

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦИЛГИДРАЗОНА НА ОСНОВЕ *o*-(ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА И РЕАКТИВА ЖИРАРА Т

© 2021 г. Л. Д. Попов^{a,*}, С. И. Левченков^{a,b}, В. В. Луков^a, К. Б. Гишко^a, С. А. Бородкин^a, Ю. П. Туполова^a, О. И. Аскалепова^a, В. Г. Власенко^c, Д. В. Спиридонова^d, В. А. Лазаренко^e, А. С. Бурлов^f, И. Н. Щербаков^a

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

^b Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^c Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^d Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^e Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^f Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 ноября 2020 г.

После доработки 5 ноября 2020 г.

Принято к печати 20 ноября 2020 г.

Синтезирован и исследован новый гидразон – продукт конденсации *o*-(тозиламино)бензальдегида и реактива Жирара Т, а также комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II) и Fe(III) на его основе. Строение и свойства гидразона изучены с привлечением ИК, УФ, ПМР, масс-спектрологии и потенциометрии. Структура комплекса никеля(II) установлена методом РСА.

Ключевые слова: гидразоны, комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты, магнетохимия, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X21010121

Гидразоны карбонильных соединений обладают разнообразной биологической активностью [1–3], высокой комплексообразующей способностью [4–6], фотохимическими [7, 8], электрохимическими [9, 10], сенсорными [11–13] свойствами. При взаимодействии с ионами металлов они образуют моно-, би- и полиядерные комплексы с магнетохимическими [14, 15], фотолюминесцентными [16, 17], каталитическими [18, 19], ингибирующими [20] свойствами. Некоторые гидразоны *o*-(тозиламино)бензальдегида и их металлокомплексы были получены ранее [21–28].

В качестве гидразинной компоненты для синтеза ацилгидразона **1** (схема 1) нами использован

реактив Жирара Т – 2-гидразинил-N,N,N-триметил-2-оксоэтанаминия хлорид, применяющийся для выделения кетонов из природных масел [29] и для получения их водорастворимых производных, что важно для практического использования. Гидразоны на основе реактива Жирара Т находят применение в хроматографии [30], обладают биологической активностью [31], являются ингибиторами коррозии стали [32]. Ранее были изучены металлокомплексы с некоторыми гидразонами реактива Жирара Т [33–36].

Гидразон **1** выделен в форме соли, растворимой в воде, спиртах, нерастворимой в хлороформе, ацетоне, CCl₄. Гидразон **1** идентифицирован на

Схема 1.

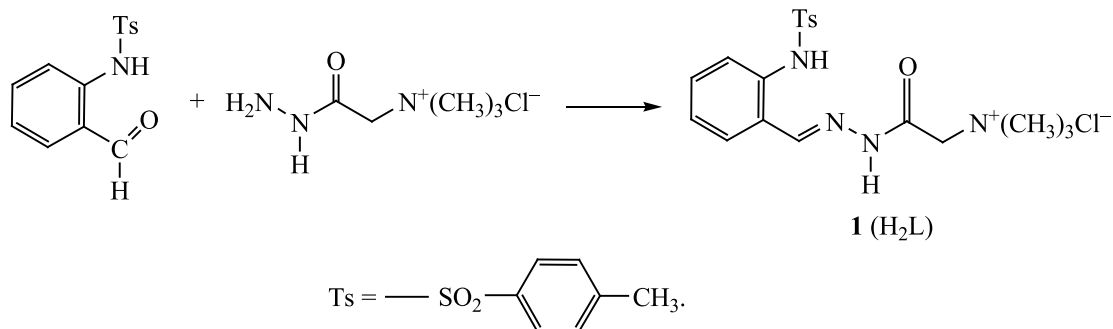
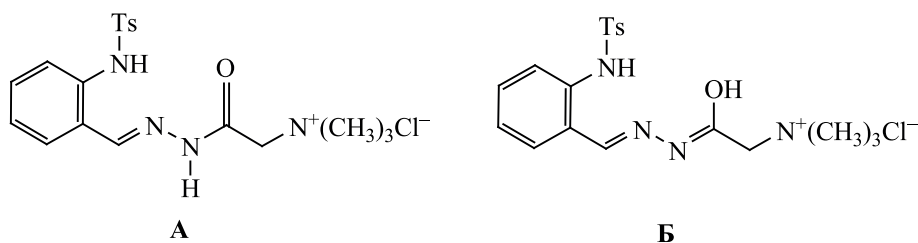


Схема 2.



