

УДК 541.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ О-ИНДОФЕНОЛАМИ

© 2023 г. Е. П. Ивахненко^{а, *}, Ю. Г. Витковская^а, К. А. Лысенко^б,
С. Е. Кислицин^а, А. Г. Стариков^а, П. А. Князев^а, А. А. Терещенко^с, В. И. Минкин^{а, *}

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344091 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального
университета, ул. Сладкова, 178, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Получены комплексы Zn(II) **2**, **3** и **5** с редокс-амфотерными *о*-индофенольными лигандами. Молекулярное строение тетракоординированного и гексакоординированного комплексов **2** и **3** установлено с помощью РСА. Антиоксидантные свойства индофенолов и их комплексов изучены методами ЦВА и спектроскопии ЭПР. Показано, что комплексообразование индофенолов приводит к повышению потенциала окисления в образующихся комплексах более чем на 0.84 В и ведет к образованию стабильных металлсодержащих радикалов.

Ключевые слова: *о*-индофенолы, редокс-активные лиганды, рентгеноструктурный анализ, электрометрия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X23600640, **EDN:** YCYULF

ВВЕДЕНИЕ

о-Индофенолы (*о*-гидрокси-*п*-хинонимины) относятся к амбифункциональным редокс-активным соединениям, превращения которых контролируются наличием двух реакционных центров: гидроксильной группой и *п*-хинониминным фрагментом. Они являются также эффективными хелатирующими лигандами, образующими при взаимодействии с ионами переходных металлов стабильные координационные соединения [1, 2]. В отличие от родственного класса комплексов с *о*-амидофенолятными лигандами, структурно охарактеризованные координационные соединения *о*-индофенолов представлены единичными примерами [3]. Настоящая работа посвящена получению новых комплексов Zn(II) на основе *о*-индофенолов, установлению их строения и изучению антиоксидантной активности. Особое внимание уделено изучению электронного распределения в молекулах полученных комплексов, наличию фенольных и карбонильных центров, в которых допускается возможность стабилизации электронных изомеров (электромеров), определяемых в [4] как стабильные электронные состояния, соответствующие отдельным минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе все коммерческие реагенты и растворители (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Синтез соединений проводили при нормальных условиях в отсутствие инертной атмосферы. Соединения исследовали с помощью ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Varian UNITY-300 (300 МГц для ¹H) и Bruker AVANCE-600 (600 МГц для ¹H) ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия” в растворах CDCl₃ и DMSO-*d*₆, сигналы были отнесены к сигналам остаточных протонов дейтерированных растворителей (7.24 и 2.49 м.д. соответственно для ¹H). ИК-спектры записывали на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Циклическую вольтамперометрию соединений **1–5**, **7**, **8** проводили с использованием трехэлектродной схемы (стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновый противоэлектрод, Ag/Ag⁺-электрод сравнения (0.01 М AgNO₃ в CH₃CN, 50 мВ/с), фоновый электролит – 0.1 М Bu₄NPF₆) и потенциостата-гальваностата Элинс Р-45Х. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker EMX Plus в X-диапазоне (9.65 ГГц) в анаэробных условиях. Расчетные спектры ЭПР

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур **2** и **3**

Параметр	Значение	
	2	3
Брутто-формула	C ₅₆ H ₈₀ N ₂ O ₄ Zn	C ₆₆ H ₉₀ N ₄ O ₄ Zn
<i>M</i>	910.59	1068.78
<i>T</i> , К	120(2)	296(2)
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>I</i> 41	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> , Å	19.2044(8)	16.3252(7)
<i>b</i> , Å	19.2044(8)	23.9831(10)
<i>c</i> , Å	14.8529(6)	17.2457(7)
α , град	90	90
β , град	90	106.916(2)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	5477.9(5)	6460.0(5)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.104	1.099
μ , см ⁻¹	0.491	0.879
<i>F</i> (000)	1968	2304
2 θ_{max} , град	50	134
Число измеренных отражений	22388	25901
Число независимых отражений	6629	7451
Число отражений с <i>I</i> > 2 $\theta(I)$	6089	5824
Число уточняемых параметров	297	366
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 $\theta(I)$)	0.0312, 0.0823	0.0415, 0.1149
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0359, 0.0851	0.0499, 0.1221
GOOF	0.997	1.027
$\Delta\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.000/0.000	0.000/0.000

получали с использованием программного обеспечения Bruker SimFonia. Спектр ЭПР радикала был получен при одноэлектронном окислении **1** в растворе толуола с помощью PbO₂ в анаэробных условиях, спектр ЭПР анион-радикала — при восстановлении **1** в растворе ТГФ на калиевом зеркале в анаэробных условиях.

РСА проводили на дифрактометре Bruker APEX II Duo (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Расшифровка и уточнение структур проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [5]. Основные кристаллографические параметры и длины связей комплексов **2** и **3** представлены в табл. 1 и 2. Полные данные РСА для **2** и **3** доступны в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1838320 и 2247446; www.ccdc.ac.uk).

Квантово-химические расчеты проводили при помощи программы Gaussian 16 [6] методом теории функционала плотности (DFT) [7] с использованием функционала B3LYP [8]. Эффективность использованного базисного набора 6-311++G(d,p), включающего диффузные и поляризационные функции на тяжелых и легких атомах, продемонстрирована ранее при изучении координационных соединений с радикальными группами [9]. Обсуждаемые в работе структуры, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), найдены в результате полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений с последующей проверкой стабильности DFT волновой функции. Характер найденных стационарных точек устанавливали посредством расчета матрицы Гессе. Вычисление параметров обменного взаимодействия (*J*, см⁻¹) проводили в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS)

Таблица 2. Основные длины связей в комплексах 2 и 3

2		3	
Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Zn(1)–O(1)	1.9157(15)	Zn(1)–O(1)	2.0822(14)
Zn(1)–O(1)	1.9157(15)	Zn(1)–O(1)	2.0823(14)
Zn(1)–N(1)	2.0523(18)	Zn(1)–N(1)S	2.1819(16)
Zn(1)–N(1)	2.0523(18)	Zn(1)–N(1)S	2.1820(16)
		Zn(1)–N(16)	2.2335(14)
		Zn(1)–N(16)	2.2336(14)

[10] с использованием формулы, предложенной Ямагучи [11]. Графические изображения молекулярных структур получены при помощи программы ChemCraft [12].

