

УДК 539.27:541.49

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ
ЖЕЛЕЗА(III) И НИКЕЛЯ(II) С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНАМИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков², И.Н. Щербаков¹, Г.Г. Александров³, **З.А. Старикова⁴**,
В.В. Луков¹, В.А. Коган¹**¹Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: s.levchenkov@gmail.com

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Статья поступила 19 января 2014 г.

Методом РСА определены структуры комплексов железа(III) и никеля(II) состава $[\text{FeL}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{Ni}(\text{HL}'_2)]\cdot\text{DMCO}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), где L и HL' — монодепротонированные остатки 1'-фталазинилгидразонов 2-ацетилбензимидазола и 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола соответственно. Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. Ионы Fe(III) и Ni(II) в комплексах имеют октаэдрическое N_6 - и N_4O_2 -донорное окружение соответственно. За счет межмолекулярных водородных связей молекулы комплексов образуют в кристалле зигзагообразные (комплекс **1**) и линейные (комплекс **2**) цепи молекул.

Ключевые слова: гидразоны, координационные соединения, рентгеноструктурный анализ.

Интенсивное исследование комплексов переходных металлов с гидразонами на основе 1-гидразиофталазина (гидралазина) обусловлено прежде всего биологической активностью, присущей как самим гидразонам, так и комплексам на их основе [1—6]. Возможность би- либо тридентатной координации 1'-фталазинилгидразонов в различных таутомерных формах предопределяет большое разнообразие форм комплексов, строение которых зависит от структурных особенностей лиганда, условий синтеза и природы металла-комплексобразователя [6—10]. В отличие от большинства других гетарилгидразонов 1'-фталазинилгидразоны могут выступать также и в качестве хелатно-мостиковых N,N'-донорных лигандов, что делает возможным получение биядерных комплексов на их основе [11, 12].

Настоящая работа является продолжением исследований комплексообразующей способности фталазинилгидразонов полифункциональных карбонильных соединений [10—14]. Здесь представлены результаты рентгеноструктурного исследования комплексов железа(III) и никеля(II) с 1'-фталазинилгидразонами 2-ацетилбензимидазола (HL) и 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола ($\text{H}_2\text{L}'$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразон HL синтезировали по описанной ранее методике [10].

Гидразон $\text{H}_2\text{L}'$ получали следующим образом. К горячему раствору 3 ммоль хлоргидрата 1-гидразинофталазина в 10 мл этанола добавляли эквивалентное количество ацетата натрия, затем приливали горячий раствор 3 ммоль 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола в 10 мл этанола. Реакционную смесь кипятили 1 ч, после чего добавляли 50 мл дистиллированной воды. Образующийся осадок отфильтровывали и промывали водой. Перекристаллизовывали из смеси этанол—ДМФА (2:1).

$T_{\text{пл}} > 250$ °С. Элементный анализ: брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$; вычислено, %: С 66,27, Н 4,68, N 24,40; найдено, %: С 66,12, Н 4,81, N 24,71. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3325 $\nu(\text{NH})$, 1667 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1610, 1595 $\nu(\text{C}=\text{N})$. ПМР спектр (δ , м.д.): 18,069 с (1Н, NH), 13,697 с (1Н, NH), 8,720 с (1Н, CH), 8,67 д (1Н, $J = 6,9$ Гц, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8,12 м (3Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7,28 д (2Н, $J = 8,1$ Гц, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7,40 т (2Н, $J = 7,8$ Гц, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7,297 с (1Н, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7,14 т (1Н, $J = 7,4$ Гц, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 2,202 с (3Н, CH_3).

Комплекс 1. К горячему раствору 2 ммоль **HL** в 20 мл метанола добавляли раствор 1 ммоль шестиводного хлорида железа(III) в 10 мл метанола. Смесь кипятили 1 ч. Выпавший при охлаждении желтый осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Монокристаллы комплекса, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из этанола.

Выход 40 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. Элементный анализ: брутто-формула $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClFeN}_{12}\text{O}$; вычислено, %: С 57,4, Н 3,96, N 23,6; найдено, %: С 57,9, Н 4,06, N 23,0. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3387 $\nu(\text{OH})$, 3209 $\nu(\text{NH})$, 1629, 1597 $\nu(\text{C}=\text{N})$. $\mu_{\text{эфф}}$ 1,77 М.Б. (295 К), 1,72 М.Б. (77,4 К).