основе данных элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и потенциометрии. В его масс-спектре отсутствует пик молекулярного иона, что свидетельствует о неустойчивости соединения к электронному удару, регистрируется пик иона [M – HCl]⁺, m/z 388, характерный для гидрохлорида, и присутствуют пики разной интенсивности от фрагментов, образующиеся при его распаде.

На основании спектра ЯМР ¹H можно предполагать существование в растворе двух таутомерных форм **А**, **Б** гидразона **1** (схема 2): в интерва-

ле от 10 до 14 м. д. наблюдаются четыре сигнала (вместо ожидаемых двух), соответствующие группам NH и OH, в областях от 4 до 5 и от 8 до 9 м. д. находятся по два сигнала (вместо ожидаемого одного) групп CH₂ и CH=N соответственно.

В ИК спектре гидразона **1** в конденсированной фазе при 3396 и 3149 см⁻¹ наблюдаются две полосы валентных колебаний связей N–H, а при 1708 см⁻¹ – высокоинтенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы C=O. При 1609 см⁻¹ зарегистрирована полоса валентных колебаний связи CH=N, а при 1566 см⁻¹ – полоса, отнесенная к ва-

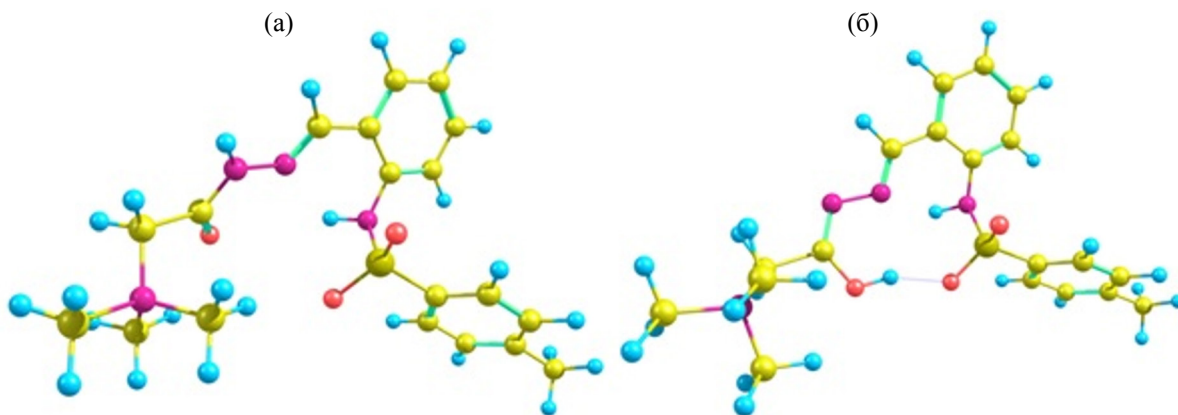


Рис. 1. Общий вид наиболее устойчивых конформеров (а) **А**, (б) **Б** гидразона **1** по данным расчетов.

Таблица 1. Полная энергия и относительная устойчивость таутомерных форм **A**, **B** соединения **1** в вакууме и в этанольном растворе

Форма	E , а. е.		ΔE , ккал/моль	
	вакуум	этанол	вакуум	этанол
Гидразон (A)	-1581.9209214	-1582.0155652	1.19	0.00
α -Гидроксиазин (B)	-1581.9228215	-1581.9992310	0.00	10.25

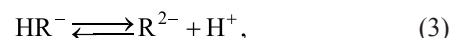
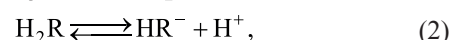
лентным колебаниям связи C=C. Интенсивные полосы поглощения $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ и $\nu_s(\text{SO}_2)$ проявляются при 1341 и 1169 cm^{-1} соответственно. Таким образом, гидразон **1** в конденсированном состоянии находится в кетонной форме **A**.

Для оценки относительной устойчивости таутомеров **A**, **B** был проведен квантово-химический расчет их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе. Молекулярное строение наиболее устойчивых конформеров обеих таутомерных форм показано на рис. 1.

В вакууме, по данным расчетов, несколько более устойчива α -гидроксиазинная форма **B**, однако разница полных энергий с гидразонным таутомером составляет всего лишь 1.19 ккал/моль. В этанольном растворе, напротив, более устойчивым является гидразонный таутомер, причем разница полных энергий весьма велика – 10.25 ккал/моль (табл. 1).

