

УДК 539.27:544.18:546.46:547.556.93

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА(II)
С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНОМ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-П-ХИНОНА****А.Е. Гольдберг¹, М.А. Кискин¹, Л.Д. Попов², С.И. Левченков³, И.Н. Щербаков²,
Ю.П. Туполова², В.А. Коган²**¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва²Южный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону³Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

E-mail: s.levchenkov@gmail.com

Статья поступила 20 марта 2013 г.

С доработки — 8 июня 2013 г.

Синтезирован 1'-фталазинилгидразон 2,6-ди-трет-бутил-п-хинона (НЛ), проведен квантово-химический расчет полных энергий и геометрии возможных таутомерных форм гидразона. Показано, что наиболее устойчивым является гидразонофталазонный таутомер, что хорошо согласуется с данными ¹Н ЯМР спектроскопии гидразона. Выполнен рентгеноструктурный анализ трехъядерного комплекса Zn(II) на его основе, в котором атомы цинка связаны диазинным мостиком фталазинового цикла и двумя пивалатными мостиками. Показано, что геометрические характеристики монодепротонированного остатка гидразона в комплексе близки к расчетным данным для фталазонгидразонной таутомерной формы.

Ключевые слова: гидразоны, таутомерия, 1-гидразиофталазин, комплекс цинка(II), рентгеноструктурный анализ, теория функционала плотности.

1-Гидразиофталазин и его производные, как и 1,4-дигидразиофталазины, известны тем, что при комплексообразовании с ионами переходных металлов могут выступать в качестве хелатно-мостиковых N-донорных лигандов [1]. Возможность перехода в ионную форму позволяет получать молекулярные биядерные комплексы с неорганическими солями металлов (кобальт(II), никель(II), медь(II)), где металлоцентры связаны хелатно-мостиковыми молекулами производных гидразиофталазина и дополнительно координируют монодентатные лиганды, молекулы растворителя и/или неорганические анионы [2—10]. Возможность наращивания металлоостова таких систем может быть реализована за счет введения в реакционную систему других мостиковых лигандов, например, карбоксилат-анионов, которые, как известно, способствуют формированию полиядерных систем молекулярного и полимерного строения [11—13].

В данной работе представлен результат по синтезу нового трехъядерного комплекса Zn₃(Piv)₄L₂ на основе пивалата цинка(II) ([Zn(Piv)₂]_n) и 2,6-ди-трет-бутил-4-(фталазин-1(2H)-илиденгидразоно)циклогекса-2,5-диена (НЛ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединения гидразона НЛ использовали коммерчески доступные 2,6-ди-трет-бутил-пара-хинон (Aldrich) и 1-гидразиофталазина гидрохлорид (Alfa Aesar). Полимерный пивалат цинка(II) синтезировали по известной методике [14].

2,6-Ди-*трет*-бутил-4-(фталазин-1(2*H*)-илиденгидразоно)циклогекса-2,5-диенон (НЛ). К горячей суспензии 0,391 г (2 ммоль) гидрохлорида 1-гидразиофталазина в 20 мл EtOH добавляли 0,164 г (2 ммоль) ацетата натрия и кипятили 10 мин, после чего добавляли 0,44 г (2 ммоль) 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 4 ч, затем приливали 50 мл воды и оставляли на ночь. Оранжевый осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом. Перекристаллизовывали из ДМФА.

Выход 0,396 г (55 %). $T_{пл}$ 207 °С. Элементный анализ: брутто-формула $C_{22}H_{26}N_4O$; вычислено, %: С 72,90, Н 7,23, N 15,46; найдено, %: С 72,65, Н 7,39, N 15,62. ИК спектр (Varian Scimitar 1000 FT-IR, вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 3371 ν (NH), 1684 ν (C=O), 1636, 1597 ν (C=N). ПМР спектр (Varian Unity 300, $CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 10,928 с (1H, NH); 8,50—8,60 м (1H, $CH_{аром}$); 8,044 с (1H, $CH_{аром}$); 7,70—7,80 м (2H, $CH_{аром}$); 7,56—7,67 м (1H, $CH_{аром}$); 8,094 д (1H, $CH_{аром}$, $J = 2,5$ Гц); 7,101 д (1H, $CH_{аром}$, $J = 2,5$ Гц); 1,328 с (9H, *t*-Bu); 1,356 с (9H, *t*-Bu). ЭСП (Varian Cary 5000, толуол, нм): 471 ($\epsilon = 34500$ л·см⁻¹·моль⁻¹).

