

УДК 541.49

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕТОИМИНАТНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II). МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА бис[2-НИТРО-3-(8-ХИНОЛИЛИМИНО)ПРОП-1-ЕНОКСИ]КОБАЛЬТА(II)

© 2022 г. Т. В. Ковалева¹, А. И. Ураев¹ *, К. А. Лысенко², В. Г. Власенко³, А. С. Бурлов¹, Г. С. Бородкин¹, Д. А. Гарновский⁴

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: uraevai@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Реакцией конденсации нитромалондальдегида с 8-аминохинолином синтезирован β-аминовинилкетон (2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь). В результате взаимодействия β-аминовинилкетона с ацетатами меди, никеля, кобальта в метаноле получены комплексы этих металлов. Изучены спектральные и магнитные характеристики препаративно выделенных веществ. Строение металлохелата кобальта(II) установлено на основании данных рентгеноструктурных исследований (CIF file CCDC № 2109263).

Ключевые слова: β-аминовинилкетоны, тридентатные основания Шиффа, β-кетоиминатные металлохелаты, PCA

DOI: 10.31857/S0132344X22040028

В последние годы интенсивно развивается химия аминопроизводных β-дикарбонильных соединений и их комплексов, в состав которых входят практически все металлы периодической системы [1–7]. Возможность целенаправленного регулирования электронных и геометрических параметров этих соединений – один из основных факторов, который определяет широкое и разностороннее практическое применение комплексов. Они могут обладать каталитической, биологической активностью [4, 8–10], использоваться для активации малых молекул и как модели активных центров белков [11, 12], в качестве прекурсоров при получении наноструктурированных соединений для электроники, энергетики, хемосенсорики [3, 6, 7], находить применения при создании оптически-активных материалов [5, 13]. Контролировать стереохимию и физико-химические свойства β-кетоиминатных и β-дикетиминатных металлохелатов можно путем модификации природы заместителей в кетонном фрагменте, а также аминной компоненты лиганда. Так, ранее мы исследовали влияние такой модификации на строение и свойства продуктов комплексообразования β-амино-

винилкетонов и β-аминовинилиминов [14–17]. В настоящем сообщении представлены результаты по синтезу и исследованиям физико-химических свойств β-аминовинилкетона нитромалондальдегида (2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь) (НЛ) и металлохелатов Cu(II), Ni(II) и Co(II) на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений осуществляли с использованием коммерчески доступных растворителей, 8-аминохинолина CAS 578-66-5 (Sigma-Aldrich), моногидрата ацетата меди CAS 6046-93-1, тетрагидрата ацетата никеля CAS 6018-89-9 и кобальта CAS 6147-53-1 (Alfa Aesar). Натриевую соль нитромалондальдегида (см. схему 1) синтезировали по ранее описанной методике [18].

Синтез 2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь (НЛ). Метод 1. К раствору 1.39 г (10 ммоль) натриевой соли нитромалондальдегида в 30 мл воды при постоянном перемешивании прибавляли 1.81 г (10 ммоль) 8-аминохинолин гидрохлорида, растворенного в 20 мл этанола (70%). Получен-

ную реакционную массу оставляли на ночь. На следующий день образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из толуола. Выход 1.38 г (57%).

Метод 2. Раствор 0.695 г (5 ммоль) натриевой соли нитромалондиальдегида в 25 мл этанола обрабатывали 10%-ной HCl до pH 6–7 и прибавляли 15 мл этанольного раствора 8-аминохинолина (0.721 г, 5 ммоль). Полученную реакционную смесь выдерживали при температуре 50–55°C в течение 3 ч, постоянно перемешивая. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом. Полученное соединение перекристаллизовывали из толуола. Выход 0.632 г (52%).

Найдено, %: C 59.19; H 3.80; N 17.19.
Для C₁₂H₉N₃O₃
вычислено, %: C 59.26; H 3.73; N 17.28.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3122 сл, 3073 сл, 1681 ср, 1659 с, 1632 с, 1604 с, 1513 ср, 1497 с, 1464 с, 1431 ср, 1394 сл, 1374 ср, 1338 с, 1309 с, 1232 сл, 1208 сл, 1173 сл, 1119 ср, 1019 ср, 956 ср, 864 ср, 826 ср, 805 сл, 791 ср, 749 ср, 732 сл, 622 ср, 571 ср. ЯМР ¹H (DMCO-d₆; δ , м.д.): 7.64–7.72 (м., 2H, C_{quin}-H, E,Z-изомеры), 7.87–7.93 (м., 1H, C_{quin}-H, E,Z-изомеры), 8.2 (д., J = 7.7 Гц, 1H, C_{quin}-H, Z-изомер), 8.24 (д., J = 7.5 Гц, 1H, C_{quin}-H, E-изомер), 8.47 (м. 1H, C_{quin}-H, E,Z-изомеры), 8.79 (д., J = 15.4 Гц, 1H, СН-NH, Z-изомер), 9.00 (д.д., J = 4.1, J = 1.5 Гц, 1H, C_{quin}-H, E,Z-изомеры), 9.37 (д.д., J = 14.6, J = 3.5 Гц, 1H, СН-NH, E-изомер), 9.95 (с., 1H, СН=O, Z-изомер), 10.17 (д., J = 3.5 Гц, 1H, СН=O, E-изомер), 12.81 (д., J = 15.4 Гц, 1H, NH-CH, Z-изомер) 13.37 (д., J = 14.6 Гц, 1H, NH-CH, E-изомер).