Комплекс 2. К горячему раствору 2 ммоль **H₂L'** в 40 мл метанола добавляли раствор 1 ммоль ацетата никеля(II) в 5 мл метанола. Смесь кипятили с обратным холодильником 3 ч, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме. Монокристаллы комплекса, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из ДМСО.

Выход 65 %. $T_{\text{пл}} > 250$ °С. Элементный анализ: брутто-формула $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{NiO}_3\text{S}$; вычислено, %: С 58,3, Н 4,41, N 20,4; найдено, %: С 57,9, Н 4,51, N 20,8. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3383 $\nu(\text{OH})$, 3208 $\nu(\text{NH})$, 1620, 1596 $\nu(\text{C}=\text{N})$. $\mu_{\text{эфф}}$ 2,92 М.Б. (295 К), 2,88 М.Б. (77,4 К).

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer 240С. ИК спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в области 400—4000 см^{-1} ; образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Магнитную восприимчивость комплексов измеряли относительным методом Фарадея в интервале температур 77,4—300 К.

Рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы соединений **1** и **2** для РСА получены при медленном охлаждении растворов в ДМСО. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на дифрактометре Bruker Apex II [15], оборудованном CCD-детектором (Mo K_{α} -излучение, графический монохроматор, ω -сканирование). Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически с помощью программы SADABS [16]. Структуры определены прямым методом и уточнены 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 ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = nU_{\text{изо}}(\text{C})$, где $n = 1,5$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1, 2$ для остальных атомов С). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [17]. Для анализа структуры использовалась программа PLATON [18]. Характеристики эксперимента и кристаллографические данные приведены в табл. 1, избранные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2, характеристики водородных связей — в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные ИК и ПМР спектроскопии гидразонов **HL** и **H₂L'** указывают на их существование во фталазоновой таутомерной форме [6]. Для гидразона **HL** это было подтверждено ранее квантово-химическими расчетами и РСА [10, 19]. Наличие в ИК спектре соединения **H₂L'** полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в области 1667 см^{-1} свидетельствует о реализации пиразолоновой таутомерной формы, что характерно и для других азометинов и гидразонов 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола [20—22].

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для комплексов **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Брутто-формула	C ₃₄ H ₂₈ ClFeN ₁₂ O	C ₄₀ H ₃₇ N ₁₂ NiO _{3,5} S
<i>M</i>	711,98	832,59
Размер кристалла, мм	0,23×0,12×0,09	0,45×0,20×0,15
Температура, К	150(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,875(4), 16,625(7), 10,299(5)	12,4855(14), 16,2941(19), 19,695(2)
β, град.	89,821(6)	105,353(3)
<i>V</i> , Å ³	1690,8(13)	3863,7(8)
<i>Z</i>	2	4
ρ(выч.), г/см ³	1,398	1,431
μ, мм ⁻¹	0,573	0,614
<i>F</i> (000)	734	1732
Область сбора данных по θ, град.	1,69—27,00	2,33—27,30
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число измер. / независ. отражений	6554 / 4800	40277 / 8416
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1726	5892
Количество уточняемых параметров	400	593
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0798	0,0558
<i>wR</i> ₂ / GOOF (все отражения)	0,1650 / 1,026	0,1500 / 0,994
Δρ _{max} / Δρ _{min} , e/Å ⁻³	0,458 / -0,442	0,969 / -0,732
Номер в КБСД	946769	946785