2,6-Ди-трет-бутил-4-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидрокси-фенилимино)циклогекса-2,5-диенон (1)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.221 г (1.0 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-*o*-аминофенола [13] в толуоле (30 мл) нагревали в течение 1 ч с добавлением *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. После охлаждения реакцию смесь делили методом колоночной хроматографии (носитель – Al_2O_3 , растворитель – высококипящий петролейный эфир). Получены темно-красные гексагональные кристаллы. Выход 76%. $t_{\text{пл}} = 128^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3372 (сл.), 2952 (сп.), 2909 (сп.), 2868 (сп.), 2708 (сл.), 2492 (сл.), 1644 (с.), 1625 (сп.), 1597 (сп.), 1579 (сл.), 1527 (сл.), 1469 (сп.), 1455 (сп.), 1408 (сп.), 1391 (сп.), 1360 (с.), 1310 (сп.), 1269 (сл.), 1244 (с.), 1220 (сп.), 1200 (сп.), 1163 (сп.), 1153 (сп.), 1120 (сл.), 1078 (сп.), 1022 (сп.), 972 (сп.), 932 (сп.), 919 (сп.), 905 (сл.), 889 (сп.), 880 (сп.), 869 (с.), 823 (сп.), 811 (сп.), 764 (сп.), 748 (сл.), 739 (сл.), 697 (сл.), 686 (сл.), 659 (сп.), 616 (сп.), 585 (сп.), 514 (сп.), 450 (сп.), 415 (сл.), 406 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (600 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.25 (дд, $J = 8.3$, 2.4 Гц, 2H), 7.03 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H), 7.00 (с, 1H), 6.74 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H), 1.43 (с, 9H), 1.33 (с, 9H), 1.29 (с, 9H), 1.27 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	79.42;	9.70;	3.29.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_2$			
рассчитано, %:	79.39;	9.76;	3.31.

2,6-Ди-трет-бутил-4-(2-гидрокси-фенилимино)циклогекса-2,5-диенон (4)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.109 г (1.0 ммоль) *o*-аминофенола в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получены красные игольчатые кристаллы. Выход 80%. $t_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2961 (сл.), 2909 (сл.), 2867 (сл.), 1648 (сп.), 1629 (сп.), 1599 (сп.), 1583 (сл.), 1576 (сл.), 1519 (сл.), 1473 (с.), 1458 (сп.), 1389 (сл.), 1364 (сп.), 1340 (сп.), 1322 (сп.), 1292 (сл.), 1250 (с.), 1230 (сп.), 1179 (сп.), 1156 (сп.), 1151 (сп.), 1107 (сл.), 1078 (сп.), 1035 (сл.), 1024 (сп.), 972 (сл.), 952 (сл.), 939 (сп.), 931 (сл.), 914 (сп.), 883 (сп.), 861 (сл.), 823 (сл.), 812 (сл.), 806 (сп.), 769 (сп.), 753 (с.), 731 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.23–7.13 (м, 2H), 7.05–6.98 (м, 2H), 6.89 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.80 (дд, $J = 7.8$, 1.3 Гц, 1H), 6.63 (с, 1H), 1.31 (с, 9H), 1.24 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	77.19;	8.92;	4.50.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2$			
рассчитано, %:	77.14;	8.09;	4.50.

2,6-Ди-трет-бутил-4-фенилиминоциклогекса-2,5-диенон (7)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.093 г (1.0 ммоль) анилина в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получен оранжевый порошок. Выход 58%. $t_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2949 (сл.), 2905 (сл.), 1696 (сп.), 1628 (с.), 1589 (сп.), 1480 (сл.), 1365 (сп.), 1357 (сл.), 1335 (сл.), 1313 (сл.), 1246 (сл.), 1202 (сл.), 1167 (сл.), 1074 (сл.), 1025 (сл.), 997 (сл.), 939 (сл.),

931 (сл.), 917 (ср.), 906 (ср.), 884 (ср.), 834 (сл.), 823 (сл.), 805 (сл.), 792 (сл.), 758 (с.), 742 (сл.), 698 (с.), 655 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.37 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.18 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.02 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 6.86 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 6.79 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 1.31 (с, 9H), 1.17 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	81.30;	8.51;	4.73.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$			
рассчитано, %:	81.31;	8.53;	4.74.

2,6-Ди-трет-бутил-4-(2,4,6-триметилфенилимино)циклогекса-2,5-диенон (8)

Раствор 0.220 г (1.0 ммоль) 2,6-ди-трет-бутил-*n*-бензохинона и 0.135 г (1.0 ммоль) мезидина в метаноле нагревали в течение 1.5 ч. После охлаждения выпавший продукт отделяли и промывали небольшим количеством холодного метанола. Получены темно-красные игольчатые кристаллы. Выход 42%. $t_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3252 (сл.), 3109 (сл.), 3066 (сл.), 2996 (сл.), 2961 (ср.), 2910 (ср.), 2867 (ср.), 2731 (сл.), 2497 (сл.), 2407 (сл.), 1774 (сл.), 1744 (сл.), 1669 (сл.), 1649 (ср.), 1633 (с.), 1592 (ср.), 1562 (сл.), 1483 (ср.), 1457 (с.), 1390 (ср.), 1375 (сл.), 1359 (с.), 1332 (ср.), 1313 (ср.), 1246 (ср.), 1203 (ср.), 1162 (ср.), 1146 (ср.), 1076 (ср.), 1022 (ср.), 953 (сл.), 930 (ср.), 917 (ср.), 880 (с.), 858 (с.), 822 (ср.), 796 (сл.), 785 (сл.), 739 (сл.), 725 (сл.), 665 (сл.), 654 (сл.), 609 (сл.), 580 (сл.), 550 (сл.), 521 (сл.), 501 (ср.), 497 (ср.), 485 (сл.), 406 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.24 (с, 1H), 7.07 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 6.85 (с, 2H), 6.37 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 2.27 (с, 3H), 1.93 (с, 6H), 1.32 (с, 9H), 1.13 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	81.82;	9.29;	4.13.
Для $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}$			
рассчитано, %:	81.85;	9.26;	4.15.

