры, а трансформация пиразольного фрагмента в форму Д практически сводит к нулю вероятность существования мо-

лекулы, включающей форму Д гетероциклической компоненты.

Расчеты подтверждают предположение о том, что оптимизация молекулярной геометрии рассмотренных форм лиганда включает взаимное удаление (разворот) отталкивающихся неподеленных пар атомов азота в группировке $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{NH}$, а также π -сопряжение неподеленной пары терминальной аминогруппы ферроценоилгидраза с ее пиразольной частью, что ведет к уплощению координационно активной части молекулы с одновременным нарушением условий образования внутримолекулярной водородной связи (в некоторых вариантах ее локализации, возможных лишь без учета указанного эффекта).

Для корректного отнесения полос поглощения в ИК спектрах был проведен квантово-химический расчет спектральных параметров для наиболее устойчивых форм лиганда. Сравнение рассчитанных и экспериментальной форм спектров в коротковолновой области позволило сделать вывод об отсутствии форм **1б** и **1д** в поликристаллическом образце, поскольку наблюдаемые коэффициенты поглощения полос валентных колебаний связей N–H и O–H в экспериментально зарегистриро-

Таблица 1. Относительные энергии конформеров ферроценоилгидразона 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида, вычисленные на основании полной энергии, энергии с учетом нулевых колебаний (*ZPE*) и свободной энергии

Форма	Форма структурного элемента			Энергия, ккал/моль		
	А	Б	В	<i>E</i>	<i>E</i> + <i>ZPE</i>	ΔG_{298}°
1б	Гидразинометилденная	Z	Г	0	0	0
1з	Гидразон	–	Е	2.39	2.39	2.42
1д	α -Гидроксиазиновая	Z	Г	4.63	4.23	5.98
1и	α - Гидроксиазиновая	–	Е	7.45	7.23	7.91
1л	Гидразон	–	Д	9.85	–	–
1м	α - Гидроксиазиновая	–	Д	14.81	–	–

Таблица 2. Данные электронной спектроскопии для соединения **1**

Полоса	λ , нм	ϵ , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹	λ , нм	ϵ , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹	λ , нм	ϵ , л·см ⁻¹ ·моль ⁻¹
	pH < 7		pH = 7		pH > 7	
1	232	28000	232	29700	243	34200
2	250 пл	21000	250	23000	268	33000
3	315	17700	317	18400	339	28400
4	350	14700	359	17300	–	–
5	450 пл	1900	452 пл	1880	440 пл	7500

ванном спектре оказались значительно выше, чем теоретически рассчитанные для указанных форм. Сравнительный анализ спектров в среднечастотной области позволил сделать предположение о совместном присутствии в поликристаллическом образце формы **1з** и енолизованной структуры **1к**, так как экспериментальный спектр в данной области представляет собой суперпозицию соответствующих спектральных диаграмм, рассчитанных для данных форм.

Наиболее высокочастотные полосы при 3380 и 3125 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям связи N–H остатка гидразина и связи O–H пиразольного фрагмента молекулы соответственно. Полоса поглощения при 1680 см⁻¹ отнесена к деформационно-валентному колебанию группировки NH–C(O) (полоса «амид 1» характерна для всех ацилгидразинов). Асимметричное валентное колебание сопряженной группировки N=C–C=N проявляется в виде полосы с максимумом поглощения при

1645 см⁻¹. Полосы при 1580 и 1550 см⁻¹ отнесены к ν (C=N) гидразона и пиразола соответственно. В высокочастотной области зарегистрированы полосы крутильных колебаний циклопентадиеновых колец вокруг оси симметрии пятого порядка. Другие отнесения представляются менее надежными из-за наложения спектров двух форм.

Для растворов соединения **1** в этаноле получены электронные спектры (табл. 2), изучена зависимость спектров поглощения от pH раствора. В кислой среде форма спектра практически не меняется. Наблюдаются лишь незначительные гипохромный и гипсохромный (9 нм) эффекты для длинноволновой полосы 4 (табл. 2), что можно объяснить протонированием атома азота пиразолонового фрагмента. Данные полосы отнесены к π – π^* -переходам.

В щелочной среде спектр претерпевает существенные изменения. Коротковолновые полосы в УФ области с максимумами при 232 и 252 нм (при

pH = 7) претерпевают умеренный батохромный сдвиг, сопровождающийся значительным увеличением коэффициента экстинкции. Вместо двух длинноволновых полос с максимумами поглощения при 317 и 359 нм (при pH = 7) наблюдается одна (339 нм), при этом ее коэффициент экстинкции значительно выше, чем у исходных полос. Подобный эффект можно объяснить одно- или двукратным депротонированием молекулы гидразона **1**, сопровождающимся удлинением цепи сопряжения за счет перехода его в соответствующую форму (например, **1к** или **1м**, рис. 1). Как известно, удлинение цепи сопряжения способствует углублению цветности.

Полоса поглощения $d-d^*$ -перехода ($\lambda_{\max} \approx 450$ нм), характерная для ферроценовых структур, в кислой среде не претерпевает батохромного смещения, что указывает на отсутствие протонирования ферроценовой структуры по атому железа. В соответствии с расчетами [20], протонирование атома железа приводит к значительному клиновидному искажению сэндвича и, как следствие, к снятию вырождения и к такой трансформации граничных орбиталей ферроцена ($e_{1,g}^* \rightarrow a_2 + b_1$; $a'_{1,g} \rightarrow 2a_1$; $e_{2,g} \rightarrow 1a_1 + b_2$;) при которой существенно уменьшается разность энергий ВЗМО и НСМО. Это должно приводить к понижению энергии электронных переходов с участием полученных молекулярных орбиталей, т. е. к батохромному сдвигу полос при 380 и 440 нм (для незамещенного ферроцена).