В зависимости от кислотности среды можно предположить существование в растворе протонированной (H_3R^+), молекулярной (H_2R) и депротонированных форм (HR^- и R^{2-}). Анализ кривой потенциометрического титрования показывает, что в растворе реализуются равновесия (1)–(3), характе-

ризующиеся соответствующими константами $K_{a,1}$, $K_{a,2}$, $K_{a,3}$.



$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}_2\text{R}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{R}^+]}; K_{a,2} = \frac{[\text{HR}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{R}]}; K_{a,3} = \frac{[\text{R}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HR}^-]}.$$

По данным потенциометрического титрования рассчитаны величины констант диссоциации протонированной, монодепротонированной и дидепротонированной форм гидразона **1**: $pK_{a,1}$ 2.38, $pK_{a,2}$ 8.19, $pK_{a,3}$ 11.5, а также констант модельного соединения **2** (без тозилного фрагмента, схема 3) [37]: $pK_{a,1}$ 2.32 и $pK_{a,2}$ 10.28.

Электронные спектры поглощения соединения **1** в нейтральной, кислой среде и в этанольном растворе различаются незначительно. Интенсивность полосы поглощения с максимумом 284 нм ($\lg \epsilon$ 4.29) при протонировании (рис. 2, 3) незначительно уменьшается ($\lg \epsilon$ 4.23). Протонированная форма H_3R^+ существует в растворе при pH 1.5–3.5. При pH 7–9.5 в растворе находится монодепротонированная форма HR^- , для которой сохраняется поглощение с максимумом при 284 нм и появляется плечо при 330 нм. В спектре соединения **1** в щелочной среде (pH > 10) для формы R^{2-} наблюдается небольшое bathochromное смещение ($\Delta = 5$ нм, $\lg \epsilon$ 4.16) и появляется выраженная длинноволновая полоса поглощения при 331 нм ($\lg \epsilon$ 4.06).

Взаимодействие гидразона **1** (H_2L) с ацетатами никеля(II), кобальта(II), меди(II) в метаноле в присутствии триэтиламина, согласно данным эле-

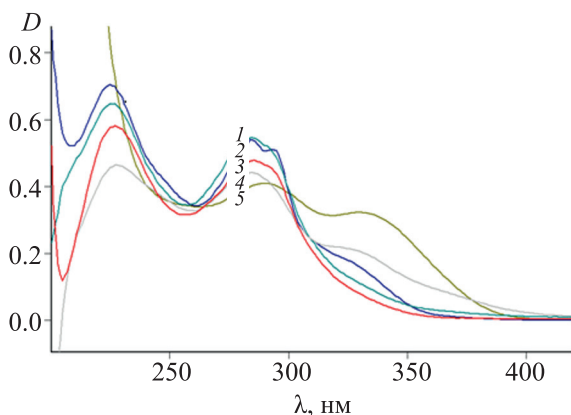
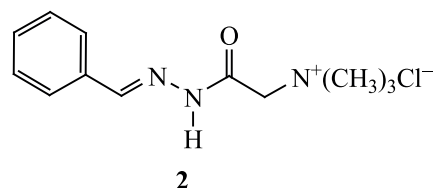


Рис. 2. Электронные спектры поглощения гидразона **1** в этаноле (2) и при pH 6.8 (1), 1.2 (3), 10 (4), 12.5 (5). $c = 2.8 \times 10^{-5}$ моль/л.

Схема 3.

ментного анализа, независимо от соотношения реагентов приводит к комплексам $M L_2$ **3–5** (схема 4). В ИК спектрах комплексов **3–5** по сравнению с соединением **1** наблюдаются характерные для хелатных структур изменения: исчезают полосы поглощения $\nu(NH)$ и $\nu(C=O)$, полосы поглощения $\nu(CH=N)$ смещаются в высокочастотную область на 7–13 cm^{-1} , а полосы $\nu_{as}(SO_2)$ и $\nu_s(SO_2)$ – в низкочастотную область на 7–10 и 35–38 cm^{-1} соответственно. Все комплексы представляют собой слабоокрашенные порошки с высокими температурами плавления, плохо растворимые в большинстве органических растворителей, кроме ДМФА, ДМСО, пиридина, мало растворимые в воде. Строение комплекса никеля установлено методом РСА (рис. 3).