Бис(2,4-ди-трет-бутил-6-((3,5-ди-трет-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)феноксид)цинк(II) (2)

Раствор 0.109 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Zn(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.423 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола **1** в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получен темно-зеленый кристаллический порошок. Выход 74%. $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3212 (сл.), 3000 (сл.), 2953 (ср.), 2909 (сл.), 2866 (сл.), 2653 (сл.), 2589 (сл.), 2490 (сл.), 1686 (сл.), 1614 (ср.), 1568 (сл.), 1551 (сл.), 1540 (сл.), 1509 (сл.), 1472 (ср.), 1451 (ср.), 1438 (ср.), 1399 (ср.), 1385 (ср.), 1359 (ср.), 1317 (ср.), 1277 (ср.), 1247 (с.), 1233 (с.), 1196 (с.), 1168 (с.), 1122 (ср.), 1079 (ср.), 1031 (ср.), 1020 (ср.), 990 (ср.), 926 (с.), 892 (ср.), 884 (ср.), 867 (ср.), 839 (ср.), 818 (ср.), 795 (ср.), 781 (ср.), 759 (сл.), 742 (сл.), 713 (ср.), 670 (сл.), 652 (ср.), 646 (ср.), 620 (сл.), 593 (ср.), 528 (ср.), 515 (ср.), 507 (ср.), 469 (ср.), 455 (ср.), 433 (ср.), 407 (сл.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.46 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 6.94 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 6.64 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 1.43 (с, 9H), 1.26 (д, $J = 8.7$ Гц, 18H), 0.92 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	73.88;	8.85;	3.06.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	73.86;	8.85;	3.08.

Бис(2,4-ди-трет-бутил-6-((3,5-ди-трет-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)феноксид)цинк(II) (3)

Комплекс **2** (0.456 г, 0.5 ммоль) растворяли в минимальном количестве пиридина. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получены темно-зеленые кристаллы в форме вытянутых пластинок. Выход 87%. $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2998 (сл.), 2953 (сл.), 2906 (сл.), 2866 (сл.), 1610 (ср.), 1478 (сл.), 1452 (ср.), 1436 (с.), 1399 (сл.), 1382 (сл.), 1359 (ср.), 1311 (ср.), 1274 (ср.), 1252 (с.), 1236 (ср.), 1216 (сл.), 1199 (ср.), 1165 (ср.), 1126 (сл.), 1081 (ср.), 1068 (сл.), 1043 (сл.), 1030 (сл.), 1020 (ср.), 985 (сл.), 934 (сл.), 924 (ср.), 884 (ср.), 870 (ср.), 838 (сл.), 816 (сл.), 798 (сл.), 782 (сл.), 756 (сл.), 744 (сл.), 712 (сл.), 703 (ср.), 668 (с.), 653 (ср.). ^1H ЯМР-спектр (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 8.57 (д, $J = 3.8$ Гц, 2H), 7.78 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.34–7.43 (м, 3H), 7.20 (дд, $J = 7.0$, 1.9 Гц, 2H), 6.73 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 1.33 (с, 9H), 1.22 (с, 9H), 1.18 (с, 9H), 1.09 (с, 9H).

	C	H	N
Найдено, %:	74.21;	8.52;	5.22.
Для $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	74.17;	8.49;	5.24.

Бис(2-((3,5-ди-*tert*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)фенокси)цинк(II) (**5**)

691 (сл.), 674 (сл.), 659 (сл.), 625 (сл.), 582 (ср.), 521 (ср.), 501 (ср.).

Раствор 0.109 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Zn(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.311 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола **4** в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и высушивали. Получен темно-зеленый кристаллический порошок. Выход 63%. $t_{пл} > 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3067 (сл.), 2952 (сл.), 2868 (сл.), 1638 (ср.), 1623 (ср.), 1591 (сл.), 1575 (сл.), 1554 (ср.), 1484 (сл.), 1465 (ср.), 1393 (сл.), 1363 (ср.), 1323 (сл.), 1303 (ср.), 1283 (ср.), 1247 (ср.), 1199 (сл.), 1158 (ср.), 1120 (сл.), 1080 (ср.), 1023 (ср.), 932 (ср.), 923 (ср.), 886 (сл.), 871 (ср.), 825 (ср.), 760 (ср.).

	C	H	N
Найдено, %:	70.09;	7.07;	4.07.
Для $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$			
рассчитано, %:	70.01;	7.05;	4.08.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов Zn(II) **2**, **3**, **5** на основе новых *o*-индофенольных лигандов **1**, **4** проводили по схеме 1 с использованием ранее разработанной методики [14]. Молекулярное строение комплексов **2** и **3** подтверждено данными рентгеноструктурного исследования (рис. 1 и 2).

