

УДК 547.1;547.814.5;547.333

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ЕНАМИНА, СОДЕРЖАЩЕГО КУМАРИНОВЫЙ И ФОСФОНИЕВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

© 2019 г. Л. Д. Попов^{a,*}, И. Н. Щербakov^a, С. А. Бородкин^a, Ю. В. Ревинский^b,
Е. А. Казоян^c, Г. А. Шагинян^c, А. Р. Саркисян^c, Ш. А. Маркарян^c

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: ldpopov@mail.ru

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

^c Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

Поступило в Редакцию 21 ноября 2018 г.

После доработки 21 ноября 2018 г.

Принято к печати 28 ноября 2018 г.

Конденсация 4-гидрокси-3-формилкумарина с бромидом 4-аминобензил(трифенил)фосфония приводит к образованию фосфониевой соли, существующей в растворе ДМСО в виде двух енаминных форм – *Z* и *E*, согласно данным спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов. На основе полученной соли синтезированы металлохелаты цинка(II), меди(II) и никеля(II) состава ML₂. Изучена люминесценция лиганда и его комплекса с цинком.

Ключевые слова: енамины, 4-гидрокси-3-формилкумарин, металлохелаты цинка(II), фосфониевые соли, магнетохимия

DOI: 10.1134/S0044460X19050081

Интерес к фосфониевым солям обусловлен широким спектром практически важных свойств, особенно их потенциальной биологической активностью. Известно, что фосфониевые соли могут проявлять антибактериальные свойства и в качестве одиночных молекул в растворах и входить в состав полимерных материалов [1–8]. Соединения, содержащие в своем составе трифенилфосфониевый фрагмент в качестве липофильного катиона, могут быть использованы в качестве антиоксидантов, противораковых препаратов и функциональных зондов в митохондриях [9–15]. Фосфониевые соли также нашли применение в качестве ионных жидкостей [16], катализаторов межфазного переноса [17, 18], синтонов для получения биологически активных полифункционально замещенных гетероциклических систем [19] и др.

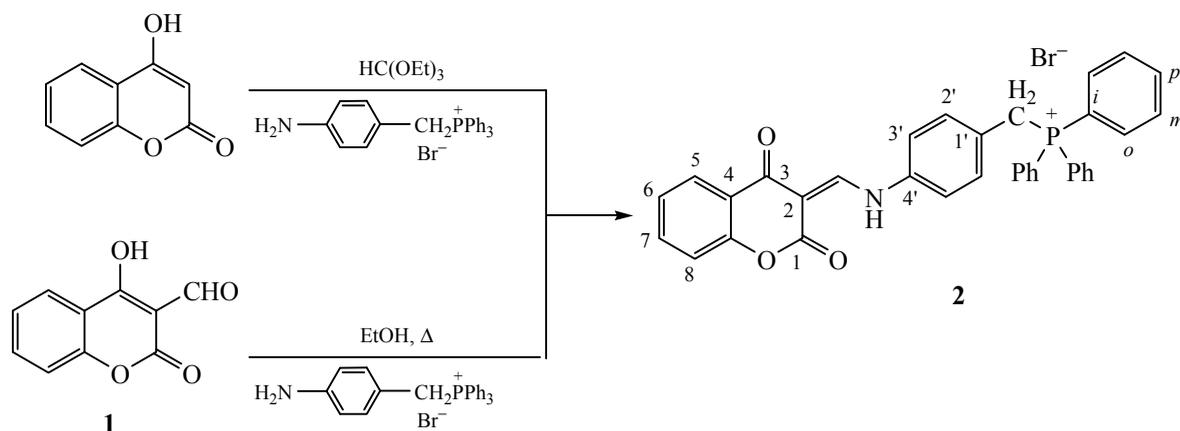
Енамины или алкениламины – соединения общей формулы R₂NCR=CR₂, образуются при

взаимодействии альдегидов или кетонов с аминами. Спектр применения енаминов очень широк: в частности, они применяются в медицине в качестве кардиотонических средств [20], антагонистов ГАМК-рецепторов [21] и т. д. Особый интерес представляют гетероциклические енамины, поскольку многие гетероциклы являются фармакофорными субстратами, а также содержат в своем составе гетероатомы, способные образовывать устойчивые связи с ионами металлов.

Известно также, что соединения, содержащие кумариновый фрагмент, обладают разнообразной и ярко выраженной биологической активностью, входят в состав многих природных соединений и синтетических лекарственных препаратов. Кроме того, такие соединения проявляют интересные фотохимические свойства [22, 23]. Несмотря на это, данные о продуктах взаимодействия формилкумаринов с аминами немногочисленны [23–30].

Ранее нами были синтезированы и изучены продукты конденсации аминфосфониевых солей с

Схема 1.



некоторыми альдегидами. Было показано, что часть из них существуют в растворах в иминной форме, а часть – в енаминной [31–33].