Длины связей и валентные углы в координационном многограннике, имеющем вид искаженного октаэдра, приведены в табл. 2. Молекула комплекса **3** имеет симметрию C_2 . Органические лиганды координированы к иону никеля в дважды депротонированной форме аминными (N^1 и N^{1a}) и азометиновыми (N^2 и N^{2a}) атомами азота и α -гидроксизинными атомами кислорода (O^3 и O^{3a}).

Два пятичленных металлохелатных цикла $NiNCSO$ имеют конформацию *конверта*, клапан которого образован атомом Ni^1 , выходящим из средней плоскости остальных атомов цикла на 0.371 Å. Оба шестичленных металлохелатных цикла сильно искажены: атом Ni^1 и азометиновый атом N^2 отклоняются от средней плоскости остальных атомов цикла на 1.099 и 0.441 Å соответственно.

Сольватные молекулы метанола в комплексе $NiL_2 \cdot 4CH_3OH$ образуют прочные межмолекулярные водородные связи с одним из атомов кислорода тозилных групп ($O^4-H^{4A} \cdots O^1$; O^4-H^{4A} 0.82 Å, $H^{4A} \cdots O^1$ 1.96 Å, $O^4 \cdots O^1$ 2.732(3) Å, угол $O^4H^{4A}O^1$ 157°) и с депротонированным атомом азота гидразонного фрагмента [$O^5-H^{5A} \cdots N^3$; O^5-H^{5A} 0.82 Å, $H^{5A} \cdots N^3$ 2.00 Å, $O^5 \cdots N^3$ 2.798(2) Å, угол $O^5H^{5A}N^3$ 164°].

Эффективный магнитный момент комплекса никеля (3.10 М. Б.) характерен для октаэдрического или псевдооктаэдрического строения хелатного узла иона никеля, находящегося в высокоспиновом состоянии. Эффективный магнитный момент

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в молекуле комплекса $NiL_2 \cdot 4CH_3OH$ **3**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\varphi, \text{град}$
Ni^1-N^1	2.122(1)	$O^3Ni^1O^{3a}$	80.20(5)
Ni^1-O^3	2.132(1)	$N^2Ni^1N^{2a}$	172.00(6)
Ni^1-N^2	2.028(1)	$N^1Ni^1O^3$	163.05(5)
		$N^2Ni^1O^3$	96.82(5)
		$N^1Ni^1N^2$	86.39(6)
		$N^1Ni^1N^{1a}$	87.05(5)

комплекса меди (1.82 М. Б.) практически не изменяется при понижении температуры до 77.4 К, что свидетельствует об отсутствии магнитного обменного взаимодействия и о моноядерном строении комплекса. Эффективный магнитный момент комплекса кобальта (4.90 М. Б.) характерен для октаэдрического окружения иона Co^{2+} в высокоспиновом состоянии. Подтверждением этого являются электронные спектры, в которых обнаружены переходы в области 19050 и 20000–20885 cm^{-1} , отнесенные к ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ соответственно.

Полученный нами из $FeCl_3$ комплекс железа **6** имеет, по данным элементного анализа, состав $FeLCl_2$. В его ИК спектре исчезают полосы валентных колебаний групп OH и NH , а также незначительно изменяется положение полосы связи $C=N$. Эффективный магнитный момент комплекса **6** при комнатной температуре (5.86 М. Б.) соответствует высокоспиновому состоянию иона Fe^{3+} . Исследование температурной зависимости показало, что комплекс ведет себя как обычный парамагнетик.

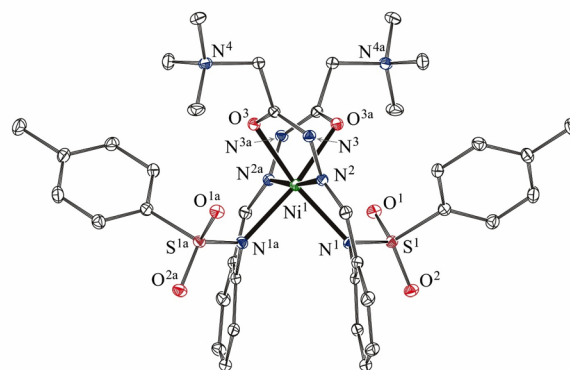
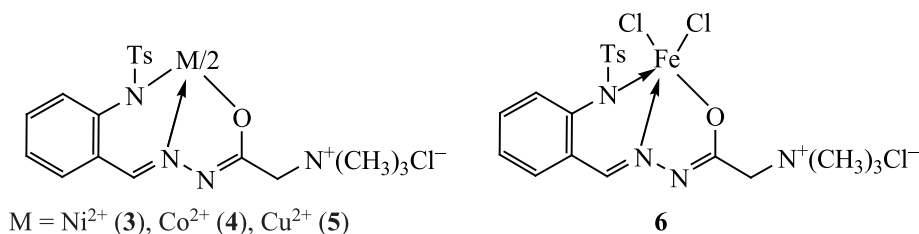