Как следует из результатов работ по изучению протонирования ферроцена [21–26], способ локализации протона (по атому железа или по π -системе Sr-кольца) зависит от pH среды. В сильнокислых средах протонируется атом железа [21–23], а в слабокислых (pH = 4) – циклопентадиеновое кольцо [24–25]. По-видимому, протонирование сэндвича по Sr-кольцу приводит к существенному увеличению дипольного момента перехода и, как следствие, к четырехкратному возрастанию интенсивности указанной полосы.

Спектр ЯМР ^1H гидразона **1** (300 МГц, ДМСО) позволяет сделать заключение о сосуществовании в растворе по крайней мере двух форм молекулы. Такой вывод следует из наблюдаемого расщепления большинства сигналов. В виде синглетов зарегистрированы лишь трехпротонный сигнал

метильной группы замещенного пиразольного фрагмента (при 2.20 м. д.) и слабополюсный однопротонный синглет группы NH гидразоновой части молекулы (при 15.43 м. д.).

Общая интегральная интенсивность сигналов металлоценовой структуры (область 4.20–4.95 м. д.) соответствует 9 протонам. Сигналы попарно расщеплены, что, по нашему мнению, не следует ассоциировать с вицинальным взаимодействием из-за слишком больших кажущихся вицинальных констант (25.6 и 18.1 Гц), большой разницы между ними и из-за явно несимметричного характера расщепления. Кроме того, расщепление наблюдается даже в спектре незамещенного циклопентадиенового кольца. Расщепление сигналов, по нашему мнению, связано с существованием в растворе двух наиболее устойчивых форм лиганда **1б** и **1з**.

Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения **1** в области сигналов ферроценовых протонов состоит из трех двухкомпонентных сигналов AA', BB' и CC'. Для каждой пары наблюдается близкое соотношение интегральных интенсивностей компонент, отнесенных к минорной и доминантной форме: 0.435 (A'/A), 0.466 (B'/B) и 0.460 (C'/C). Это позволило найти усредненное значение константы равновесия $K = 0.454$ и рассчитать величину ΔG_{298}° изомеризации (0.47 ккал/моль).

Разложение спектра ЯМР ^1H в диапазоне 4.20–4.95 м. д. на лоренцевы компоненты показало, что сигналы замещенного кольца (B, B', C и C') представляют собой комплексные трехкомпонентные системы, в то время как сигналы незамещенного Sr-кольца (A и A') – типичные синглеты. Состав и структура комплексных сигналов практически одинаковы, сохраняется приблизительно постоянное отношение интенсивностей компонент. Разность частот для сгруппированных в пары относительно менее интенсивных (краевых) лоренцевых компонент во всех четырех сигналах практически одинакова и составляет в среднем 3.82 Гц, что, однако, не позволяет отнести их к категории АВ-дублетов (для протонов в положениях 2,5 и 3,4 замещенного циклопентадиенильного кольца). Такому способу отнесения препятствует явно выраженная асимметрия пар лоренцевых компонент, не ассоциируемая с ядерным эффектом Оверхаузера вследствие одинакового порядка взаимного расположения высоко- и низкоинтенсив-

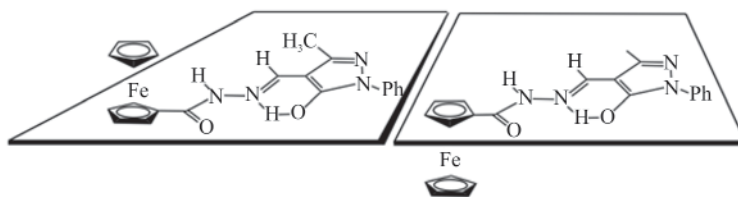


Рис. 2. Зеркальные изомеры (показан пример для формы **16**).

ной компонент парных лоренцевых компонент на шкале химических сдвигов. По тем же причинам рассмотрение сигналов В, В', С, и С' как триплетов представляется не вполне обоснованным. Такой сигнал появился бы только при равенстве вицинальной и дальней констант ${}^3J(\text{H}_2\text{H}_3)$ [${}^3J(\text{H}_5\text{H}_4)$] и ${}^3J(\text{H}_2\text{H}_4)$ [${}^3J(\text{H}_5\text{H}_3)$] для соответствующих протонов Ср-кольца, что маловероятно даже с учетом имеющегося в нем π -сопряжения.

Исходя из изложенного, выдвинуто предположение о том, что каждый из двух таутомеров **16** и **13** представлен двумя конформациями, являющимися по сути зеркальными изомерами (рис. 2). Стабилизация каждой из конформаций, возможно, связана с разнохарактерным π -сопряжением ароматической системы Ср-колец сэндвича с π -системой карбонильной группы (и всего гидразиновой участка молекулы). Предположение о таком сопряжении вполне согласуется с оптимизированными структурами обеих форм лиганда. Неравенство интенсивности соответствующих лоренцевых компонент свидетельствует о нерацемическом характере смеси энантиомеров.

Следует отметить, что неравенство интенсивностей крайних лоренцевых компонент в каждом из четырех сигналов ставит под сомнение другую возможную трактовку их происхождения, связанного со снятием магнитной эквивалентности с химически эквивалентных протонов $\text{H}^{2,5}$ и $\text{H}^{3,4}$ замещенного Ср-кольца при сопряжении его π -системы с π -связью карбонильной группы. Однако такой эффект возможен, и его следует иметь в виду при интерпретации спектральных свойств координационных соединений с лигандом **13**.