$Zn_3(Piv)_4L_2$ (1). Суспензию 0,035 г (0,1 ммоль) НЛ и 0,030 г (0,11 ммоль) $[Zn(Piv)_2]_n$ в 30 мл MeCN перемешивали при нагревании (80 °С) в течение 2 ч. Выпавший красный мелкокристаллический осадок промывали MeCN и ДМФА.

Выход 0,040 г (80 %). $T_{пл} > 250$ °С. Элементный анализ: брутто-формула $C_{64}H_{86}N_8O_{12}Zn_3$; вычислено, %: С 58,08, Н 7,02, N 8,47; найдено, %: С 57,4, Н 7,3, N 8,6. ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3600—3300 сл, 2959 ср, 2868 сл, 1605 ср, 1591 с, 1581 с, 1566 оч. с, 1546 с, 1506 ср, 1485 с, 1461 ср, 1453 ср, 1423 с, 1402 с, 1377 оч. с, 1357 оч. с, 1331 с, 1307 оч. с, 1257 с, 1231 ср, 1192 с, 1171 сл, 1164 сл, 1136 с, 1085 сл, 1064 ср, 1021 с, 960 оч. с, 938 ср, 912 сл, 899 сл, 884 сл, 799 сл, 788 сл, 760 ср, 678 сл, 616 сл, 606 сл, 544 оч. с, 436 сл.

Квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения гидразона НЛ были проведены с помощью программы Gaussian'03 [15] в рамках теории функционала плотности (DFT). Применяли гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [16] с обменной частью в форме, предложенной Бекке [17], и корреляционной частью Ли—Янга—Парра [18]. В качестве базисного набора использовали расширенный валентно-расщепленный базис 6-311+G(*d,p*). Геометрическую структуру рассмотренных молекул оптимизировали по всем естественным переменным без ограничений по симметрии. Минимумы на поверхности потенциальной энергии идентифицировали для каждой структуры расчетом матрицы силовых постоянных и частот нормальных колебаний. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу ChemCraft [19]. Полные энергии таутомерных форм и избранные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурное исследование. Кристалл комплекса **1** красно-коричневого цвета и призматического габитуса размером 0,16×0,14×0,02 мм ($C_{64}H_{86}N_8O_{12}Zn_3$, $M = 1323,52$), моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$ при $T = 183(2)$ К: $a = 10,5014(9)$ Å, $b = 9,7816(8)$ Å, $c = 32,018(3)$ Å, $\beta = 91,9220(10)^\circ$, $V = 3287,1(5)$ Å³, $Z = 2$, $d_{выч} = 1,337$ г/см³, $F(000) = 1392$, $\mu = 1,147$ мм⁻¹.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 27442 отражений ($R_{int} = 0,0507$) измерены на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором ($T = 183(2)$ К, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $\theta_{max} = 28,39^\circ$) [20]. Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически ($T_{min}/T_{max} = 0,8378/0,9556$) с помощью программы SADABS [21]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 . Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника ($U_{изо}(H) = 1,5U_{эkv}(C)$ для *трет*-бутильных групп, $U_{изо}(H) = 1,2U_{эkv}(C)$ для всех других фрагментов). Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,0388$ и $wR_2 = 0,0938$ для 6018 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0652$ и $wR_2 = 0,1092$ для всех 8212 независимых отражений, 385 уточняемых параметров, GOOF = 1,039. Все расчеты проведены с использованием комплекса

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (d , Å) и углы (ω , град.) по результатам расчета для молекулы HL
(таутомерные формы а—с) и моноаниона L^- в комплексе **1**
(обозначения атомов соответствуют нумерации атомов в комплексе **1**, см. рис. 2)

Связь	HLa	HLb	HLc	L^-	Угол	HLa	HLb	HLc	L^-
N(1)—N(2)	1,350	1,346	1,357	1,366(2)	C(20)—C(19)—C(32)	119,05	118,59	119,95	119,78(19)
N(1)—C(11)	1,295	1,310	1,311	1,296(3)	C(19)—C(20)—C(21)	122,00	122,24	121,99	121,6(2)
N(2)—C(18)	1,370	1,323	1,316	1,339(3)	C(20)—C(21)—C(26)	118,82	118,82	116,55	118,6(2)
N(3)—C(18)	1,320	1,392	1,415	1,355(3)	C(21)—C(26)—C(27)	119,07	118,88	123,11	119,21(19)
N(3)—N(4)	1,354	1,323	1,254	1,351(3)	C(26)—C(27)—C(32)	118,17	118,27	117,12	117,8(2)
N(4)—C(19)	1,316	1,317	1,409	1,333(3)	C(19)—C(32)—C(27)	122,89	123,19	121,28	122,6(2)
C(19)—C(20)	1,446	1,445	1,398	1,429(3)					
C(20)—C(21)	1,353	1,355	1,389	1,353(3)					
C(21)—C(26)	1,502	1,504	1,424	1,490(3)					
O(5)—C(26)	1,230	1,230	1,367	1,235(3)					
C(26)—C(27)	1,495	1,491	1,416	1,484(3)					
C(27)—C(32)	1,353	1,353	1,391	1,349(3)					
C(19)—C(32)	1,444	1,444	1,396	1,426(3)					