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах атомов железа в комплексе **1** и атомов никеля в комплексе **2**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Соединение 1					
Fe(1)—N(2)	1,952(12)	N(3)—Fe(1)—N(5A)	99,9(6)	N(5)—Fe(1)—N(2A)	91,6(5)
Fe(1)—N(3)	1,817(14)	N(3)—Fe(1)—N(5)	80,1(6)	N(2)—Fe(1)—N(2A)	92,3(5)
Fe(1)—N(5)	1,917(12)	N(5A)—Fe(1)—N(5)	91,9(5)	N(3)—Fe(1)—N(3A)	176,8(5)
Fe(1)—N(2A)	1,954(12)	N(3)—Fe(1)—N(2)	81,2(6)	N(5A)—Fe(1)—N(3A)	77,7(6)
Fe(1)—N(3A)	1,944(12)	N(5A)—Fe(1)—N(2)	90,4(5)	N(5)—Fe(1)—N(3A)	97,8(6)
Fe(1)—N(5A)	1,879(11)	N(5)—Fe(1)—N(2)	161,2(7)	N(2)—Fe(1)—N(3A)	100,9(6)
		N(3)—Fe(1)—N(2A)	99,1(6)	N(2A)—Fe(1)—N(3A)	83,3(5)
		N(5A)—Fe(1)—N(2A)	161,0(6)		
Соединение 2					
Ni(1)—N(3)	2,041(3)	N(9)—Ni(1)—N(3)	178,40(11)	O(1)—Ni(1)—N(11)	91,62(9)
Ni(1)—N(5)	2,093(3)	N(9)—Ni(1)—O(1)	89,12(9)	O(2)—Ni(1)—N(11)	169,40(9)
Ni(1)—O(1)	2,053(2)	N(3)—Ni(1)—O(1)	91,99(9)	N(9)—Ni(1)—N(5)	101,79(10)
Ni(1)—N(9)	2,040(3)	N(9)—Ni(1)—O(2)	92,19(9)	N(3)—Ni(1)—N(5)	77,15(10)
Ni(1)—N(11)	2,065(3)	N(3)—Ni(1)—O(2)	86,73(9)	O(1)—Ni(1)—N(5)	168,86(9)
Ni(1)—O(2)	2,055(2)	O(1)—Ni(1)—O(2)	86,14(9)	O(2)—Ni(1)—N(5)	95,60(10)
		N(9)—Ni(1)—N(11)	77,40(10)	N(11)—Ni(1)—N(5)	88,59(10)
		N(3)—Ni(1)—N(11)	103,72(10)		

Т а б л и ц а 3

Характеристики водородных связей в кристаллах соединений **1** и **2**

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠DHA, град.
Соединение 1 *				
N(1A)—H(1AA)...Cl(1) ⁱ	0,88	2,23	3,046(15)	153
N(1)—H(1A)...O(1W)	0,88	1,98	2,86(3)	173
O(1W)—H(1W1)...Cl(1)	0,82	2,25	3,062(19)	170
Соединение 2 **				
N(4)—H(4N)...N(12) ⁱ	0,88	2,14	2,998(4)	167
N(10)—H(10N)...N(6) ⁱⁱ	0,88	2,19	3,064(4)	174
O(1W)—H(1W1)...N(2)	0,95	1,93	2,823(6)	157
O(1W)—H(2W1)...S(3)	0,95	2,20	3,094(9)	157

* Кристаллографические положения: ⁱ $-1-x, -1/2+y, -2-z$.

** Кристаллографические положения: ⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, -z$.

Медленной кристаллизацией продукта взаимодействия гидразона **HL** с хлоридом железа(III) из этанола был получен монокристаллический образец комплекса **1** состава $[\text{FeL}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, молекулярная структура которого представлена на рис. 1.

Два депротонированных остатка гидразона **L**⁻ в комплексе тридентатно координированы к иону железа(III). Координационный полиэдр атома Fe — искаженный октаэдр, образованный азотиминовыми атомами N(1) и N(1A), атомами N(5) и N(5A) фталазинового и атомами N(2) и N(2A) бензимидазольного гетероциклов. Оба органических лиганда — практически плоские;