Наличие в сигналах наиболее интенсивной центральной лоренцевой компоненты может быть связано с еще одним конформационным переходом, при котором сэндвич изменяет симметрию с D_{5h} на D_{5d} . Такое предположение основывается на

низком энергетическом барьере (3.8 ± 1.3 кДж/моль) перехода из призматической конфигурации в антипризматическую [26]. Отсутствие расщепления обсуждаемой лоренцевой компоненты связывается с малой частотной разницей между сигналами обеих форм по сравнению со скоростью конформационного обмена, что приводит к коалесценции сигналов ротамеров.

Предположению о присутствии в растворе двух форм лиганда **16** и **13** соответствует также вид слабopольного участка спектра ЯМР ${}^1\text{H}$. Здесь зарегистрирован однопротонный синглет группы NH гидразиновой фрагмента при 15.43 м. д., а также два сигнала при 12.70 и 10.79 м.д. Первый из них уширен и отнесен к сигналу группы OH формы **13** (доминантная форма); второй сигнал также несколько уширен и отнесен к протону терминальной группы NH гидразиновой части формы **16** (минорная форма). Соотношение интенсивностей данных сигналов 0.457 почти в точности соответствует соотношению форм, установленному при анализе спектра в диапазоне сигналов металлоценовой структуры. Найденное значение K_c не учитывали при расчете ее среднего значения, так как по известным причинам определение интегральной интенсивности кислых протонов не всегда в достаточной степени надежно. Интенсивность всех указанных слабopольных сигналов существенно понижается при добавлении к образцу D_2O , что подтверждает обменный характер протонов в соответствующих этим сигналам группах.

Видинальное взаимодействие между протонами вторичных аминогрупп не зарегистрировано (как и в группировке $=\text{CH}-\text{NH}$), что довольно распространено для протонов, имеющих кислый характер, и связывается обычно с быстрым протонным обменом.

Спектр в области ароматических протонов хорошо разрешен. Форма сигналов укладывается в

Таблица 3. Данные ИК спектроскопии и магнетохимии для соединений 1–3

№	M ²⁺	Состав	ν(N–H)	ν(O–H)	ν(C=O)		ν(C=N)		π _{Fe–Cr}		μ _{эфф} , М.Б.
					пиразол	гидразон	гидразон	пиразол			
1	–	H ₂ L	3380	3125	1711 сл	1680 ^б	1645	1580	485	505	–
2а	Zn ²⁺	M(HL) ₂	3371	–	–	1627	1597	1578	492	513	–
2б	Cd ²⁺	M(HL) ₂	3380	–	–	1620	1600	1578п	484	508	–
2в	Ni ²⁺	M(HL) ₂	3374	–	–	1627	1601	1569	495	516	3.02
3	Cu ²⁺	ML·H ₂ O	–	3280 ^а	–	–	1608	1595	482	508	1.86

^а Полоса H₂O. ^б Валентно-деформационные колебания кето-иминной группы.

концепцию сосуществования в растворе двух форм лиганда **1б** (минорная форма) и **1з** (доминантная форма). Более интенсивные компоненты сигналов кольцевых протонов в положениях 3 и 4, отнесенные к преобладающей форме лиганда, несколько смещены в слабое поле. Зарегистрированы два триплета с химическими сдвигами 7.39 (минорная форма) и 7.45 м. д. (доминантная форма) с соответствующими вицинальными константами 8.0 и 7.8 Гц, отнесенные к *мета*-протонам ароматических колец в обеих формах. Общая интенсивность триплетов соответствует двум протонам. Сигнал кольцевых протонов в *пара*-положениях форм **1б** и **1з** также зарегистрирован в виде двух триплетов с химическими сдвигами 7.19 м. д. (³J = 7.8 Гц) и 7.11 м. д. (³J = 7.3 Гц) и суммарной интенсивностью, соответствующей одному протону. В этой же области зарегистрирован синглет протона группы N=CH доминантной формы лиганда с химическим сдвигом 7.23 м. д. Однако его интенсивность занижена и составляет ~0.73H.

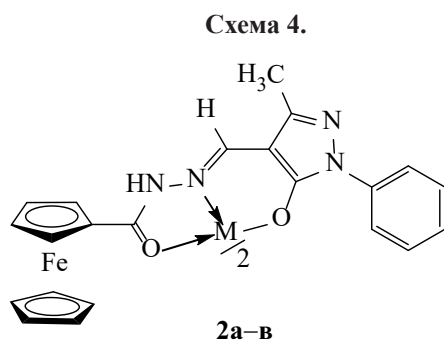
Дублеты *орто*-протонов при 7.98 и 7.96 м. д. накладываются друг на друга. Вицинальная константа для доминантной формы **1з** равна 8.2 Гц; определение константы для минорной формы **1б** затруднено из-за наложения сигналов. Суммарная интенсивность дублетов завышена и соответствует 2.27H, что может быть объяснено вкладом второго синглета метинового протона минорной формы лиганда. Суммарная интегральная интенсивность указанных компонент сигнала в точности соответствует одному протону (0.73 + 0.27), что свидетельствует в пользу предположения о разделении сигналов протона группы =CH для разных форм молекулы, хотя ранее найденное соотношение интенсивностей не выполняется (0.370 против

0.454). Это связано с описанным выше наложением сигналов, затрудняющим точное определение интенсивностей составляющих его элементов.

Таким образом, на основании анализа спектральных и расчетных данных можно сделать предположение о том, что в твердом состоянии соединение существует в виде двух форм **1к** и **1з**, а в растворе присутствуют формы **1б** и **1з** в соотношении ~1:2.