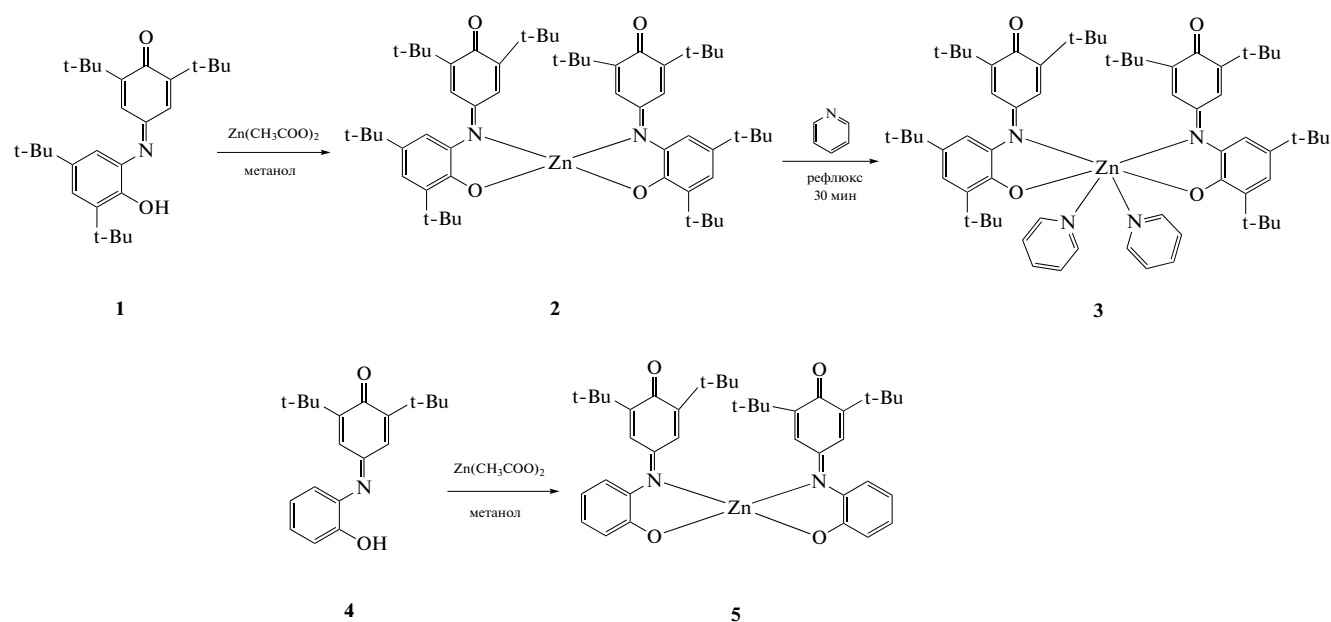


Схема 1. Синтез комплексов Zn(II) на основе *o*-индофенольных лигандов **1** и **4**.

Координационный узел комплекса **2** соответствует искаженному тетраэдру ZnO_2N_2 , в котором длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{N}$ равны 1.907 и 2.059 Å соответственно (табл. 2). Валентный угол $\text{C}(15)\text{N}(16)\text{C}(17)$ составляет 125.88° . Плоскости фенольного и циклогексадиенового циклов развернуты друг относительно друга на 39.09° . Циклогексадиеновые фрагменты лигандов ориентированы почти параллельно относительно друг друга за счет π -взаимодействия.

В комплексе ZnL_2Py_2 (**3**) координационный узел, дополненный связями $\text{Zn}-\text{N}$ с двумя молекулами пиридина, образует искаженный октаэдр. Длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{N}$ индофенольного лиганда увеличиваются и равны 2.082 и 2.234 Å. Длины связей $\text{Zn}-\text{N}$ с пиридиновыми лигандами равны 2.182 Å, валентный угол $\text{C}(15)\text{N}(16)\text{C}(17)$ —

121.32° . Плоскости фенольного и циклогексадиенового фрагментов развернуты друг относительно друга на 46.84° .

Принципиальная особенность металлокомплексов на основе редокс-активных лигандов — многообразные возможности распределения электронной и спиновой плотности между ионом металла и лигандами, допускающие реализацию явления электронной изомерии и валентной таутомерии. Классические примеры электронной изомерии представлены комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами [15–19], в которых валентные *d*-электроны иона металла объединены с *p*-электронами лигандов и образуют общую подвижную электронную систему. Недавно было показано, что координационные соединения редкоземельных металлов также

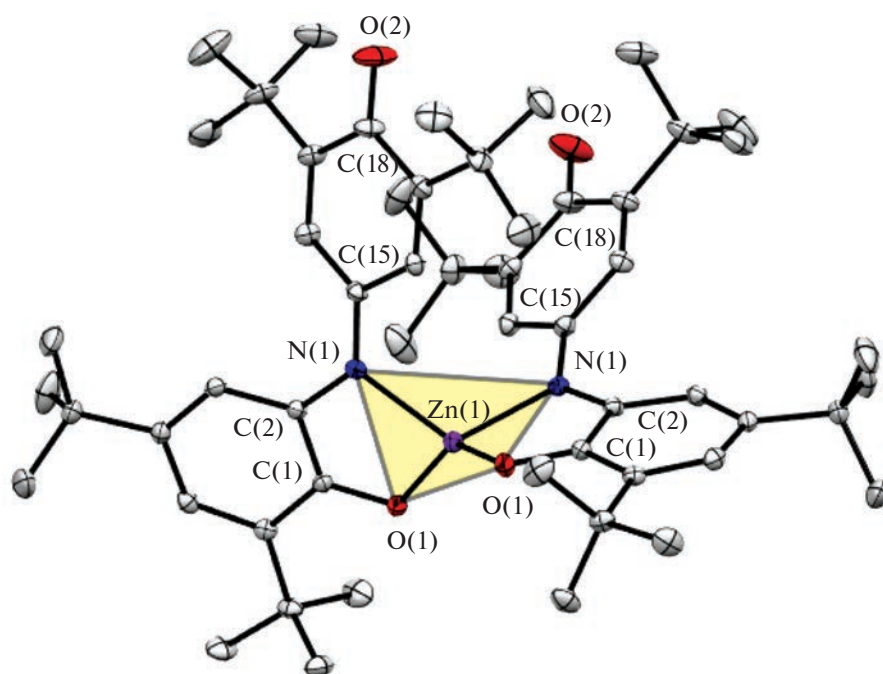


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **2** (атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды представлены на уровне 50%-ной вероятности).