Синтез комплексов Cu(II) (I), Ni(II) (II) и Co(II) (III). К горячему раствору лиганда HL (0.243 г, 1 ммоль) в 15 мл метанола прибавляли 0.5 ммоль соответствующего ацетата металла (Cu(OAc)₂ · H₂O (0.1 г), Ni(OAc)₂ · 4H₂O (0.125 г), Co(OAc)₂ · 4H₂O (0.125 г)) в 15 мл метанола. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч. После охлаждения выпавшие осадки отфильтровывали, промывали 3 раза 10 мл горячего метанола и перекристаллизовывали из толуола или смеси хлороформ–метанол (1 : 1). Полученные кристаллические соединения высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C.

Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-медь(II) (I). Светло-зеленый порошок. Выход 0.183 г (67%).

Найдено, %: C 52.49; H 2.87; N 15.29.
Для C₂₄H₁₆N₆O₆Cu
вычислено, %: C 52.61; H 2.94; N 15.34.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3064 сл, 1621 с, 1596 ср, 1558 ср, 1525 с, 1494 с, 1470 с, 1376 с, 1343 с, 1295 с, 1259 с, 1214 ср, 1180 сл, 1120 сл, 1082 сл, 1060 сл, 1039 сл, 974 ср, 830 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 723 сл, 650 ср, 620 ср, 581 ср.

$\mu_{эфф} = 1.89 \mu_B$ (294 K).

Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-никель(II) (II). Коричневый порошок. Выход 0.155 г (57%).

Найдено, %: C 52.99; H 2.93; N 15.44.
Для C₂₄H₁₆N₆O₆Ni
вычислено, %: C 53.07; H 2.97; N 15.47.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3063 сл, 1615 с, 1594 ср, 1551 сл, 1524 с, 1494 с, 1469 с, 1376 с, 1340 с, 1316 ср, 1294 с, 1259 с, 1239 ср, 1211 ср, 1180 сл, 1122 сл, 1080 сл, 1064 сл, 1044 сл, 971 ср, 831 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 722 сл, 650 ср, 620 ср, 579 ср.

$\mu_{эфф} = 3.07 \mu_B$ (294 K).

Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-кобальт(II) (III). Оранжевый порошок. Выход 0.147 г (54%).

Найдено, %: C 52.87; H 2.94; N 15.31.
Для C₂₄H₁₆N₆O₆Co
вычислено, %: C 53.05; H 2.97; N 15.47.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3065 сл, 1611 с, 1594 ср, 1553 сл, 1524 с, 1494 с, 1469 с, 1396 ср, 1377 с, 1341 с, 1293 с, 1259 с, 1211 ср, 1180 сл, 1121 сл, 1081 сл, 1063 сл, 1042 сл, 973 ср., 830 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 723 сл, 646 ср, 620 ср, 577 ср.

$\mu_{эфф} = 4.47 \mu_B$ (294 K).

Элементный анализ на C, H, N выполнен на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре AVANCE-600 (Bruker, Германия) при 20°C. Химические сдвиги ¹H приведены относительно остаточных сигналов растворителя (DMCO-d₆). ИК-спектры образцов соединений (суспензии в вазелиновом масле) регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 см⁻¹.

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея при комнатной температуре; в качестве эталона для калировки использовали Hg[Co(CNS)₄].

Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала V3LYP [19] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризационными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G**. Использовалась программа Gaussian'09 [20]. Оптимиза-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса III

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{24}H_{16}N_6O_6Co$
M	543.36
Температура, К	120(2)
Излучение (длина волны, Å)	MoK_{α} (0.71073)
Пр. гр.	$P2_1/c$
Z	4
a , Å	14.102(5)
b , Å	9.319(3)
c , Å	17.111(5)
β , град	101.976(11)
V , Å ³	2199.7(12)
ρ (выч.), г/см ³	1.641
μ , мм ⁻¹	0.838
$F(000)$	1108
Число измеренных/независимых отражений	7416/4093
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2436
Диапазон h, k, l	$-17 \leq h \leq 15; -11 \leq k \leq 8; -15 \leq l \leq 21$
Область θ , град	2.43–25.99
Количество уточняемых параметров	398
GOOF	0.938
R_1	0.0620
$wR(F^2)^*$	0.1552
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, $e \text{ \AA}^{-3}$	1.085/–0.436

* $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0404P)^2 + 3.4000P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

цию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [21].

РСА комплекса кобальта III выполнен на дифрактометре Bruker APEX2, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном для всех неводородных атомов. Атомы водорода в комплексе III локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотопном приближении. Все расчеты проведены с использованием пакета программ SHELXS-97 [22]. Основные

кристаллографические данные для комплекса кобальта III и параметры уточнения представлены в табл. 1, избранные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2109263; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение исследований влияния природы атома металла-комплексообразователя и заместителей в молекулах β -аминовинилкетон, β -аминовинилиминов на строение и свойства комплексов этих лигандов [14–17] мы получили 2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь (НЛ) и металлохелаты меди(II) (I), никеля(II) (II), кобальта(II) (III) на его основе (схема 1).

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в комплексе III

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Co(1)–O(1')	2.077(3)	N(1)–C(3)	1.296(5)
Co(1)–O(1)	2.079(3)	C(1)–C(2)	1.395(6)
Co(1)–N(1)	2.091(3)	C(2)–C(3)	1.430(6)
Co(1)–N(1')	2.099(3)	O(1')–C(1')	1.261(5)
Co(1)–N(3)	2.102(4)	N(1')–C(3')	1.303(5)
Co(1)–N(3')	2.103(3)	C(1')–C(2')	1.402(6)
O(1)–C(1)	1.248(5)	C(2')–C(3')	1.420(6)
Angle	ω, deg	Angle	ω, deg
O(1')Co(1)O(1)	90.31(12)	N(1)Co(1)N(3)	79.55(13)
O(1')Co(1)N(1)	99.47(12)	N(1')Co(1)N(3)	99.75(12)
O(1)Co(1)N(1)	88.34(12)	O(1')Co(1)N(3')	167.33(12)
O(1')Co(1)N(1')	87.71(12)	O(1)Co(1)N(3')	90.64(12)
O(1)Co(1)N(1')	92.59(11)	N(1)Co(1)N(3')	93.19(12)
N(1)Co(1)N(1')	172.77(13)	N(1')Co(1)N(3')	79.63(13)
O(1')Co(1)N(3)	89.16(12)	N(3)Co(1)N(3')	92.58(13)
O(1)Co(1)N(3)	167.62(12)		

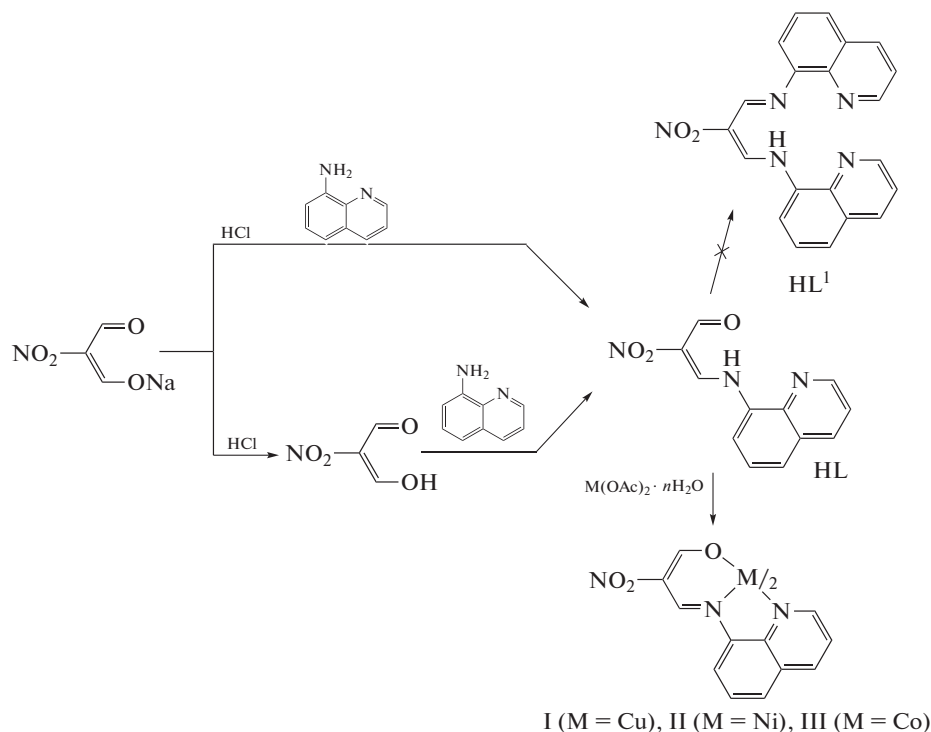


Схема 1.