Соединение **1** вступает в реакции комплексообразования с ионами металлов Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺. По данным элементного анализа, металл и лиганд входят в комплексы в соотношении 1:2 (M = Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺) и 1:1 (M = Cu²⁺). Характеристики ИК спектров комплексов первых трех металлов (табл. 3) сходны. В спектрах комплексов по сравнению со спектром соединения **1** отмечается исчезновение полосы валентно-деформационных колебаний группировки C(O)–NH (амид 1) и сохранение полосы ν(N–H), причем ее положение в спектре практически не изменяется. В спектрах всех трех комплексов наблюдаются полосы поглощения координированных связей C=N и C=O гидразоновой группировки. Полоса валентных колебаний связи O–H исчезает. То, что полоса поглощения группировки «амид 1» трансформировалась в автономные полосы ν(N–H) и ν(C=O), по-видимому, обусловлено координацией карбонильной группы к металлу.

С учетом указанных особенностей спектров и данных анализа комплексам **2** приписано октаэдрическое строение M(HL)₂ (схема 4). Значение магнитного момента комплекса никеля(II) также косвенно свидетельствует в пользу предположения об октаэдрическом окружении металла.



M = Zn²⁺ (**2a**), Cd²⁺ (**2б**), Ni²⁺ (**2в**).

С целью подтверждения строения полученных координационных соединений было предпринято детальное исследование диамагнитных комплексов с помощью спектроскопии ЯМР высокого разрешения (600 МГц) на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N, в том числе с применением корреляционных 2D-методик (¹H–¹H COSY, ¹H–¹H NOESY, ¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMQC, ¹H–¹⁵N HMQC).

В спектре комплекса цинка **2a** зарегистрирован сильнополюсный шестипротонный синглет при 2.24 м. д., отнесенный к метильным группам. Двухпротонный синглет при 8.43 м. д. отнесен к сигналу протона группы N=CH, претерпевшего существенный слабополюсный сдвиг по сравнению со спектром соединения **1**. Сигнал группы NH (12.00 м. д.) сместился в сильное поле. Его относительная интегральная интенсивность соответствует двум протонам.

Сигналы протонов ароматических колец хорошо разрешены, они представлены набором из трех сигналов. Дублет (4H) при 7.90 м. д. соответствует сигналу протонов в *орто*-положениях; двухпротонный триплет при 6.98 м. д. – протонам в *пара*-положениях колец; резонанс атомов водорода в *мета*-положениях зарегистрирован с химическим сдвигом 7.23 м. д. (4H). Наблюдаемая вицинальная константа несколько уменьшается в ряду ${}^3J_{орто} > {}^3J_{мета} > {}^3J_{пара}$, принимая значения 8.0, 7.8 и 7.3 Гц соответственно. Применение методики ¹H–¹H COSY позволило установить дальнейшее спин-спиновое взаимодействие между *орто*- и *пара*-протонами, ${}^4J_{HH} = 1.3$ Гц, типичное для спиновых систем ABC в ароматическом кольце. Наблюдаемая асимметрия мультиплетов вызвана ядерным эффектом Оверхаузера для соответствующих пар

протонов, что подтверждается соответствующими кросс-пиками на диаграммах ¹H–¹H NOESY.

Косвенным подтверждением предложенного строения комплекса **2a**, по-видимому, можно считать большую близость указанных выше вицинальных констант для комплекса аналогичным константам для формы лиганда **1з**, чем для формы **1б**. Таким образом, при комплексообразовании равновесие между этими формами смещается в сторону доминантной формы **1з**. Некоторое смещение всех сигналов в сильное поле связано с уменьшением дезэкранирующего эффекта атома кислорода при переходе карбонильной группы в форме **1б** (C=O) пиразолонового фрагмента в спиртовую (C–OH) с последующей ее координацией к атому металла. По нашему мнению, указанные особенности укрепляют состоятельность предположения о координации лиганда в виде монодепротонированной формы **1з** (рис. 1) и свидетельствуют в пользу предложенного способа координации лиганда (структура **2**).

Как и в случае исходного соединения **1**, особенностью спектра ЯМР ¹H комплекса в диапазоне 4–5 м. д. является расщепление сигналов ферроценовой структуры. Однако в данном случае требуется иная интерпретация этого явления. Незамещенные Sr-кольца представлены десятипротонным синглетом с химическим сдвигом 4.12 м. д., дополнительных компонент у данного сигнала нет. Сигналы протонов замещенного кольца расщеплены. Как и в случае исходного лиганда, слишком большое различие кажущихся вицинальных констант (вкуче с нетипичным значением ${}^3J_{HH}$ для слабополюсного сигнала – 32.6 Гц против 6.0 Гц для сильнополюсного) делает невозможным отнесение их к дублетам, несмотря на равенство интенсивностей парных компонент для каждого из сигналов. Такой характер расщепления связан со снятием магнитной эквивалентности с химически эквивалентных кольцевых протонов из-за π-сопряжения карбонильной группы и Sr-лиганда, обусловившего трансформацию спиновой системы A₂B₂ в систему AA'BB'.

Такое предположение подтверждается соответствующими кросс-пиками для магнитно-связанных пар протонов при их взаимодействии через три и четыре σ-связи. Разложение сигналов на лоренцевы компоненты позволило рассчитать зна-

чение косвенных КССВ (${}^3J_{AB} = {}^3J_{A'B'} = 1.5$ Гц). В диаграмме ${}^1\text{H}$ – ${}^1\text{H}$ NOESY присутствуют кросс-пики, соответствующие слабому прямому спин-спиновому взаимодействию между протонами $\text{H}^{2,3}$ и $\text{H}^{4,5}$ замещенного циклопентадиенового кольца.