Т а б л и ц а 2

Избранные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.)
в координационных полиэдрах атомов Zn в структуре комплекса **1**

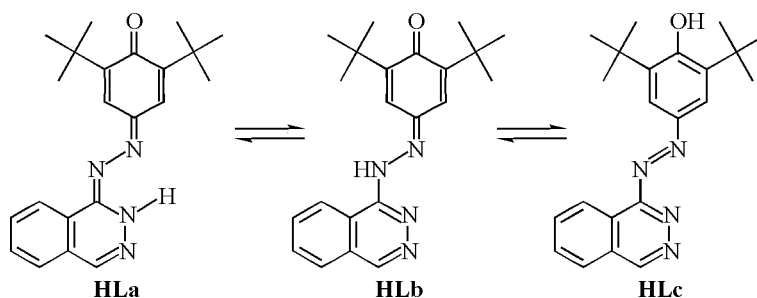
Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Zn(1)—N(2)	2,007(2)	N(2)—Zn(1)—N(4)	77,66(7)	O(3)—Zn(1)—O(4)	55,60(7)
Zn(1)—N(4)	2,060(2)	N(2)—Zn(1)—O(1)	120,61(8)	N(1)—Zn(2)—O(2)	92,04(7)
Zn(1)—O(1)	1,926(2)	N(2)—Zn(1)—O(3)	115,08(7)	N(1)—Zn(2)—O(4)	92,26(7)
Zn(1)—O(3)	1,970(2)	N(2)—Zn(1)—O(4)	82,38(7)	N(1)—Zn(2)—N(1A)	180,00(7)
Zn(1)—O(4)	2,572(2)	N(4)—Zn(1)—O(1)	115,02(7)	N(1)—Zn(2)—O(2A)	87,96(7)
Zn(1)···Zn(2)	3,4000(3)	N(4)—Zn(1)—O(3)	106,80(7)	N(1)—Zn(2)—O(4A)	87,74(7)
Zn(2)—N(1)	2,092(2)	N(4)—Zn(1)—O(4)	143,43(7)	O(2)—Zn(2)—O(4)	89,82(7)
Zn(2)—O(2)	2,111(2)	O(1)—Zn(1)—O(3)	115,05(8)	O(2)—Zn(2)—O(2A)	180,00(7)
Zn(2)—O(4)	2,104(2)	O(1)—Zn(1)—O(4)	101,49(7)	O(2)—Zn(2)—O(4A)	90,18(7)
Zn(2)—N(1A)	2,092(2)				
Zn(2)—O(2A)	2,111(2)				
Zn(2)—O(4A)	2,104(2)				

программ SHELX-97 [22]. Основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 950157; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидразон HL был получен конденсацией 1-гидразинофталазина и 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона и идентифицирован с помощью элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Подвижность NH-протона в гидразоне HL обуславливает возможность его существования в трех основных таутомерных формах: фталазонной (HLa), гидразонной (HLb) и азофенольной (HLc).

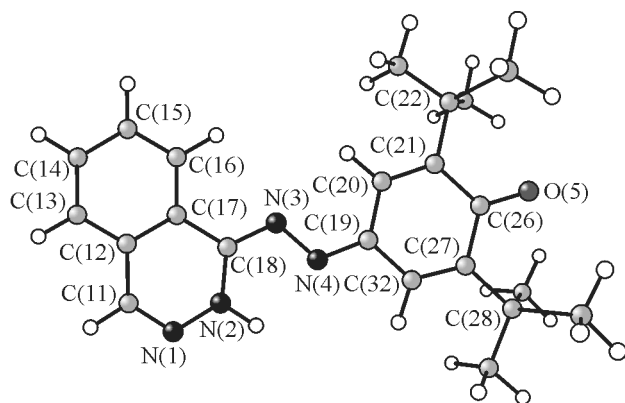


Наличие в ПМР спектре HL двух сигналов от протонов *tert*-бутильных групп (см. Эксп. часть) позволяет отдать предпочтение одной из хиноидных форм — HL_a либо HL_b. Для азофенольной формы HL_c можно ожидать реализации быстрого (в шкале времени ЯМР) вращения фенольного фрагмента молекулы вокруг одинарной связи N—C, вследствие чего в спектрах ПМР сигналы от двух *t*-Bu-групп должны регистрироваться в виде 18-протонного синглета. В соответствие с имеющимися литературными данными можно предположить, что, как и в случае других гидразонов гидразинофалазина [1, 23—27], соединение HL существует преимущественно в виде фталазонгидразонного таутомера HL_a.