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $NiL_2 \cdot 4CH_3OH$ **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 50%-ной вероятностью (атомы водорода и молекулы метанола не показаны).

Схема 4.



В комплексном соединении **6** ион железа(III) находится в пентакоординированном окружении, которое образовано набором атомов N–N–O тридентатного однозарядного дважды депротонированного лиганда и двумя ионами хлора. Предполагаемое строение комплекса **6** имеет вид тригональной бипирамиды (схема 4), что согласуется с данными работы [38].

Таким образом, ацилгидразон, синтезированный на основе *o*-(тозиламино)бензальдегида и реактива Жирара Т, образует только моноядерные комплексы с металлами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Масс-спектр получен на приборе Bruker AUTOFLEX II; метод ионизации – электроспрей. Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker (600 МГц). ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR для образцов в вазелиновом масле в области 4000–600 см⁻¹. Электронные спектры сняты на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм. Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов определяли относительным методом Фарадея в интервале температур 77.4–300 К при напряженности магнитного поля 9000 Э. Установку калибровали по комплексу Hg[Co(CNS)₄]. Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплексов интерпретировали в рамках модели изолированного обменного кластера Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [39, 40].

Расчетные методы. Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [41] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризованными d-функ-

циями на тяжелых атомах 6-311G(d) (программа Gaussian'09 [42]). Оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [43] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [44].

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалл сольвата комплекса **3** (NiL₂·4CH₃OH) для PCA получен при медленном охлаждении раствора в метаноле. Светло-зеленые призматические кристаллы (*M* = 961.82), моноклинные при 100(2) К, *a* 23.6515(5) Å, *b* 9.49452(15) Å, *c* 22.3455(4) Å, β 112.501(2)°, *V* 4635.89(16) Å³, пространственная группа *C2/c*, *Z* 4, *d*_{выч} 1.378 г/см³, μ 1.979. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 22907 отражений измеряли на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy, PhotonJet (Cu) X-ray Source, λ(CuK_α) = 1.54184 Å, зеркальный монохроматор, ω-сканирование, θ_{max} 76.245°, для монокристаллического образца размером 0.20 × 0.18 × 0.10 мм³. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили с помощью программы Olex2 1.2 [45, 46]. 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*_{iso}(H) = *nU*_{eq}(C), где *n* = 1.5 для атомов углерода метильных групп, *n* = 1.2 для остальных атомов C]. Окончательные факторы расходимости *R*₁ = 0.0364 и *wR*₂ 0.0935 для 4273 независимых отражений с *I* >

$2\sigma(I)$, R_1 0.0372 и wR_2 0.0941 для всех 4402 независимых отражений, 293 уточняемых параметра, GOOF 1.052. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXL-2013 [47]. Для анализа структуры использовали программу PLATON [48]. Избранные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2043014).

Для синтеза гидразона **1** использовали коммерчески доступный реактив Жирара Т (Alfa Aesar).

2-{2-[2-(Тозиламино)бензилиден]гидразинил}-N,N,N-триметил-2-оксоэтанаминийхлорид (1). К горячему раствору 0.8 г (2.9 ммоль) *o*-(тозиламино)бензальдегида в 10 мл бутан-1-ола добавляли 0.48 г (2.9 ммоль) реактива Жирара Т. Полученный раствор кипятили 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали бутан-1-олом и перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.68 г (76%), смесь двух таутомерных форм в соотношении 62:38, белый аморфный порошок, т. пл. 233–234°C. ИК спектр (вазелин), ν , см^{-1} : 3396 (NH), 3149 (NH), 1708 (C=O), 1609 (CH=N), 1566 (C=C), 1494, 1414, 1341 [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$], 1282, 1256, 1226, 1169 [$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$], 1157, 1092, 1051, 959, 917, 857, 772, 666, 616, 572, 542. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.35 с и 2.32 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3.34 с и 3.33 с [9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 4.85 с и 4.46 с (2H, CH_2), 6.84–7.83 м (8H_{Ar}), 8.39 с и 8.48 с (1H, HC=N), 10.21 с и 10.80 с (1H, NH), 12.16 с и 13.08 с (1H, OH). Найдено, %: C 54.20; H 5.40; N 13.40; S 7.50. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ Вычислено, %: C 53.73; H 5.89; N 13.19; S 7.04.