Данные спектроскопии ЯМР ${}^{13}\text{C}$ (600 МГц) также подтверждают факт магнитной неэквивалентности атомов углерода замещенного Ср-кольца. Спектры были получены с применением методики широкополосной развязки от протонов. Точное отнесение сигналов выполнено с привлечением данных гетероядерной корреляционной методики HSQC (для ядерной пары ${}^1\text{H}$ – ${}^{13}\text{C}$). Наиболее слабopольный сигнал при 71.56 м. д. отнесен к атому углерода C^1 замещенного кольца. Атомы углерода в положениях 2 (C – H_A) и 5 (C – H_A') имеют химические сдвиги 67.73 и 68.68 м. д. соответственно. Атомы углерода в положениях 3 (C – H_B) и 4 (C – H_B') имеют химические сдвиги 71.15 и 71.18 м. д. Таким образом, в Ср-кольце наиболее слабopольные протоны химически связаны с относительно более сильнопольными атомами углерода, что может быть объяснено кольцевыми токами, приводящими к дополнительному экранированию соответствующих ядер ${}^1\text{H}$. Ядра ${}^{13}\text{C}$ в положениях 3 и 4 почти эквивалентны, что следует из близости значений их химических сдвигов.

Сделанным выводам не противоречат данные двумерных корреляционных спектров НМВС (для ядерных пар ${}^1\text{H}$ – ${}^{13}\text{C}$ и ${}^1\text{H}$ – ${}^{15}\text{N}$), в которых регистрируются слабые взаимодействия протонов метильной группы с обоими атомами N пиразола (${}^3J_{\text{HN}}$ и ${}^4J_{\text{HN}}$), а также взаимодействие протона группы $\text{N}=\text{CH}$ с атомами азота гидразоновой части молекулы (${}^2J_{\text{HN}}$ и ${}^3J_{\text{HN}}$). Протоны в *орто*-положениях бензольного кольца магнитно связаны с ближайшим к ним атомом азота (196.5 м. д.) пиразольной части; взаимодействие с более удаленным атомом N (273.6 м. д.) не зарегистрировано. Химические сдвиги ядер ${}^{15}\text{N}$ азометиновой и NH групп имеют значения 166.6 и 224.6 м. д. соответственно.

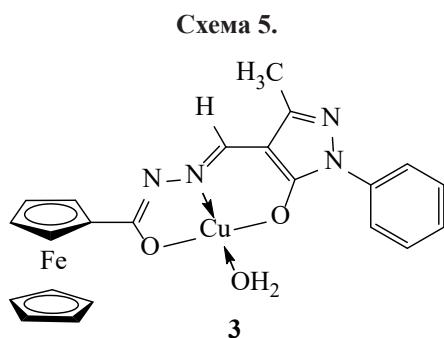
Данные спектроскопии ${}^1\text{H}$ – ${}^1\text{H}$ NOESY свидетельствуют об относительно близком пространственном расположении метильной группы и протона группы $\text{N}=\text{CH}$ и, следовательно, о плоском строении координированного лиганда, обусловленном сопряжением пиразол–гидразон.

Корреляционные спектры НМБС, HSQC для различных ядерных пар (${}^1\text{H}$ – ${}^{13}\text{C}$, ${}^1\text{H}$ – ${}^{15}\text{N}$) содержат наборы кросс-пигов, подтверждающих магнитную связанность различных удаленных друг от друга ядер и подтверждают строение комплекса **2**. Полный список отнесений сигналов для спектров ЯМР ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ и ${}^{15}\text{N}$ приведен в экспериментальной части.

В спектре ЯМР ${}^1\text{H}$ (300 МГц) комплекса кадмия(II) **2б** зарегистрирован набор сигналов, сходный с таковым для комплекса цинка. Сильнопольный шестипротонный синглет при 2.22 м. д. отнесен к протонам метильных групп. Сигналы протонов незамещенных циклопентадиеновых колец зарегистрированы с химическим сдвигом 4.16 м. д.; сигналы замещенных колец имеют вид несколько уширенных четырехпротонных синглетов со значениями химических сдвигов 4.49 и 4.97 м. д. Спектр в области ароматических протонов хорошо разрешен и состоит из трех сигналов: двухпротонного триплета (6.96 м. д.), четырехпротонного триплета (7.24 м. д.) и четырехпротонного дублета (7.89 м. д.) с усредненной вицинальной константой 7.6 Гц. Протоны групп $\text{N}=\text{CH}$ дают в спектре синглет с сателлитами, обусловленными расщеплением их сигнала на кадмии(II), ${}^3J_{\text{Hcd}} = 24.0$ Гц. Такое значение вполне укладывается в ряд величин, характерных для расщепления сигнала ${}^1\text{H}$ на ядре изотопа ${}^{111}\text{Cd}$. Сигнал аминогруппы зарегистрирован в виде уширенного двухпротонного синглета с химическим сдвигом 11.95 м. д.

В отличие от цинкового, для кадмиевого комплекса **2б** не регистрируется расщепления сигналов замещенного Ср-кольца, сигналы лишь несколько уширены. Однако сходство форм спектров и их характеристик позволяет сделать заключение о том, что эти координационные соединения изоструктурны.

Комплекс меди(II), по-видимому, имеет иное строение, чем металлохелаты цинка(II), кадмия(II) и никеля(II). По данным элементного анализа, ему приписан состав $\text{CuL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (схема 5). В пользу координации лиганда в виде дважды депротонированной α -оксиазиновой формы свидетельствует исчезновение полос $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК спектре соединения, в связи с чем комплексу с $\text{Cu}(\text{II})$ приписана структура **3** (схема 5).