Для подтверждения этого предположения были выполнены квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения таутомеров HL_a—с в рамках теории функционала плотности (DFT). Строение наиболее устойчивой формы HL показано на рис. 1; избранные длины связей и валентные углы представлены в табл. 1. Из результатов расчетов следует, что наиболее устойчивой формой соединения HL является фталазонгидразонный таутомер HL_a, стабилизированный прочной внутримолекулярной водородной связью N(2)—H...N(4). Гидразонный HL_b и азофенольный HL_c таутомеры дестабилизированы относительно HL_a на 9,34 и 15,13 ккал/моль соответственно.

Трехъядерный комплекс Zn₃(Piv)₄L₂ (**1**) был получен в реакции HL и пивалата цинка(II) [Zn(Piv)₂]_{*n*}. Предварительно эту реакцию проводили в MeCN, EtOH и CH₂Cl₂ и во всех случаях наблюдали образование мелкокристаллического осадка, который малорастворим в полярных и неполярных растворителях. Монокристаллы образовавшегося соединения были получены посредством перекристаллизации осадка сольватермальным методом (ДМФА, 140 °С, 48 ч).

Молекула комплекса **1** центросимметрична, атом Zn(2) расположен в центре инверсии (рис. 2). Атомы цинка Zn(1) и Zn(2) (расстояние Zn...Zn 3,4000(3) Å) связаны двумя карбоксилатными группами и фталазиновым фрагментом лиганда L. Центральный атом Zn(2) находится в искаженном октаэдрическом окружении ZnN₂O₄ атомов N двух молекул L и атомов O четырех карбоксилатных групп (расстояния *d*(Zn—O) составляют 2,1038(18) и 2,1105(18) Å, *d*(Zn—N) 2,0920(19) Å; см. табл. 2). Периферийные атомы Zn(1) имеют искаженное тетраэдрическое окружении ZnN₂O₂ за счет координации атомов O двух карбоксилатных групп (*d*(Zn—O) 1,9261(18) и 1,9697(17) Å), азотенинового и гетероциклического атомов N гидразинофалазинового фрагмента (*d*(Zn—N) 2,0069(18) и 2,0605(18) Å).



para-Хиноновый фрагмент монодепротонированного лиганда L в молекуле комплекса Zn₃(Piv)₄L₂ находится в хиноидной форме, что подтверждается короткими (C(20)—C(21) 1,353(3) Å, C(27)—C(32) 1,349(3) Å) и длинными (C(19)—C(20) 1,429(3) Å, C(19)—C(32) 1,426(3) Å, C(21)—C(26) 1,490(3) Å, C(26)—C(27) 1,484(3) Å)

Рис. 1. Строение наиболее устойчивой формы гидразона HL в вакууме (нумерация атомов соответствуют таковой в комплексе **1**, см. рис. 2)