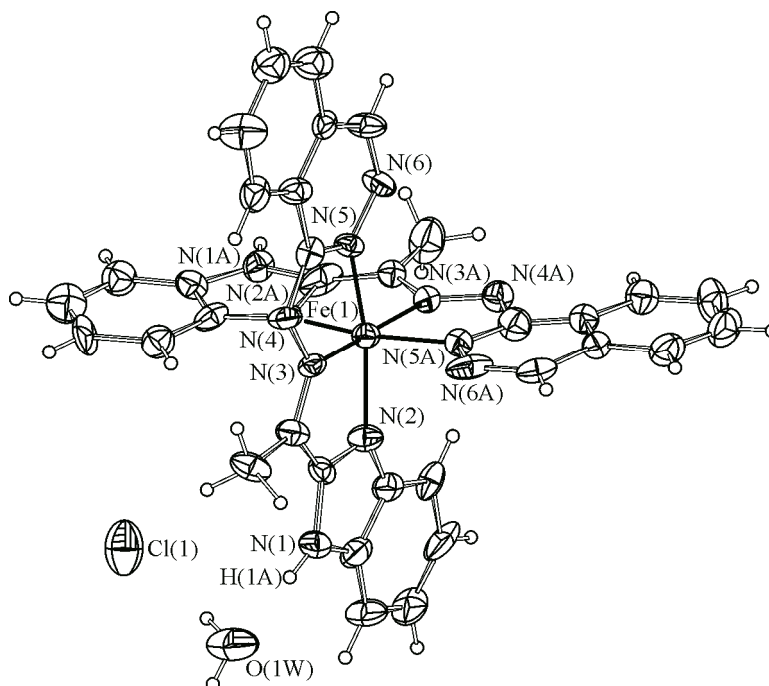
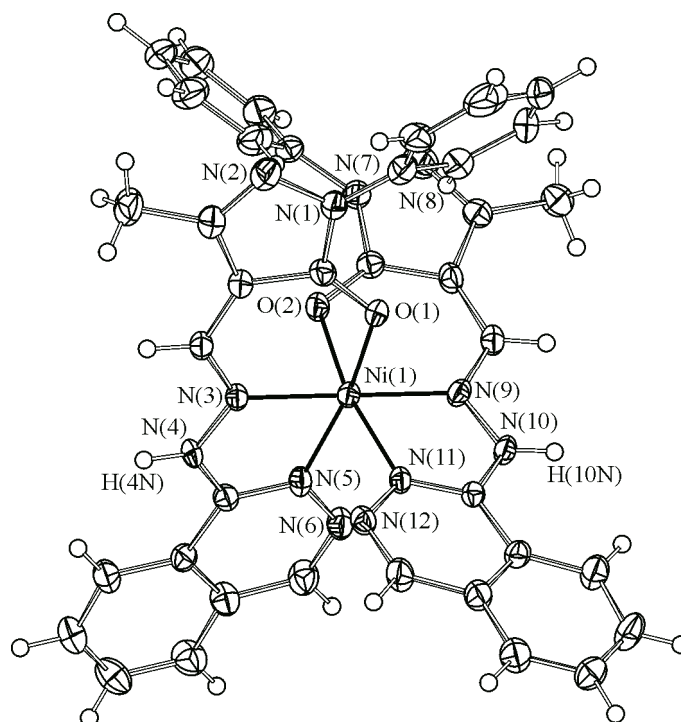


Рис. 1. Структура комплекса **1** (эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 30 %)

Рис. 2. Строение комплекса **2** (сolvатные молекулы ДМСО и воды не показаны; эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50 %)



диэдральный угол между средними плоскостями фталазинового и бензимидазольного гетероциклов составляет $6,17^\circ$.

NH-группы бензимидазольных фрагментов образуют в кристалле комплекса водородные связи (см. табл. 3) с кислородным атомом молекулы воды $N(1)–H(1A)…O(1W)$ и внешнесферным хлорид-ионом $N(1A)–H(1AA)…Cl(1)^i$ (кристаллографические положения: $^i -1-x, -1/2+y, -2-z$), в результате чего в кристалле комплекса образуются зигзагообразные бесконечные цепи молекул, вытянутые вдоль кристаллографической оси b .

Эффективный магнитный момент комплекса **1** составляет 1,77 М.Б. при комнатной температуре и практически не изменяется при охлаждении до точки кипения азота, что указывает на низкоспиновое состояние иона железа.

Комплекс **2** получен взаимодействием гидразона H_2L' с ацетатом никеля(II) в метаноле. Из ДМСО соединение кристаллизуется в виде сольвата, включающего молекулу ДМСО и 0,5 молекулы воды. Структура комплекса показана на рис. 2. Молекула ДМСО в кристалле разупорядочена по двум кристаллографическим положениям в соотношении заселенностей 2:1.