способны демонстрировать переходы между электромерными формами, которые сопровождаются изменением магнитных свойств [20, 21]. Необыч-

ный пример валентно-таутомерных превращений описан в работах [22–24], где теоретически предсказан и экспериментально обнаружен обратимый внутримолекулярный перенос двух электронов между элементом главной группы (ионом олова) и редокс-активными *o*-иминобензохиновыми лигандами. Но даже если сам металл не вносит свои электроны в общий валентный электронный резервуар комплекса, он может влиять на распределение окислительных состояний. Редким примером, иллюстрирующим сосредоточение двух неспаренных электронов в одном из двух лигандов, служит выделенный и структурно охарактеризованный [25] изомер **6b** ранее известного “зеленого” *bis*(иминохинонофенолята) Zn(II) (**6a**) (схема 2). Этот комплекс красного цвета, в отличие от “зеленого” изомера **6a**, является парамагнитным. Расчеты DFT B3LYP*/6-311++G(d,p) [26], выполненные для модельного соединения (без *трет*-бутильных групп), показали, что два лиганда комплекса неравноценны, и в одном из них сосредоточены оба неспаренных электрона, образуя бирадикальную форму в триплетном состоянии:

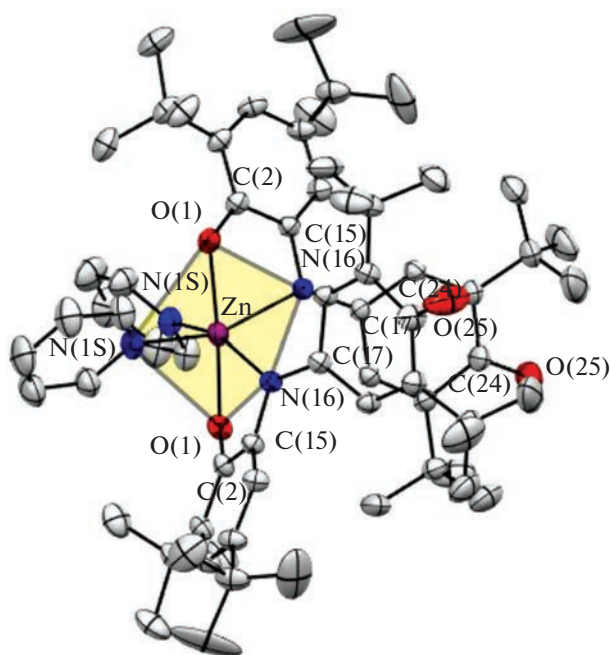


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **3** (атомы водорода не показаны, термические эллипсоиды представлены на уровне 50%-ной вероятности).

Можно предположить, что стабилизации электромеров с бирадикальным лигандом способствует наличие в одном из лигандов дополнительных, склонных к “радикализации”, т.е. аккумуляции на них неспаренных электронов, отдельных центров. В случае полученных в настоящей работе *bis*(иминохинонофенолятов) цинка **2** и **5** эту функцию может выполнять один из окси(ок-

со)фенильных остатков индофенольного лиганда. С целью проверки указанного предположения

выполнены расчеты DFT B3LYP/6-311++G(d,p) комплекса Zn(II) **2** (схема 3).

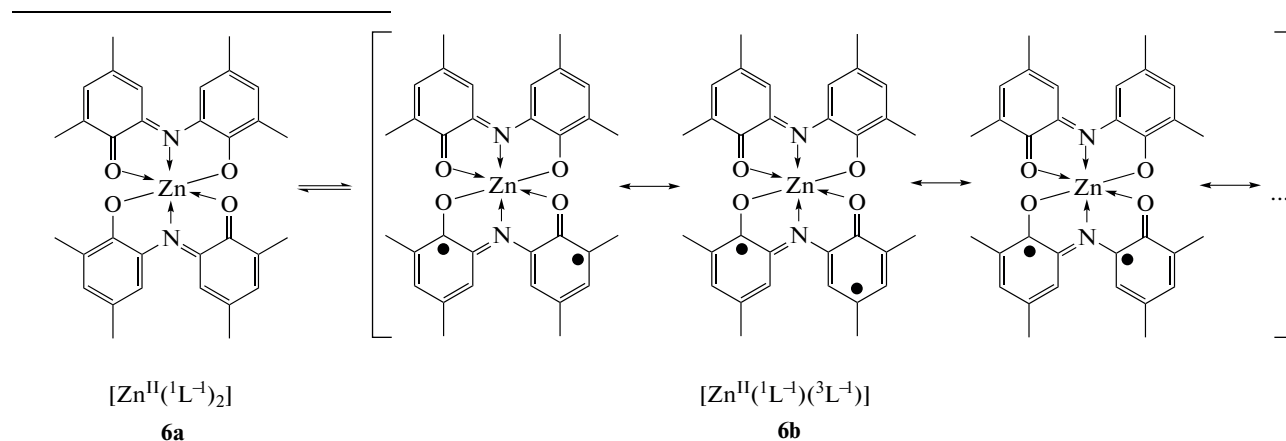


Схема 2. Электромерные формы комплекса Zn(II) **6**.

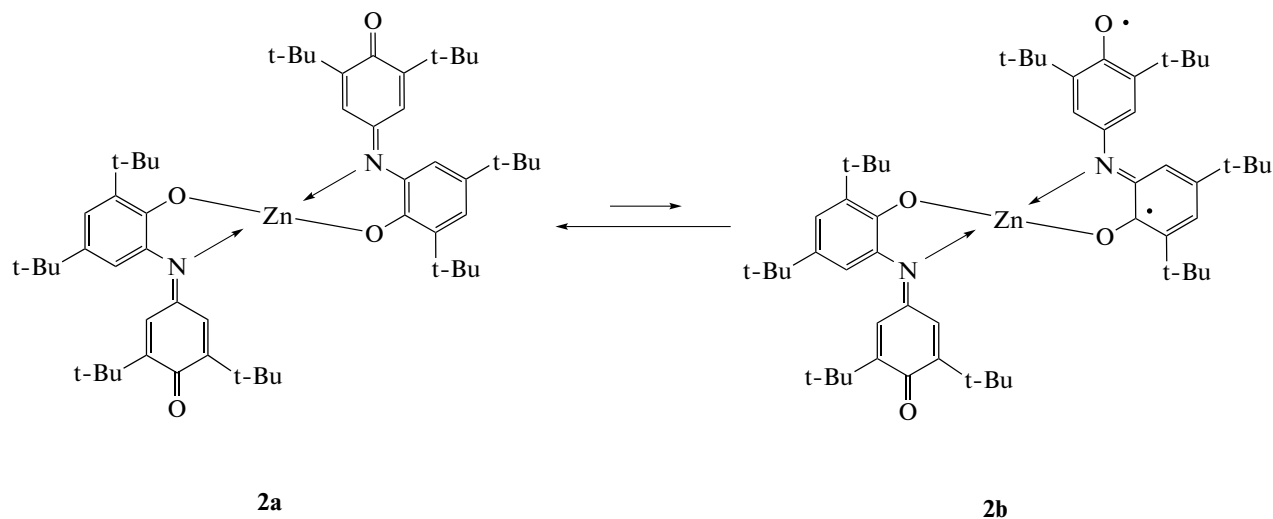


Схема 3. Возможные электронные изомеры **2a** и **2b** комплекса Zn(II) **2**.