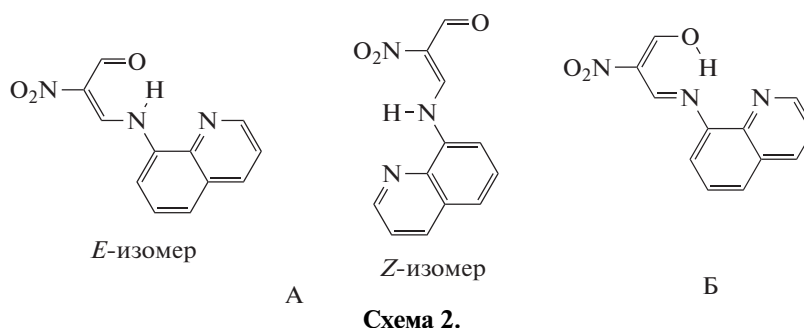
Лиганд HL получен двумя способами. Первый способ основан на взаимодействии натриевой соли нитромалондальдегида и 8-аминохинолина гидрохлорида в водно-спиртовом растворе в течение 15–18 ч. Второй способ заключается в конденсации *in situ* предварительно полученного 3-гидрокси-2-нитро-

проп-2-еняля (см. схему 1) и 8-аминохинолина в этаноле при температуре 50–55°C в течение 3 ч. Ранее было показано, что ароматические амины могут реагировать с β -дикарбонильными соединениями, приводя к образованию β -аминовинилиминов [17, 23–25]. Однако, несмотря на многочисленные попытки,

нам не удалось получить β -аминовинилимин нитро-малондиальдегида (**HL**¹) (см. схему 1). Хотя в литературе описаны два примера подобных соединений на основе малондиальдегида и 2-(4-толил)-малондиальдегида [26, 27]. Вероятно, наличие в молекуле нитрогруппы в альдегидном фрагменте сказывается на присоединении второго хинолинового заместителя.

Идентификацию β -аминовинилкетона **HL** осуществляли методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Соединение **HL** может существовать, по крайней мере, в виде двух таутомерных форм (**A** и **B**) и *E,Z*-изомеров (схема 2).



В ИК-спектре β -аминовинилкетона **HL** отсутствуют поглощения при 1700 см^{-1} , характерные для сопряженной связи $\text{C}=\text{O}$. При этом наблюдаются малоинтенсивная полоса при 1681 см^{-1} , отнесенная к $\nu(\text{CO})$ *Z*-изомера, и три интенсивные полосы при $1658\text{--}1604\text{ см}^{-1}$. Последние соответствуют колебаниям фрагмента $\text{O}=\text{CH}-\text{CR}=\text{C}-\text{NH}$ и групп хинолинового заместителя $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$. Они также были обнаружены в спектрах ближайших аналогов лиганда **HL** — хинолинсодержащих енаминов бензоилацетона (**HL**²) и 3-гидрокси-1-фенил-проп-2-ен-1-оне (**HL**³) в области $1650\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ [14]. Это свидетельствует об участии связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ альдегидного фрагмента в системе сопряжения, как это видно из структур **A** и **B**. Наиболее высокочастотная полоса при 1659 см^{-1} из вышеприведенной группы отвечает валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ *E*-изомера и смещена в среднем на $\sim 30\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область относительно полос енаминов **HL**², **HL**³. Нитрогруппа в ИК-спектре соединения **HL** проявляется в виде двух полос, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям, которые находятся в районе 1340 и 1500 см^{-1} . Вместе с тем, по данным ИК-спектроскопии, трудно однозначно сделать выбор между кето-аминной и имино-енольной таутомерными формами.

С целью установления наиболее устойчивых конфигураций для соединения **HL** были проведены расчеты ТФП ВЗЛУР/6-311++G**. Оптимальные конформеры таутомерных и *E,Z*-изомерных форм и значения их относительных энергий представлены на рис. 1.

По результатам квантово-химического моделирования, наиболее устойчивой формой (в газовой фазе) является таутомер **A** (в *E*-конформации), в котором атомы водорода локализованы на атомах азота альдегидного фрагмента, что хорошо совпадает с данными ЯМР-спектроскопии.