Органический лиганд в комплексе **2** тридентатно координирован к иону никеля(II) в монодепротонированной гидразонной форме. Координационный полиэдр атома никеля — слабо искаженный октаэдр. Оба пятичленных металлохелатных цикла практически плоские; шестичленные циклы $Ni(1)N(3)C(9)C(10)C(13)O(1)$ и $Ni(1)N(9)C(28)C(29)C(32)O(2)$ несколько искажены за счет выхода атома никеля из плоскости остальных атомов цикла на 0,411 и 0,300 Å соответственно. Пиразольный и фталазиновый гетероциклы в обоих лигандах некопланарны в результате разворота вдоль связей $N(3)–N(4)$ и $N(9)–N(10)$ на торсионный угол $14,22$ и $14,91^\circ$ соответственно. Фенильные заместители существенно развернуты относительно пиразольных циклов; величины диэдральных углов между средними плоскостями составляют $44,35$ и $49,75^\circ$. Следует отметить, что в гидразонах на основе 4-карбонильных производных 1-фенил-3-метил-5-гидроксипиразола и их комплексах с переходными металлами угол поворота фенильной группы относительно пиразольного цикла варьируется в очень широких пределах и обусловлен, по-видимому, исключительно эффектами кристаллической упаковки [21—25].

В монокристалле комплекса **2** каждая молекула образует с двумя соседними молекулами по две водородные связи $N(4)–H(4N)…N(12)^i$ и $N(10)–H(10N)…N(6)^{ii}$ (кристаллографические

положения: ⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, -z$), что приводит к формированию в кристалле бесконечных цепей молекул, вытянутых вдоль кристаллографической оси a .

Таким образом, впервые получены и структурно охарактеризованы моноядерные октаэдрические комплексы железа(III) и никеля(II) с N_3^- - и N_2O -донорным лигандами — продуктами конденсации гетероциклических карбонильных соединений с 1-гидразинофталазином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. // Хим. фарм. журн. – 1992. – **26**, № 5. – С. 30 [Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Alekseev V.V. // Pharm. Chem. J. – 1992. – **26**, N 5. – P. 395].
2. Vicini P., Incerty M., Doytchinova I.A. et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2006. – **48**, N 5. – P. 624.
3. Segura-Pacheco B., Trejo-Becerril C., Perez-Cardenas E. et al. // Clin. Cancer Res. – 2003. – **9**, N 5. – P. 1596.
4. Kaminskas L.M., Pyke S.M., Burcham P.C. // J. Pharm. Exper. Therap. – 2004. – **310**, N 3. – P. 1003.
5. Arce C., Segura-Pacheco B., Perez-Cardenas E. et al. // J. Transl. Med. – 2006. – **4**, N 1. – P. 10.
6. Козан В.А., Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. // Росс. хим. журн. – 2009. – **53**, № 1. – С. 86 [Kogan V.A., Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – **79**, N 12. – P. 2767].
7. Shoukry A.A., Shoukry M.M. // Spectrochim. Acta A. – 2008. – **70**, N 3. – P. 686.
8. Paolucci G., Stelluto S., Stran S. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1992. – **193**, N 1. – P. 57.
9. El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Abd-Elgawad M.M.A. // Spectrochim. Acta. A. – 2012. – **98**. – P. 307.
10. Попов Л.Д., Левченко С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2010. – **80**, № 12. – С. 2040 [Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – **80**, N 12. – P. 2501].
11. Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченко С.И. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 7. – С. 483 [Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2011. – **37**, N 7. – P. 483].
12. Евсюкова М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1114 [Evsyukova M.A., Kravtsova A.N., Shcherbakov I.N. et al. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**, N 6. – P. 1075].
13. Левченко С.И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д. и др. // Журн. общей химии. – 2013. – **83**, № 10. – С. 1722 [Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2013. – **83**, N 10. – P. 1928].
14. Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 914 [Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. et al. // J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, N 5. – P. 952].
15. Bruker APEX2 Software Package, Bruker AXS, Madison, 2005.
16. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. – Göttingen University, Göttingen, Germany, 2004.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
18. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**. – P. 7.
19. Попов Л.Д., Левченко С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2012. – **82**, № 3. – С. 472 [Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2012. – **82**, N 3. – P. 465].
20. Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. et al. // Adv. Heterocycl. Chem. – 2000. – 76. – P. 157.
21. Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – **405**. – P. 169.
22. Попов Л.Д., Левченко С.И., Щербаков И.Н. и др. // Координац. химия. – 2013. – **39**, № 12. – С. 743 [Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2013. – **39**, N 12. – P. 849].
23. Li H., Xu G.-C., Zhang L. et al. // Polyhedron. – 2013. – **55**. – P. 209.
24. Jadeja R.N., Shah J.R. // Polyhedron. – 2007. – **26**, N 8. – P. 1677.
25. Xie X., Liu L., Jia D. et al. // New J. Chem. – 2009. – **33**, N 11. – P. 2232.