Магнитный момент комплекса (1.86 М.Б.) согласуется с плоскоквадратным строением координационного узла. Одно из координационных мест металла занято молекулой воды, достраивающей координационный узел до плоского квадрата, что подтверждается появлением в ИК спектре комплекса коротковолновой полосы с максимумом при 3280 см^{-1} (табл. 3).

Таким образом, на основании данных физико-химического исследования и квантово-химических расчетов показано, что ферроценоилгидразон 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида существует в растворе в виде двух таутомерных форм. Способ координации лиганда к металлу и его координированная форма зависят от типа металла-комплексобразователя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С. Количество железа определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1N (Carl-Zeiss Jena); определяли концентрацию в растворах, полученных кислотным разложением точной навески анализируемого образца с последующим разбавлением. ИК спектры получены для суспензии образцов в нуйоле на спектрометре Varian Scimitar 1000 FT-IR в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Спектры ЯМР ^1H соединения **1** и комплекса кадмия(II) **2** регистрировали в ДМСО- d_6 на приборе Bruker AM-300 (300 МГц). Спектры ЯМР ^1H комплекса цинка(II) в ДМСО- d_6 , а также 2D гетеро- и гомоядерные корреляционные спектры ($^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$ NOESY, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HMBC, $^1\text{H}\text{--}^{15}\text{N}$ HMBC) получены на приборе Bruker Avance 600 (600 МГц). Внутренний стандарт – ТМС. Электронные спектры поглощения получены на приборе Varian Cary 5000 в области $196\text{--}800\text{ нм}$ для растворов образцов в этаноле ($c = 10^{-5}, 10^{-4}$ моль/л, кюветы толщиной

1 см). Магнетохимические измерения выполнены с помощью относительного метода Фарадея при комнатной температуре; в качестве эталона для калибровки использовали тетрароданокобальтат ртути(II).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian'03 [27]. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [28]. Расчеты электронного и пространственного строения соединений в газовой фазе и в растворе проводили методом DFT с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [29–31] и базисного набора 6-311++G(d,p). Структуру молекул оптимизировали по всем естественным переменным без ограничений на симметрию. Минимумы на поверхности потенциальной энергии идентифицировали для каждой структуры, рассчитывая матрицы силовых постоянных и частот нормальных колебаний.

Для синтеза соединения **1** использовали гидразид ферроценкарбоновой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегид, полученные по методикам [32, 33].

N'-[(5-Гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)метилен]ферроценоилгидразид (**1**). К горячему раствору 2.02 г (10 ммоль) 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбальдегида в 25 мл этанола добавляли горячий раствор 2.44 г (10 ммоль) гидразида ферроценкарбоновой кислоты в 30 мл этанола. В смесь добавляли 3 капли ледяной уксусной кислоты, кипятили 3 ч и оставляли на ночь. Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этанола и ДМФА (1:2). Выход 33%, т. пл. 180°C . ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380 (NH), 3125 (OH), 1711 (C=O, пиразолон), 1680 (NH + C=O), 1645 (C=N, гидразон), 1580 (C=N, пиразол), 505, 485 (Fe–Cr). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: форма **1b** (68.8%), 2.20 с (3H, CH₃), 4.24 с (5H, C₅H₅), 4.55 с (2H, H^{3,4}, C₅H₄), 4.91 с (2H, H^{2,5}, C₅H₄), 7.19 т (1H, H⁴, C₆H₅, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 7.22 с (1H, N=CH), 7.45 т (2H, H^{3,5}, C₆H₅, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 7.98 д (2H, H^{2,6}, C₆H₅, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц), 10.79 с [1H, NH–NH–C(O)], 15.43 с [1H, NH–NH–C(O)]; форма **1z** (31.2%), 2.20 с (3H, CH₃), 4.32 с (5H, C₅H₅), 4.46 с (2H, H^{3,4}, C₅H₄), 4.85 с (2H, H^{2,5}, C₅H₄), 7.11 т (1H, H⁴, C₆H₅,

$^3J_{\text{NH}} = 7.3$ Гц), 7.39 т (2Н, Н^{3,5}, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 8.0$ Гц), 7.96 д (2Н, Н^{2,6}, С₆Н₅), 7.97 с (1Н, N=CH), 12.70 с (1Н, OH) 15.43 [1Н, =N–NH–C(O)]. Найдено, %: С 62.18; Н 5.01; N 12.63; Fe 12.43. С₂₂Н₂₀FeN₄O₂. Вычислено, %: С 61.68; Н 4.67; N 13.08; Fe 13.08.