Таутомер **A** (в *Z*-конформации), незначительно дестабилизирован относительно *E*-изомерной формы **A** на 2.98 ккал/моль . Таким образом, исходя из такой малой разницы в энергиях, можно ожидать одновременного присутствия таутомера **A** в обеих *E,Z*-изомерных формах. Относительная энергия таутомера **B** в обеих *E,Z*-изомерных формах значительно выше (10.63 и 22.44 ккал/моль) по сравнению со значениями энергий таутомера **A** в различных *E,Z*-конформациях, что указывает на малую вероятность их образования.

Наиболее детальная информация о строении соединения **HL** была получена в результате ЯМР исследований. В спектре ЯМР ¹H β -аминовинилкетона **HL** в растворе ДМСО-*d*₆ наблюдается два набора резонансных сигналов с соотношением интенсивностей 4 : 1, что отличает его от спектров енаминов **HL**², **HL**³ [14]. Это указывает на то, что соединение **HL** находится в растворе в виде смеси либо двух изомеров, либо двух таутомеров. Однако наличие в спектрах дублетного при 8.79 м.д. ($J = 15.4\text{ Гц}$) и дублет-дублетного при 9.37 м.д. ($J = 14.6\text{ Гц}$, $J = 3.5\text{ Гц}$) сигналов метинового протона группы CHNH , а также двух дублетных сигналов резонирующих протонов группы NH в слабых полях при 12.81 м.д. ($J = 15.4\text{ Гц}$) и 13.37 м.д. ($J = 14.6\text{ Гц}$) однозначно свидетельствует о реализации кето-аминной таутомерной формы **A** и об отсутствии формы **B**. Следовательно наблюдаемый спектр ЯМР ¹H соединения **HL** определяется присутствием в растворе *E/Z*-изомеров. Преобладающим является *E*-изомер. Он характеризуется дублет-дублетным сигналом метинового протона фрагмента CHNH при 9.37 м.д. , а также двумя дублетами при 10.17 и 13.37 м.д. , относящихся к резонирующим протонам групп $\text{CH}=\text{O}$, NH соответственно. Сигналы протонов вышеперечисленных фрагментов минорного *Z*-изомера проявляются в виде дублета в области 8.79 м.д. , синглета при 9.95 м.д. и дублета при 12.81 м.д. соответственно.