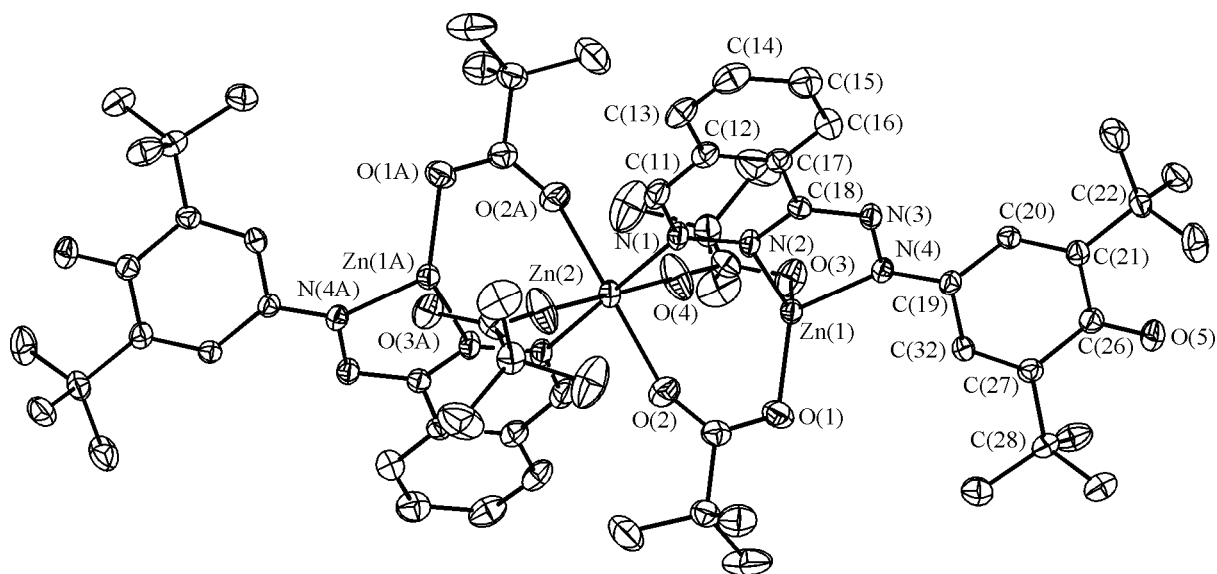


Рис. 2. Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50 %)

расстояниями углерод—углерод в цикле. Короткие длины связей C(26)—O(5) (1,235(3) Å) и C(19)—N(4) (1,333(3) Å) соответствуют двойным связям C=O и C=N соответственно [28]. Геометрические характеристики аниона L⁻ в комплексе **1** весьма близки к расчетным данным для фталазонгидразонной таутомерной формы HLa (см. табл. 1).

Таким образом, методом ПМР и квантово-химическим расчетом показано, что продукт взаимодействия 1-гидразиофталазина и 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона HL находится во фталазонгидразонной таутомерной форме, которая стабилизирована в молекулярном комплексе Zn₃(Piv)₄L₂. Соединение Zn₃(Piv)₄L₂ является первым примером трехъядерного комплекса на основе 1-гидразиофталазина и его производных, в котором наращивание металлоостова осуществляется за счет укрепления металлоцентров мостиковыми анионами пивалиновой кислоты.

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. // Рос. хим. журн. – 2009. – **53**, № 1. – С. 86 [англ.: Kogan V.A., Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – **79**, N 1. – P. 2767].
2. Sullivan D.A., Palenik G.J. // Inorg. Chem. – 1977. – **16**, N 5. – P. 1127.
3. Thompson L.K., Mandal S.K., Gabe E.J., Charland J.-P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986. – N 20. – P. 1537.
4. Wen T., Thompson L.K., Lee F.L., Gabe E.J. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 23. – P. 4190.
5. Mandal S.K., Thompson L.K., Newlands M.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **78**, N 2. – P. 169.
6. Tandon S.S., Thompson L.K., Hynes R.C. // Inorg. Chem. – 1992. – **31**, N 11. – P. 2210.
7. Paolucci G., Stelluto S., Sitran S. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1992. – **193**, N 1. – P. 57.
8. Barrios A.M., Lippard S.J. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 5. – P. 1060.
9. Xu Z., Thompson L.K., Milway V.A. et al. // Inorg. Chem. – 2003. – **42**, N 9. – P. 2950.
10. Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 7. – С. 483 [англ.: Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – **37**, N 7. – P. 483].
11. Suzuki M., Ishikawa T., Harada A. et al. // Polyhedron. – 1997. – **16**, N 15. – P. 2553.
12. Токарев К.Л., Кискин М.А., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – **57**, № 6. – С. 1186 [англ.: Tokarev K.L., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2008. – **57**, N 6. – P. 1209].
13. Tokarev K.L., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al. // Polyhedron. – 2009. – **28**, N 9-10. – P. 2010.

14. Gaussian 03, Revision D.01. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
15. Фомина И.Г., Чернышев В.В., Великодний Ю.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – **62**, № 2. – С. 429 [англ.: *Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Yu.A. et al.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2013. – **62**, N 2. – P. 429].
16. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 45. – P. 11623.
17. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
18. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
19. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft version 1.6 (build 338): <http://www.chemcraftprog.com>.
20. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
21. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data, Göttingen University, Göttingen, Germany, 2004.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
23. *Giorgi G., Ponticelli F., Chiasserini L., Pellerano C.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2000. – N 11. – P. 2259.
24. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2012. – **82**, № 3. – С. 472 [англ.: *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – **82**, N 3. – P. 465].
25. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2010. – **80**, № 12. – С. 2040 [англ.: *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – **80**, N 12. – P. 2501].
26. *Butcher R.J., Jasinski J.P., Yathirajan H.S. et al.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **E63**, N 9. – P. o3674.
27. *Büyükgüngör O., Odabasoglu M., Vijesh A.M., Yathirajan H.S.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **E63**, N 10. – P. o4084.
28. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // J. Chem Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – N 12. – P. S1.