Бис(3-метил-1-фенил-*N'*-{2-(ферроценкарбонил)гидразинилиден}метил}-1*H*-пиразол-5-олято)цинк(II) (2а). К кипящему насыщенному раствору 1 ммоль соединения **1** в этаноле добавили кипящий насыщенный раствор 1 ммоль ацетата цинка в этаноле. Полученную смесь кипятили 20 мин. Коричневый осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 78%, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3371 (NH), 1627 (C=O, гидразид), 1597 (C=N, гидразон), 1578 (C=N, пиразол), 513, 492 (Fe–Cr). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.24 с (6Н, CH₃), 4.12 с (10Н, С₅Н₅), 4.45 с (2Н, Н³, С₅Н₄), 4.47 с (2Н, Н⁴, С₅Н₄), 4.88 с (2Н, Н², С₅Н₄), 4.93 с (2Н, Н², С₅Н₄), 6.98 т (2Н, Н⁴, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 7.3$ Гц), 7.23 т (4Н, Н^{3,5}, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 7.8$ Гц), 7.90 д (4Н, Н^{2,6}, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 8.0$ Гц), 8.43 с (2Н, N=CH), 11.98 с (2Н, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_{C} , м. д.: 12.43 (CH₃), 67.73 (C⁵, С₅Н₄), 68.69 (C², С₅Н₄), 69.74 (С₅Н₅), 71.16 (Н⁴, С₅Н₄), 71.18 (Н³, С₅Н₄), 71.57 (Н¹, С₅Н₄), 95.15 (C⁴, пиразол), 118.28 (Н^{2,6}, С₆Н₅), 123.25 (Н⁴, С₆Н₅), 128.30 (Н^{3,5}, С₆Н₅), 139.79 (Н¹, С₆Н₅), 145.12 [C–C(H)=N], 147.38 [C–C(CH₃)=N], 162.76 [C=C(O)–N(Ph)], 166.95 [Cr–C(O)–NH]. Спектр ЯМР ¹⁵N (ДМСО-*d*₆), δ_{N} , м. д.: 166.6 (NH–N=CH), 196.5 (Ph–N–N=C), 224.6 (NH–N=CH), 273.6 (Ph–N–N=C). Найдено, %: С 58.11; Н 4.53; N 12.18; Fe 12.54. С₄₄Н₃₈Fe₂N₈O₄Zn. Вычислено, %: С 57.45; Н 4.13; N 12.19; Fe 12.19.

Бис(3-метил-1-фенил-*N'*-{2-(ферроценкарбонил)гидразинилиден}метил}-1*H*-пиразол-5-олято)кадмий(II) (2б) получали по аналогичной методике. Выход 57%, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3380 (N–H), 1620 (C=O, гидразид), 1600 (C=N, гидразон), 1578п (C=N, пиразол), 508, 484 (Fe–Cr). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.22 с (6Н, CH₃), 4.16 с (10Н, С₅Н₅), 4.50 с (4Н, Н^{3,4}, С₅Н₄), 4.97 с (4Н, Н^{4,5}, С₅Н₄), 6.96 т (2Н, Н⁴, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 7.5$ Гц), 7.24 т (4Н, Н^{3,5}, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 7.5$ Гц), 7.89 д (4Н, Н^{2,6}, С₆Н₅, $^3J_{\text{NH}} = 7.8$ Гц), 8.45 с+д (2Н, N=CH, $^3J_{\text{Hcd}} = 24.0$ Гц), 11.95 с (2Н, NH). Найдено, %: С 54.21; Н 4.24; N 12.01; Fe 11.94.

С₄₄Н₃₈СdFe₂N₈O₄. Вычислено, %: С 54.66; Н 3.93; N 11.59; Fe 11.59.

Бис(3-метил-1-фенил-*N'*-{2-(ферроценкарбонил)гидразинилиден}метил}-1*H*-пиразол-5-олято)никель(II) (2в) получали по аналогичной методике. Выход 81%, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3374 (N–H), 1627 (C=O, гидразон), 1601 (C=N, гидразон), 1569 (C=N, пиразол), 516, 495 (Fe–Cr). Найдено, %: С 58.44; Н 4.34; N 12.68; Fe 12.09. С₄₄Н₃₈Fe₂N₈NiO₄. Вычислено, %: С 57.83; Н 4.16; N 12.27; Fe 12.27.

***N*-[(3-Метил-5-оксидо-1-фенил-1*H*-пиразол-4-ил)метилен]ферроценкарбонилгидразоноато(аква)медь(II) (3).** К кипящему насыщенному раствору 1 ммоль соединения **1** в этаноле добавляли кипящий насыщенный раствор 1 ммоль ацетата меди в метаноле. Полученную смесь кипятили 15 мин. Коричневый осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 87%, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3280 ш (O–H, H₂O), 1608 (C=N, гидразон), 1595 (C=N, пиразол), 508, 482 (Fe–Cr). Найдено, %: С 51.51; Н 4.39; N 11.46; Fe 10.67. С₂₂Н₂₁CuFeN₄O₃. Вычислено, %: С 51.87; Н 4.13; N 11.00; Fe 11.00.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kogan V.A., Morozov A.N. Ferrocene-Based Metallochelates. In: Electron Structure and High-Temperature Chemistry of Coordination Compounds / Ed. Yu. Buslaev. New York: Nova Science Publishers, Inc., 1996. P. 75.
2. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.В. // Усп. хим. Т. 78. № 7. С. 697; Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N., Tupolova Yu.P., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 7. P. 64. doi 10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
3. Guo D., Li Y., Duan C., Mo H., Meng Q. // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. N. 8. P. 2153. doi 10/1021/ic0205132
4. Manzur C., Fuentealba M., Hamon J.-R., Carrillo D. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. P. 765. doi 10.1016/j.ccr.2009.11.001