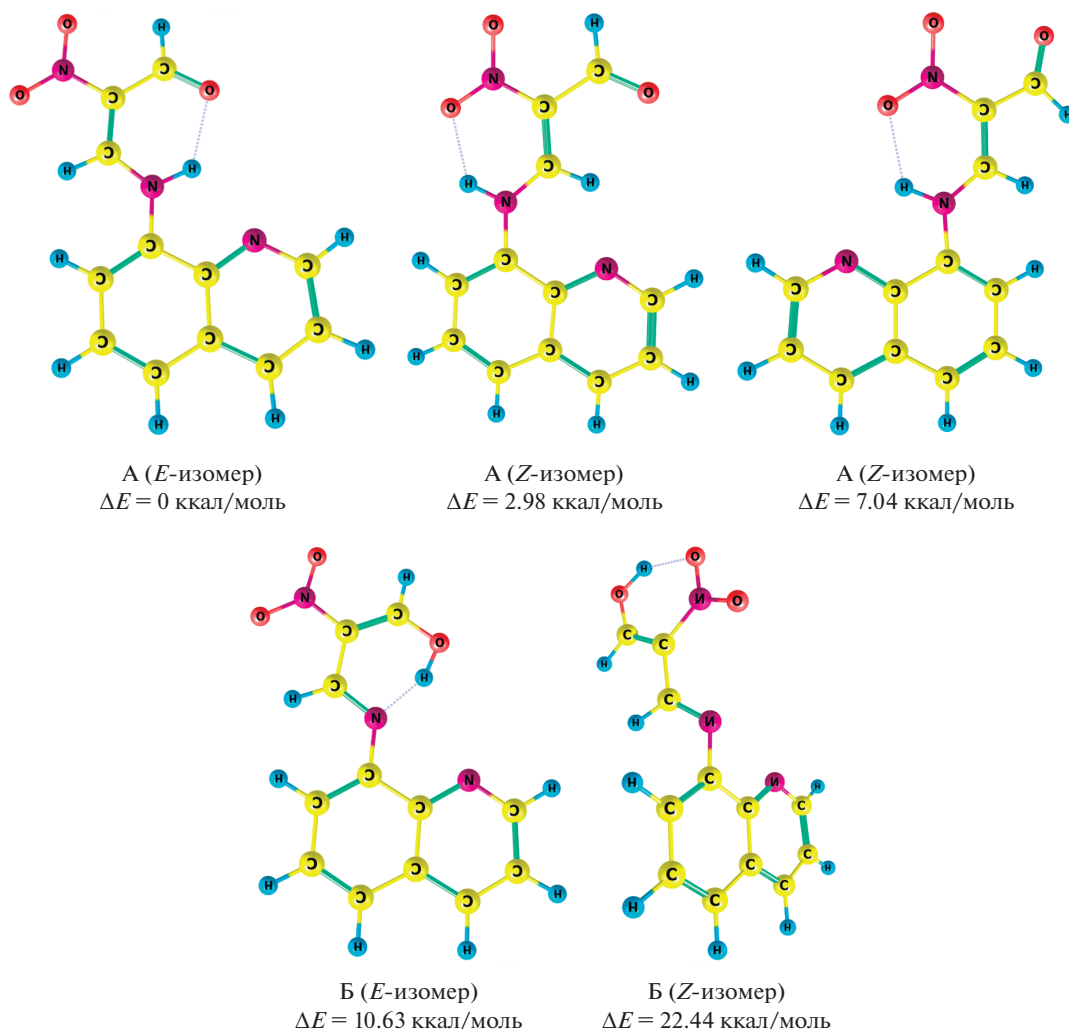


Рис. 1. Пространственное строение и относительные энергии ΔE (ккал/моль) изомерных и таутомерных форм соединения HL по данным V3LYP/6-311++G** в газовой фазе.

Таким образом, соединение HL находится в кето-аминной таутомерной форме. При этом в твердой фазе и в растворе наблюдается присутствие как *E*-изомера, так и *Z*-изомера, в хорошем соответствии с квантово-химическими расчетами, что отличает β -аминовинилкетон HL от хинолинсодержащих аналогов HL², HL³, для которых характерно наличие только одного изомера.

В результате взаимодействия β -аминовинилкетона HL с ацетатами Cu(II), Ni(II), Co(II) в метаноле были синтезированы металлохелаты I–III. Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав ML₂.

В ИК-спектрах металлохелатов I–III в сравнении со спектрами не координированного β -аминовинилкетона HL наблюдается исчезновение группы полос поглощения в области 1680–1600 см⁻¹ и появление новых полос в областях 1621–1611 и 1595 см⁻¹. Основываясь на данных работы [28], эти полосы были отнесены к колебаниям делока-

лизованных связей C=O, C=C, C=N. Результаты ИК-исследований позволяют предположить, что в реакциях комплексобразования HL выступает в депротонированной (L) имино-енольной форме. Координационные связи при этом локализованы на атомах азота иминного, хинолинового фрагментов и атоме кислорода с образованием хелатного узла MN₄O₂. Спектры всех металлохелатов мало отличаются друг от друга, что может свидетельствовать об их подобном строении.

Магнетохимические исследования металлохелатов I–III выполнены в температурном интервале 294–77 К. Все соединения парамагнитные. Значения $\mu_{эфф}$ (μВ): 1.89 (Cu), 3.07 (Ni), 4.47 (Co) не меняются с понижением температуры до 77.7 К. Комплекс никеля II парамагнитный не только в твердом состоянии, но и в растворе, о чем свидетельствует расширение шкалы химических сдвигов в спектрах ЯМР ¹H и наблюдаемое парамагнитное уширение сигналов протонов лигандной системы, типичное для высокоспиновых метал-

лохелатов Ni(II) [29]. Высокоспиновый характер комплекса II однозначно свидетельствует о его непланарном строении и связан с образованием тетраэдрического или октаэдрического координационного узла. Значения магнитного момента металлохелата II, как и для ранее исследованных комплексов никеля β -аминовинилкетонатов HL², HL³ [14], согласуется с их октаэдрическим строением с реализацией дополнительной координации с атомами азота хинолильных заместителей. В то же время, когда при азометиновом атоме азота вместо хинолильного находится нафтильный заместитель, β -аминовинилкетонатные соединения Ni(II) являются плоско-квадратными и диамагнитными [14]. Таким образом, наличие дополнительного донорного центра – атома азота хинолинового цикла дает возможность для реализации октаэдрического строения хелатного узла в исследуемых комплексах. Данные магнетохимических исследований для металлохелатов меди I и кобальта III менее информативны. Они свидетельствуют об их мооядерном строении, присутствии иона меди в состоянии d^9 , $S = 1/2$ и высокоспинового иона кобальта в состоянии d^7 , $S = 3/2$, а также в отсутствии заметных межмолекулярных обменных взаимодействий в кристаллическом состоянии при температурах выше 77.7 К.