2-(2-Бензилиденгидразинил)-N,N,N-триметил-2-оксоэтанаминийхлорид (2) получен по методике [37]. Выход 82%, т. пл. 170°C (т. пл. 169°C [37]). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: преобладающий *анти*-изомер, 3.37 с [9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 4.88 с (2H, CH_2), 7.58–7.35 м (3H_{Ar}), 7.86–7.63 м (2H_{Ar}), 8.23 с (1H, HC=N), 12.28 с (1H, NH); *син*-изомер, 3.33 с [9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 4.47 с (2H, CH_2), 7.58–7.35 м (3H_{Ar}), 7.86–7.63 м (2H_{Ar}), 8.45 с (1H, HC=N), 13.20 с (1H, NH).

Комплексы гидразона 1 с металлами. К горячему раствору гидразона **1** (2.5 ммоль) в 5 мл метанола добавляли раствор ацетата никеля(II),

кобальта(II), меди(II) или хлорида железа(III) в 5 мл метанола (1.2 ммоль). К полученному раствору добавляли 0.4 мл триэтиламина и кипятили 4–5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали кипящим метанолом и сушили в вакууме.

Комплекс NiL₂ (3). Выход 67%, зеленые кристаллы, т. пл. 270°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (CH=N), 1592 (C=N), 1555 (C=C), 1439, 1331 [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$], 1267, 1248, 1226, 1131 [$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$], 1087, 1042, 966, 910, 871, 815, 766, 660, 585, 567. Найдено, %: C 54.9; H 4.8; N 13.8; Ni 6.8. $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{NiO}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 54.78; H 5.52; N 13.44; Ni 7.05.

Комплекс CoL₂ (4). Выход 80%, розовый аморфный порошок, т. пл. 295°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (CH=N), 1596 (C=N), 1554 (C=C), 1483, 1406, 1340, 1321 [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$], 1291, 1256, 1204, 1131 [$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$], 1080, 1047, 945, 871, 753, 662, 585, 560. Найдено, %: C 54.9; H 4.7; N 13.7; Co 6.7. $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{CoN}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 54.63; H 5.52; N 13.44; Co 7.07.

Комплекс CuL₂ (5). Выход 67%, темно-зеленый аморфный порошок, т. пл. 285°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1616 (CH=N), 1598 (C=N), 1538 (C=C), 1445, 1358, 1334 [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$], 1280, 1252, 1212, 1134 [$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$], 1088, 1041, 960, 916, 871, 810, 749, 666, 554. Найдено, %: C 54.8; H 5.0; N 13.6; Cu 7.3. $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{CuN}_8\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 54.47; H 5.49; N 13.37; Cu 7.58.