5. Manzur C., Zuniga C., Millan L., Fuentealba M., Mata J.A., Hamon J.-R., Carrillo D. // *New J. Chem.* 2004. Vol. 28. P. 134. doi 10.1039/B308626G
6. Li M.-X., Yan L., Wang J.-P., Zhou J. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2006. Vol. 62. P. m2518. doi 10.1107/S1600536806035665
7. Chai H., Liu G., Liu L., Jia D. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2005. P. 2590. doi 10.1016/j.saa.2004.09.027
8. Peng B.-H., Liu G.-F., Liu L., Jia D.-Z., Yu K.-B. // *J. Photochem. Photobiol.* 2005. Vol. 171. P. 243. doi 10.1016/j.jphotochem.2004.10.011
9. Peng B.-H., Liu G.-F., Liu L., Jia D.-Z., Yu K.-B. // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 692. P. 217. doi 10:1016/j.molstruc.2004.02.011
10. Wang J., Liu L., Liu G., Zhang L., Jia D. // *Struct. Chem.* 2007. Vol. 18. P. 59. doi 10.1007/s11224-006-9121-2
11. Wu D.-L., Liu L., Liu G.-F., Jia D.-Z. // *J. Mol. Struct.* 2007. Vol. 806. P. 197. doi 10:1016/j.theochem.2006.11.027
12. Zhong Y., Liu L., Liu G., Wu D., Guo J., Jia D. // *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 889. P. 259. doi 10:1016/j.molstruct.2008.02.021
13. Christie R.M., Howie B.D. // *Dyes Pigm.* 2009. Vol. 80. N. 2. P. 245. doi 10.1016/j.dyepig.2008.07.006
14. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 2909. doi 10:1016/j.ccr.2005.03.013
15. Туполова Ю.П., Щербаков И.Н., Ткачев В.В., Попов Л.Д., Левченков С.И., Четверикова В.А., Шилов Г.В., Алдошин С.М. // *Коорд. хим.* 2018. Т. 44. № 1. С. 43; Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Tkachev V.V., Popov L.D., Levchenkov S.I., Chetverikova V.A., Shilov G.V., Aldoshin S.M. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44. N 2. P. 132. doi 10.7868/S0132344X18010061
16. Попов Л.Д., Бородин С.А., Туполова Ю.П., Клецкий М.Е., Буров О.Н., Власенко В.Г., Бурлов А.С., Щербаков И.Н., Зубенко А.А., Деркун А.В. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1187; Popov L.D., Borodkin S.A., Tupolova Yu.P., Kletsii M.E., Burov O.N., Vlasenko V.G., Borlov A.S., Shcherbakov I.N., Zubenko A.A., Derkun A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 7. P. 1706. doi 10.1134/S1070363215070233
17. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Минин В.В., Александров Г.Г., Уголкина Е.А., Луков В.В., Коган В.А. // *Коорд. хим.* 2013. Т. 39. № 12. С. 743; Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Minin V.V., Aleksandrov G.G., Ugolkova E.A., Lukov V.V., Kogan V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 39. N 12. P. 849. doi 10.7868/S0132344X13110078
18. Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Lukov V.V., Minin V.V., Starikova Z.A., Ivannilova E.V., Tsaturyan A.A., Kogan V.A. // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 405. P.169. doi 10.1016/j.ica.2013.05.032
19. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Александров Г.Г., Старикова З.А., Луков В.В., Коган В.А. // *ЖСХ.* 2015. Т. 56. № 1. С.109; Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Aleksandrov G.G., Starikova Z.A., Lukov V.V., Kogan V.A. // *J. Struct. Chem.* 2015. Vol. 56. N 1. P.102. doi 10.1134/S002247661501014X
20. Lauher J.W., Hoffmann R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. N. 7. P. 1729. doi 10.1021/ja00423a017
21. Curphey T.J., Santer J.O., Rosenblum M., Richards J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. N 19. P. 5249. doi 10.1021/ja01504a062
22. Несмеянов А.Н., Курсанов Д.Н., Сеткина В.Н., Кулякова Н.В., Кочеткова Н.С. // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук.* 1962. № 11. С. 1932.
23. Cerrichelli G., Illuminati G., Ortaggi G., Giuliani A.-M. // *J. Organomet. Chem.* 1977. Vol. 127. N 3. P. 357. doi 10.1016/S0022-328X(00)98072-0
24. Pavlik J., Subrt J. // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1967. Vol. 32. N 1. P.76. doi 10.1135/cccc19670076
25. Floris B., Illuminati G., Jones P.E., Ortaggi G. // *Coord. Chem. Rev.* 1972. Vol. 8. N 1–2. P7 39. doi 10.1016/S0010-8545(00)80049-1
26. Haaland A., Nillsson J.E. // *Acta Chem. Scand.* 1968. Vol. 22. P. 2653. doi 10.3891/acta.chem.scand.22-2653
27. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr, Vreven T., 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 Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., 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 D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
28. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>

29. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 45. P. 11623. doi 10.1021/j100096a001
30. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913.
31. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
32. *Распопова Е.А., Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербakov И.Н., Коган В.А., Левченков С.И.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 8. С. 1351; *Распопова Е.А., Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербakov И.Н., Коган В.А., Левченков С.И.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 8. P. 1586. doi 10.1134/S1070363208080215
33. *La Cour A., Hazell A.* // Acta Cryst. (E) // 2007. Vol. E63. P. m330. doi 10.1107/S1600536806055887

Structure, Spectral Properties and Complexing Ability of 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-one Ferrocenoylhydrazone

A. N. Morozov^{a,*}, I. N. Shcherbakov^a, E. A. Raspopova^a, S. I. Levchenkov^{a,b},
L. D. Popov^a, and Yu. O. Tkacheva^a

^a Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: anmorozov@sfedu.ru

Received July 6, 2019; revised July 6, 2019; accepted July 11, 2019

A potentially tridentate coordinating chelating ligand system 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one ferrocenoylhydrazone was synthesized. Elemental analysis, IR, electronic spectroscopy, ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR spectroscopy (using ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC, ¹H-¹⁵N HMBC 2D correlation techniques) data, as well as quantum chemistry methods allowed to establish the structure of the obtained ligand and its equilibrium forms existed in the solution. The reactions of 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one ferrocenoylhydrazone with some transition metal ions afforded metal chelates, the composition of which, as well as the mode of coordination and type of tautomeric form of the coordinated ligand, depend on the type of metal.

Keywords: hydrazone, ferrocene, pyrazole, transition metal complexes, tautomerism