Оптимизация геометрии комплекса **2** на синглетной ППЭ привела к структуре, показанной на рис. 3, геометрические характеристики которой хорошо согласуются с данными РСА для комплекса **2** (рис. 1). На триплетной ППЭ был локализован минимум, в котором на одном из лигандов присутствуют два неспаренных электрона, что соответствует структуре **2b**. Данная структура дестабилизирована на 14.7 ккал/моль относительно минимума на синглетной ППЭ.

Предпринятые попытки нахождения электромера, содержащего неспаренные электроны на каждом лиганде (в предположении наличия у них степеней окисления 0 и –2), не увенчались успехом. Одноточечный расчет на синглетной ППЭ состояния с “нарушенной симметрией” (BS) [10] позволил оценить характер обменных взаимодействий между неспаренными электронами, локализованными на иминохиноновом и фенокисильном фрагментах (рис. 3). Вычисленное с помо-

щью формулы Ямагучи [11] значение параметра обмена J , равное -164 см^{-1} , указывает на сильный антиферромагнитный обмен. Оптимизация геометрии состояния BS привела к найденной ранее структуре с закрытой электронной оболочкой. Исходя из изложенного выше можно заключить, что в комплексе **2** возможно существование двух электромеров, один из них содержит два неспаренных электрона, между которыми предсказаны антиферромагнитные взаимодействия. Однако рассчитанная высокая относительная энергия последнего указывает на очень низкую вероятность его экспериментального наблюдения.

Известно, что пространственно-затрудненные фенолы, включающие хиноноиминовый фрагмент, легко окисляются кислородом воздуха, образуя соответствующие стабильные фенокисильные радикалы [27, 28]. Редокс-активность полученных индофенолов **1**, **4**, а также их иминохиноновых аналогов **7**, **8** (схема 4) и комплексов **2**, **3**, **5** была

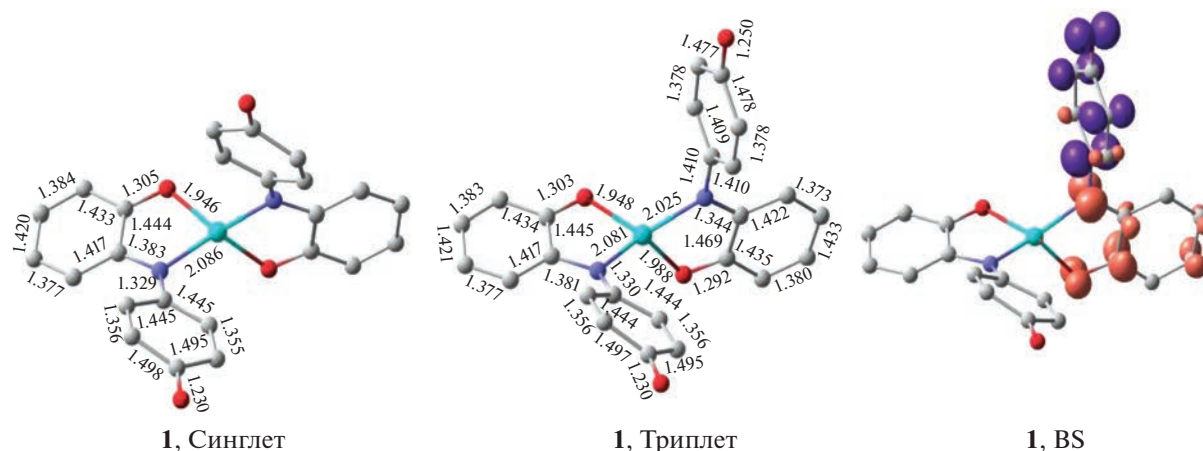


Рис. 3. Геометрические характеристики структур электромеров комплекса **2** на синглетной и триплетной ППЭ. Справа приведено распределение спиновой плотности в состоянии BS электромера **2b**. Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не показаны для ясности. Графические изображения молекулярных структур получены при помощи программы Chem-Craft [12].

изучена при помощи ЭПР-спектроскопии и циклической вольтамперометрии (табл. 3), что позволило обнаружить ряд последовательных обратимых одноэлектронных процессов, сопровождаемых образованием стабильных ион-радикальных частиц. Представленные в табл. 3 значения параметров

вольтамперных кривых свидетельствуют о том, что введение гидроксильной группы в фенильный фрагмент хиноноиминов приводит к резкому понижению потенциала окисления (на 1.26 В) по сравнению с близкими по строению хиноноиминами.

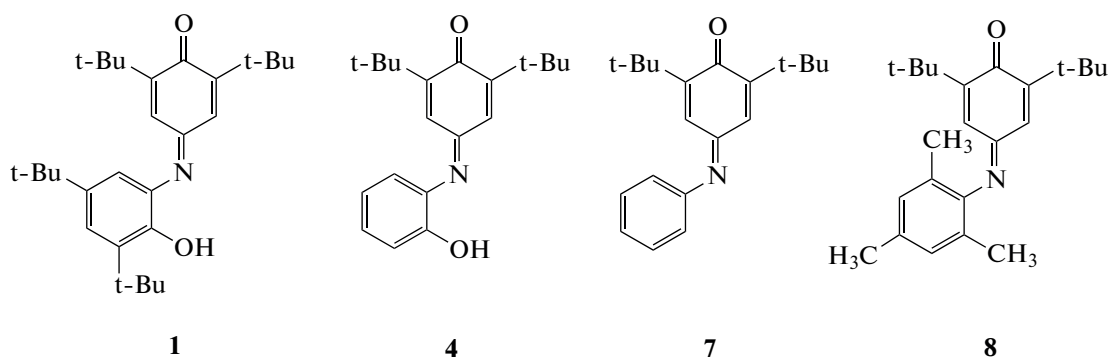


Схема 4. Индофенолы **1**, **4**, **7**, **8**.