Окончательный вывод о строении металлохелата β -кетоимината Co(II) III был получен в результате рентгеноструктурных исследований. Молекулярная структура комплекса III представлена на рис. 2, основные геометрические параметры для него приведены в табл. 2.

Соединение III кристаллизуется в centrosymmetricной пространственной группе, и молекула занимает общее положение. Два депротонированных тридентатных β -аминовинилкетона HL и ион кобальта(II) образуют псевдооктаэдрический хелатный узел CoN₄O₂ с *cis*-расположением атомов O (угол O(1')Co(1)O(1) 90.31(12)°). Координированные лиганды расположены в рассматриваемом соединении ортогонально друг к другу с двугранным углом между ними, равным 89.65°. Два шестичленных металлоцикла практически планарны. Смещение атома кобальта из плоскостей O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–N(1), O(1')–C(1')–C(2')–C(3')–N(1') составляет 0.054, 0.062 Å, что эквивалентно углам перегиба по линиям N(1)–O(1), O(1')–N(1'), равным 2.006°, 2.324° соответственно. Два пятичленных металлоцикла уплощены в меньшей степени с выходом атома кобальта из плоскостей N(1)–C(12)–C(4)–N(3), N(1')–C(12')–C(4')–N(3') на 0.135, 0.07 Å и углами перегиба по линии N(1)–N(3), N(1')–N(3'), равными 4.82°, 2.54° соответственно. Нитрогруппы N(4)O(2)O(3), N(4')O(2')O(3') развернуты относительно плоскости металлоциклов на 8.08° и 3.7° соответственно. Плоское строение лигандов приводит к реализации аномальных укороченных внутримолекулярных контактов C(3)H...NC(11) с расстоянием

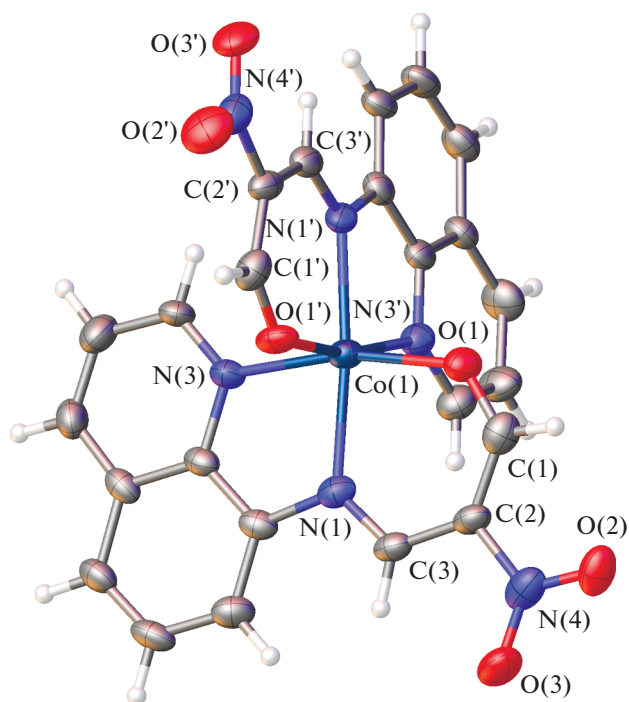


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса кобальта(II) III в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$).

Н...Н 1.87 Å. Как показали наши исследования, подобные укороченные взаимодействия в координационных соединениях могут отвечать attractive взаимодействиям [30].

В молекуле комплекса III расстояния Co(1)–O(1), Co(1)–O(1') короче, чем Co(1)–N(1), Co(1)–N(1') (табл. 2), а их значения превышают значения аналогичных длин связей в плоско-квадратных и тетраэдрических β -кетоиминатных соединениях кобальта(II) [3, 31]. Атомы азота хинолиновых циклов координируют с атомом кобальта на расстояниях 2.104 и 2.105 Å соответственно. Установленные значения длин связей больше в среднем на ~0.18 Å, чем соответствующие расстояния Co–N, наблюдаемые в *buc*[2,4-ди-*трет*-бутил-6-[8-хинолилиминометил]фенокси]Co(II) [32]. Распределение длин связей и их значения в шестичленных металлоциклах (O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–N(1), O(1')–C(1')–C(2')–C(3')–N(1')) комплекса III (табл. 2) указывают на то, что депротонированный лиганд HL находится в де локализованной енол-иминной форме.