Комплекс FeLCl₂ (6). Выход 70%, светло-коричневый аморфный порошок, т. пл. 267°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1622 (CH=N), 1596 (C=N), 1574 (C=C), 1434, 1347, 1289, 1206, 1166, 1119, 1089, 968, 933, 856, 817, 762, 680, 657, 620, 570. Найдено, %: C 44.80; H 4.00; N 11.30; Fe 10.50; Cl 13.90. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeCl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 44.47; H 4.48; N 10.91; Fe 10.91; Cl 13.64.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90173) с использованием оборудования Центров коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия» и «Высокопроизводительные вычисления».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kölmel D.K., Kool E.T. // *Chem Rev.* 2017. Vol. 117. N 15. P. 10358. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00090
- Rollas S., Küçükgül S.G. // *Molecules.* 2007. Vol. 12. N 8. P. 1910. doi 10.3390/12081910
- Pandeya S.N., Dimmock J.R. // *Pharmazie.* 1993. Vol. 48. N 9. P. 659.
- 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
- Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. М.: Наука, 1990. С. 112.
- Dutta R.L., Hossain M.M. // *J. Sci. Ind. Res.* 1985. Vol. 44A. P. 635.
- Naseema K., Sujith K.V., Manjunatha K.B., Kalluraya B., Umesh G., Rao V. // *Opt. Laser Technol.* 2010. Vol. 42. N 5. P. 741. doi 10.1016/j.optlastec.2009.11.019
- Feng Q., Li Y., Shi G., Wang L., Zhang W., Li K., Hou H., Song Y. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. Vol. 4. N 36. P. 8552. doi 10.1039/C6TC01549B
- Lawrence M.A.W., Lorraine S.C., Wilson K.A., Wilson K. // *Polyhedron.* 2019. Vol. 173. P. 114111. doi 10.1016/j.poly.2019.114111
- Heinze J., Frontana-Uribe B.A., Ludwigs S. // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. N 8. P. 4724. doi 10.1021/cr900226k
- Su X., Arahamian I. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 1963. doi 10.1039/C3CS60385G
- Gale P.A., Busschaert N., Haynes C.J.E., Karagianidis L.E., Kirby I.L. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 205. doi 10.1039/C3CS60316D
- Turner A.P.F. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. N 8. P. 3184. doi 10.1039/C3CS35528D
- Коган В.А., Луков В.В. // *Коорд. хим.* 2004. Т. 30. № 3. С. 219; Kogan V.A., Lukov V.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. Vol. 30. N 3. P. 205. doi 10.1023/B:RUO.0000022119.12007.9c
- 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
- Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I.V., Kalyakina A.S., Kurchayov N.A., Kuzmina N.P. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 12660. doi 10.1039/C5DT01161B
- Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.S., Lepnev L.S., Ilina E.G., Utochnikova V.V. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 4524. doi 10.1039/C7DT04387B
- Sutradhar M., Kirillova M.V., Guedes da Silva M.F.C., Liu C.-M., Pombeiro A.J.L. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 16578. doi 10.1039/C3DT52453A
- Monfared H.H., Sadighian S., Kamyabi M.-A., Mayer P. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009. Vol. 304. N 1–2. P. 139. doi 10.1016/j.molcata.2009.02.004
- Singh P., Singh A.K., Singh V.P. // *Polyhedron.* 2013. Vol. 65. P. 73. doi 10.1016/j.poly.2013.08.008
- Левченков С.И., Попов Л.Д., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Уголкина Е.А., Александров Г.Г., Старикова З.А., Щербаков И.Н., Ионов А.М., Коган В.А. // *ЖНХ.* 2015. Т. 60. № 9. С. 1238; Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N., Ionov A.M., Kogan V.A., Efimov N.N., Minin V.V., Ugolkova E.A., Aleksandrov G.G., Starikova Z.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. N 9. P. 1129. doi 10.1134/S0036023615040129
- 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., Tupolova Yu.P., Burlov A.S., Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I., Aleksandrov G.G. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2011. Vol. 37. N 7. P. 483. doi 10.1134/S1070328411060078
- Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Цатурян А.А., Туполова Ю.П., Старикова З.А., Бурлов А.С., Луков В.В., Коган В.А. // *Коорд. хим.* 2013. Т. 39. № 5. С. 259; Popov L.D., Shcherbakov I.N., Tsaturyan A.A., Tupolova Y.P., Burlov A.S., Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I., Starikova Z.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 39. N 5. P. 367. doi 10.1134/S107032841304009X
- Гэрбэлэу Н.В., Гарновский А.Д., Арион В.Б., Боурош И.Н., Симонов Ю.А., Алексеенко В.А., Индричан К.М., Хохлов А.В. // *ЖНХ.* 1988. Т. 33. № 7. С. 1781.
- Попов Л.Д., Распопова Е.А., Морозов А.Н., Левченков С.И., Александров Г.Г., Бурлов А.С., Щербаков И.Н., Коган В.А. // *Коорд. хим.* 2014. Т. 40. № 11. С. 668; Popov L.D., Raspopova E.A., Morozov A.N., Burlov A.S., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Kogan V.A., Aleksandrov G.G. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40. N 11. P. 806. doi 10.1134/S1070328414110050
- Kovalenko A., Rublev P.O., Tselikh L.O., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Burlov A.S., Vashchenko A.A., Marciniak L., Magerramov A.M., Shikhaliyev N.G., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V. // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31. N 3. P. 759. doi 10.1021/acs.chemmater.8b03675
- 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.

28. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Туполова Ю.П., Левченков С.И., Ткачев В.В., Бурлов А.С., Цатурян А.А. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 2. С. 383; Popov L.D., Borodkin S.A., Tupolova Yu.P., Levchenkov S.I., Tkachev V.V., Burlov A.S., Tsaturyan A.A. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 2. P. 366. doi 10.1134/S0022476617020214
29. Gadbois D.F., Mendelsohn J.M., Ronsivalli L.J. // Anal. Chem. 1965. Vol. 37. N 13. P. 1776. doi 10.1021/ac60232a041
30. Lederer E., Lederer M. Chromatographic. New York: Elsevier, 1953. P. 113.
31. Wheeler O.H. // Chem. Rev. 1962. Vol. 62. N 3. P. 205. doi 10.1021/cr60217a002
32. Vojinović-Ješić L.S., Češljević V.I., Bogdanović G.A., Leovac V.M., Mészáros Szécsényi K., Divjaković V., Joksović M.D. // Inorg. Chem. Commun. 2010. Vol. 13. N 9. P. 1085. doi 10.1016/j.inoche.2010.06.022
33. Vojinović-Ješić L.S., Novaković S.B., Leovac V.M., Češljević V.I. // J. Serbian Chem. Soc. 2012. Vol. 77. N 9. P. 1129. doi 10.2298/JSC120704083V
34. Milenković M., Pevec A., Turel I., Milenković M., Čobeljić B., Sladić D., Krstić N., Anđelković K. // J. Coord. Chem. 2015. Vol. 68. N 16. P. 2858. doi 10.1080/00958972.2015.1055260
35. Anđelković K., Milenković M.R., Pevec A., Turel I., Matić I.Z., Vujčić M., Sladić D., Radanović D., Brađan G., Belošević S., Čobeljić B. // J. Inorg. Biochem. 2017. Vol. 174. P. 137. doi 10.1016/j.jinorgbio.2017.06.011
36. Čobeljić B., Pevec A., Stepanović S., Spasojević V., Milenković M., Turel I., Swart M., Gruden-Pavlović M., Adaila K., Anđelković K. // Polyhedron. 2015. Vol. 89. P. 271. doi 10.1016/j.poly.2015.01.024
37. Levrand B., Fieber W., Lehn J.-M., Herrmann A. // Helv. chim. acta. 2007. Vol. 90. N 12. P. 2281. doi 10.1002/hlca.200790237
38. Ревенко М.Д., Боурош П.Н., Паламарчук О.В., Липковский Я., Гданец М., Симонов Ю.А. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 10. С. 1656; Revenko M.D., Palamarchuk O.V., Bourosh P.N., Simonov Yu.A., Lipkowski J., Gdaniec M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 10. P. 1581. doi 10.1134/S0036023609100143
39. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб: Наука, 1994. 276 с.
40. Ракитин Ю.В. // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 10. С. 132.
41. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., G. Scalmani V.B., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., 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., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
43. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
44. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
45. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 59. doi 10.1107/S2053273314022207
46. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2007. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
48. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. 2003. Vol. 36. P. 7. doi 10.1107/S0021889802022112

Acyldiazone Based on 2-*N*-Tosylaminobenzaldehyde and Girard T Reagent: Synthesis, Structure, and Coordination Ability

L. D. Popov^{a,*}, S. I. Levchenkov^{a,b}, V. V. Lukov^a, K. B. Gishko^a, S. A. Borodkin^a,
Y. P. Tupolova^a, O. I. Askalepova^a, V. G. Vlasenko^c, D. V. Spiridonova^d, V. A. Lazarenko^e,
A. S. Burlov^f, and I. N. Shcherbakov^a

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

^b Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

^c Scientific Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^d St. Petersburg University, St Petersburg, 199034 Russia

^e National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182 Russia

^f Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Received November 5, 2020; revised November 5, 2020; accepted November 20, 2020

The novel diazone, a condensation product of 2-*N*-tosylaminobenzaldehyde and Girard T reagent, as well as the Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III) complexes on its base were synthesized. The ligand structure and properties were studied with IR, UV, NMR H^1 spectroscopy, mass-spectrometry and potentiometry method. Structure of nickel(II) complex was determined by X-ray diffraction analysis.

Keywords: diazones, complex compounds, X-ray structural analysis, quantum-chemical calculations, magnetochemistry