Методом ЭПР-спектроскопии зарегистрированы радикал и анион-радикал соединения **1** (рис. 4).

Способность исследуемых соединений **1** и **4** образовывать стабильные феноксильные ради-

Таблица 3. Параметры ЦВА индофенолов **1**, **4**, **7**, **8** и комплексов **2**, **3**, **5** (отн. Fc^+/Fc)

Соединение	$E_{1/2}^{\text{red3}}$, В	$E_{1/2}^{\text{red2}}$, В	$E_{1/2}^{\text{red1}}$, В	$E_{1/2}^{\text{ox}}$, В
1	–1.81	–1.50	–1.23	–0.62
2	—	—	–1.23	0.46
3	—	—	–1.25	0.46
4	–1.80	–1.49	–1.24	–0.50
5	—	—	–1.41	0.44
7	—	–1.62	–1.45	1.06
8	—	–2.22	–1.53	0.76

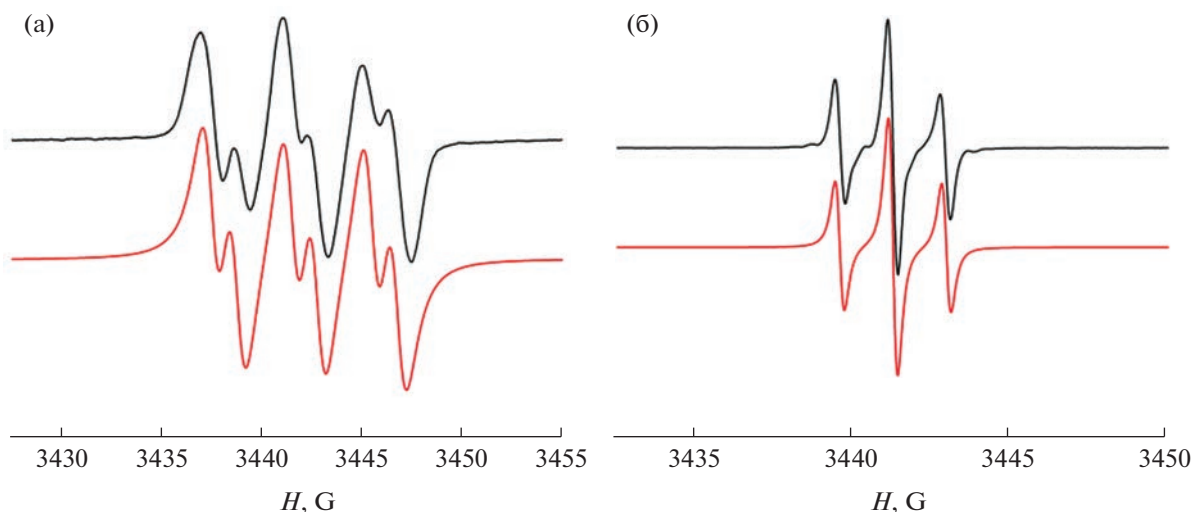


Рис. 4. Экспериментальные (черный) и расчетные (красный) спектры ЭПР радикала (а) и анион-радикала (б) соединения **1** ($a - g = 2.005$, $a^N = 4.00$ Гс, $a^H = 1.26$ Гс; б $-g = 2.005$, $a^{2H} = 1.26$ Гс).

калы и анион-радикалы за счет наличия экранированных гидроксильной и карбонильной групп является основой механизма связывания

активных форм кислорода и проявляется в виде выраженных антиоксидантных свойств (схема 5).

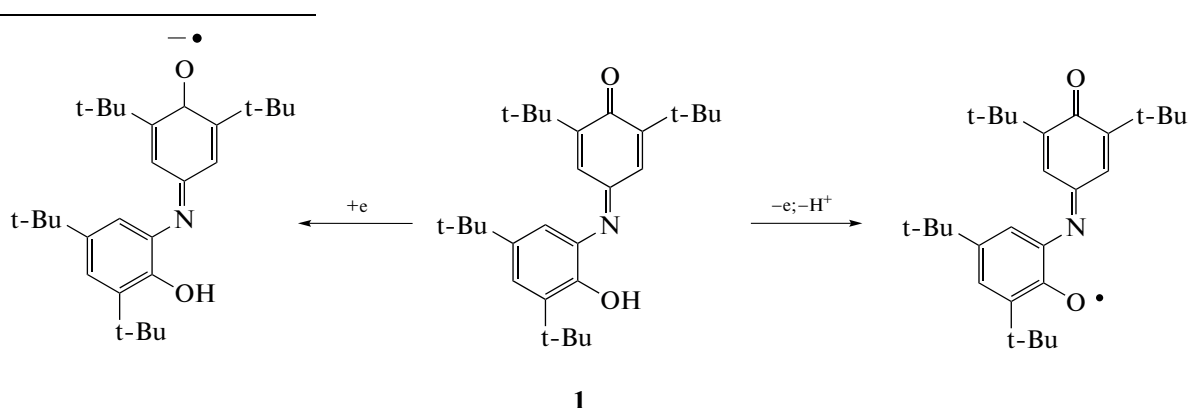


Схема 5. Редокс-превращения индофенола **1**.

Ранее было показано, что иминоквинон **4** способен к одноэлектронному окислению (PbO_2 , бензол) и восстановлению (на К-зеркале в растворе ТГФ) с образованием интенсивно окрашенной анион-радикальной формы индофенолов [29]. В этой связи представляло интерес исследовать антиоксидантную активность полученных *o*-индофенолов и их комплексов, которая была изучена на примере взаимодействия с дифенилпикрилгидразином (ДФПГ) в среде абсолютного толуола по методу, описанному в работе [30]. Методом ЭПР-спектроскопии зарегистрированы изменения интенсивности спектров радикала ДФПГ с исследуемыми соединениями (рис. 5а). Показано, что наиболее эффективно ингибируют радикальную активность ДФПГ лиганд **4** и его комплекс **5**, тогда как лиганд **1** и его комплексы **2** и **3**

менее эффективны (рис. 5б) из-за наличия объемных *трет*-бутильных групп в индофенольном фрагменте, способствующих стабилизации образующегося фенокисильного радикала.