Анализ межмолекулярных контактов показал, что в кристалле молекулы образуют укороченные межмолекулярные контакты между акцепторной и донорной частью π -системы лиганда с кратчайшим расстоянием C...C 3.39 Å. Данный контакт, а также параллельное расположение взаимодействующих лигандов однозначно свидетельствует о наличии стекнинг-взаимодействия.

Таким образом в результате взаимодействия β -аминовинилкетона нитромалондиальдегида,

включающего координационно-активный хинолиновый заместитель в аминной части, с ацетатами Cu(II), Ni(II), Co(II) синтезированы моноядерные комплексы этих металлов. Строение лиганда и металлохелатов подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, магнетохимии, рентгеноструктурного анализа. Полученные координационные соединения вне зависимости от природы металла имеют октаэдрическое строение хелатного узла. Исходя из результатов данной работы и ранее исследованных хинолин содержащих кетоиминатных комплексов следует, что заместители в кетонном фрагменте незначительно влияют на образование координационного полиэдра для данного типа соединений. Это отличает их от металлохелатов β -аминовинилкетон, содержащих арильный заместитель с расположенным в *o*-положении тиоэфирным фрагментом в аминной компоненте молекулы [15].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 9. P. 3031. <https://doi.org/10.1021/cr010424r>
2. Camp C., Arnold J. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 37. P. 14462. <https://doi.org/10.1039/C6DT02013E>
3. Puring K., Zywitzki D., Taffa D.H. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5133. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00204>
4. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
5. Witkowska E., Orwat B., Oh M.J. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 22. P. 1567. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02785>
6. Huster N., Zanders D., Karle S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 31. P. 10755. <https://doi.org/10.1039/d0dt01463j>
7. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 14. P. 10059. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01204>
8. Allison M., Wilson D., Pask C.M. et al. // Chembiochem. 2020. V. 21. № 14. P. 1988. <https://doi.org/10.1002/cbic.202000028>
9. Lord R.M., Hebden A.J., Pask C.M. et al. // J. Med. Chem. 2015. V. 58. № 12. P. 4940. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00455>
10. Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polymer Sci. 2018. V. 84. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
11. Yao S., Driess M. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 2. P. 276. <https://doi.org/10.1021/ar200156r>
12. Di Francesco G.N., Gaillard A., Ghiviriga I. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 9. P. 4647. <https://doi.org/10.1021/ic500333p>
13. Lai P.-N., Brysacz C.H., Alam M.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 32. P. 10198. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04841>
14. Коршунов О.Ю., Ураев А.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1491 (Korshunov O.Y., Uraev A.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 9. P. 1363).
15. Ураев А.И., Курбатов В.П., Ниворожкин А.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2002. Т. № 10. С. 1771 (Uraev A.I., Kurbatov V.P., Nivorozhkin A.L. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. № 10. P. 1924). <https://doi.org/10.1023/A:1021321022710>
16. Ураев А.И., Курбатов В.П., Тылченко Л.С. и др. // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 71 (Uraev A.I., Kurbatov V.P., Tylichenko L.S. et al. // Doklady Chem. 2002. V. 383. № 1. P. 57).
17. Ураев А.И., Икорский В.Н., Бубнов М.П. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 4. С. 299 (Uraev A.I., Ikor-skii V.N., Bubnov M.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 4. P. 287). <https://doi.org/10.1134/S1070328406040105>
18. Fanta P.E. // Organ. Synth. 1952. V. 32. P. 95. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.032.0095>
19. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
21. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
22. Sheldrick G. // Acta Crystall. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
23. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Курбатов В.П. и др. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 11. С. 947 (Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Kurbatov V.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2000. V. 26. № 12. P. 891). <https://doi.org/10.1023/A:1026639327693>
24. Yokota S., Tachi Y., Nishiwaki N. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 21. P. 5316. <https://doi.org/10.1021/ic0155535>
25. Spencer D.J.E., Reynolds A.M., Holland P.L. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 24. P. 6307. <https://doi.org/10.1021/ic020369k>
26. Zarka V., Holzbecher J., Ryan D.E. // Anal. Chim. Acta. 1971. V. 55. № 1. P. 2738. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82767-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82767-7)
27. Fritsch J.M., Thoreson K.A., McNeill K. // Dalton Trans. 2006. № 40. P. 4814. <https://doi.org/10.1039/B609616F>
28. Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 741. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.001>
29. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1–2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85032-y](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85032-y)
30. Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 218. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.12.011>
31. Robson K.C.D., Phillips C.D., Patrick B.O. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 10. P. 2573. <https://doi.org/10.1039/b921153e>
32. Gong D., Wang B., Jia X. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 10. P. 4169. <https://doi.org/10.1039/C3DT52708E>