Взаимодействие соединений **1** и **8** с ДФПГ демонстрирует, что основной вклад в ингибирование радикальной активности ДФПГ несет фенокисильный фрагмент, тогда как влияние фрагмента пространственно-экранированного хинона значительно меньше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы Zn(II) с редокс-активными лигандами *o*-индофенольного ряда. Тетракоординированный комплекс **2** легко присоединяет допол-

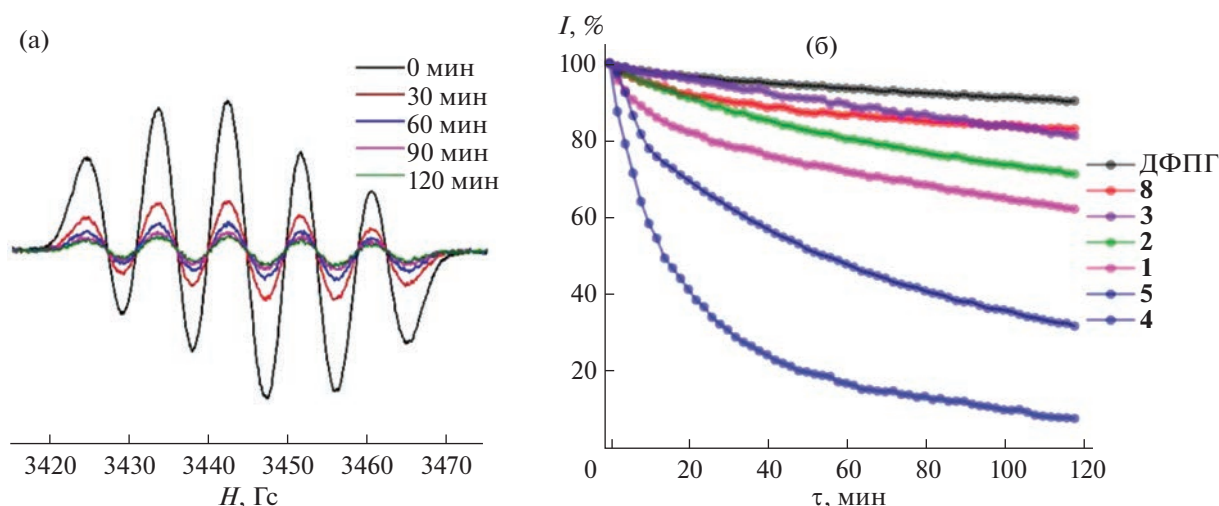


Рис. 5. ЭПР-спектр ДФПГ с лигандом **4** от времени (а); изменение интенсивности ЭПР-спектра ДФПГ с лигандами **1**, **4**, **8** и комплексами **2**, **3**, **5** от времени (б).

нительные пиридиновые лиганды, достраивая свою координационную сферу до октаэдрической. При помощи расчетов по методу DFT B3LYP (6-311++G(d,p)) изучены различные возможности внутримолекулярного распределения электронной и спиновой плотности в полученных комплексах, возникающие благодаря редокс-активным свойствам индофенольных лигандов. Показано, что на триплетной поверхности потенциальной энергии комплекса **2** существует локальный минимум, соответствующий электронному изомеру (электромеру), в котором на одном из двух лигандов находятся два неспаренных электрона. Однако найденная структура дестабилизирована относительно минимума на синглетной ППЭ на 14.7 ккал/моль, что практически исключает возможность ее экспериментального наблюдения. Комплексообразование исследованных индофенолов **1** и **4** приводит к повышению потенциала окисления в образующихся комплексах более чем на 0.84 В по сравнению с исходными индофенольными лигандами и ведет к образованию стабильных металлосодержащих органических радикалов, что создает возможность использования комплексов такого типа в качестве высокотемпературных антиоксидантов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любченко С.Н., Литвинов В.В., Рыскина Т.А. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1618.
2. Olekhnovich L.P., Ivakhnenko E.P., Lyubchenko S.N. et al. // Rossijskij Khimicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2004. V. 48. № 1. P. 103.
3. Erickson A.N., Brown S.N. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 15583. <https://doi.org/10.1039/C8DT03392G>
4. Bally T. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 165. <https://doi.org/10.1038/nchem.564>
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 16 (Revision A.03), Gaussian, Inc., Wallingford (CT), 2016.
7. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
9. Chegerev M.G., Starikova A.A., Starikov A.G. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.015>
10. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5737. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
11. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023>
12. Chemcraft, version 1.8, 2014: <http://www.chemcraft-prog.com>

13. *Ley K., Müller E.* // Chem. Ber. 1956. V. 89. P. 1402.
<https://doi.org/10.1002/cber.19560890607>
14. *Любченко С.Н., Ивахненко Е.П., Рыскина Т.А. и др.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 5. С. 1104.
15. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
16. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>
17. *Minkin V.I., Starikov A.G.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 475.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0891-9>
18. *Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1157.
<https://doi.org/10.1070/RCR4957>
19. *Ovcharenko V.I., Kuznetsova O.V.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1261.
<https://doi.org/10.1070/RCR4981>
20. *Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
<https://doi.org/10.1021/ic900022s>
21. *Fedushkin I., Maslova O., Morozov A. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
<https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
22. *Chegerev M.G., Starikova A.A., Piskunov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501155>
23. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 9. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
24. *Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
25. *Chaudhuri P., Hess M., Hildenbrand K. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 12. P. 2781.
<https://doi.org/10.1021/ic990003g>
26. *Starikov A.G., Minkin V.I., Minyaev R.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 29. P. 7780.
<https://doi.org/10.1021/jp101353m>
27. *Coppinger G.M.* // Tetrahedron. 1962. V. 18. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(62\)80024-6](https://doi.org/10.1016/0040-4020(62)80024-6)
28. *Ivakhnenko E.P.* // Zh. Org. Khim. 1983. V. 19. № 4. P. 886.
29. *Prokof'ev A.I., Solodovnikov S.P., Nikiforov G.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1971. V. 2. P. 324.
30. *Ivakhnenko E.P., Knyazev P.A., Vitkovskaya Yu.G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 21. P. 2055.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100184>