Целью настоящего исследования являлось получение нового соединения, содержащего кумариновый и фосфониевый фрагменты, изучение его строения и некоторых свойств. В качестве альдегидной компоненты был взят 4-гидрокси-3-формилкумарин, поскольку азометины на его основе обладают интенсивной люминесценцией, проявляющейся как в твердом состоянии, так и в растворах [34, 35].

Искомый продукт **2** был получен нами двумя способами (схема 1). Первый способ заключался в конденсации коммерчески доступного 4-гидроксикумарина с бромидом 4-аминобензил(трифенил)фосфония в присутствии конденсирующего агента – триэтилортоформиата по реакции Кнотта без выделения соответствующего альдегида. Второй метод синтеза соединения **2** заключался в конденсации 4-гидрокси-3-формилкумарина **1** с бромидом 4-аминобензил(трифенил)фосфония в этаноле при кипячении в течение 1 ч. При этом продукты, полученные в результате двух реакций, оказались идентичными друг другу и по точке плавления, и по спектральным данным.

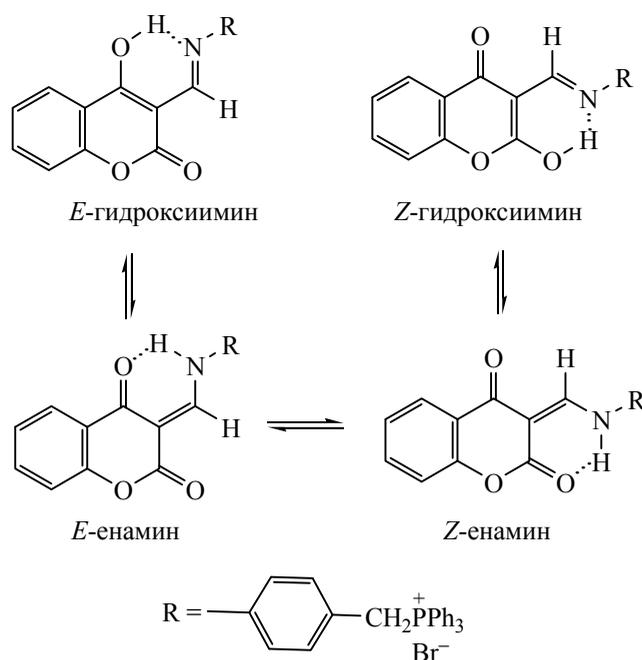
Строение соединения **2** было подтверждено данными ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также электронной спектроскопии поглощения. Так, в ИК спектре соединения **2** наблюдаются следующие основные полосы поглощения: 3359 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям NH-группы; 1718 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы пиранового фрагмента; 1630 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ациклической группировки C=C; полоса валентных

колебаний P–Ph при 1436 см^{-1} , и полосы, отвечающие валентным колебаниям C–N связей ароматических фрагментов в области 3055 см^{-1} .

В спектре ЯМР ^1H полученного соединения, снятого в ДМСО- d_6 , наблюдаются два набора сигналов различной интенсивности, отвечающих двум изомерным формам, которыми являются геометрические *E*- и *Z*-изомеры енаминных таутомеров в мольном соотношении 2:1 (схема 2), судя по дублетной форме сигналов NH- и азометинового СН-протонов.

В спектре ЯМР ^1H , снятом в ДМСО- d_6 сигналы протона NH-группы преобладающего изомера наблюдается в виде дублета в области 13.33 м. д. ($2/3\text{H}$, $J = 13.6\text{ Гц}$), в то время как сигнал минорного изомера значительно смещен в сильное поле (11.75 м. д., $1/3\text{H}$, $J = 13.3\text{ Гц}$). Для азометинового протона наблюдается обратная тенденция – сигнал минорного изомера интенсивностью $1/3\text{H}$ (уширенный дублет, $J = 13.3\text{ Гц}$, 8.83 м. д.) смещен в слабое поле относительно сигнала главного изомера (дублет интенсивностью $2/3\text{H}$ с $J = 13.6\text{ Гц}$, 8.79 м. д.). Очевидно, что более электроотрицательным является кислород карбонильной группы $\text{C}^3=\text{O}$ по сравнению с $\text{C}^1=\text{O}$ кумаринового фрагмента, а также наличие внутримолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}^3$ будет приводить к более существенному дезэкранированию NH протона, чем при реализации внутримолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}^1$. Поэтому следует идентифицировать основной компонент раствора как *E*-изомер, а минорный как *Z*-изомер енаминной таутомерной формы. Сигналы *орто*-, *мета*- и *пара*-протонов трифенилфосфониевого фрагмента регистрируются в виде трех групп сигналов –

Схема 2.



дублета дублетов интенсивностью 6H (7.69 м. д., $J_{\text{PH}} = 12.7$ Гц, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), дублета триплетов (6H, 7.75 м. д., $J_{\text{PH}} = 3.5$ Гц, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц) и дублета триплетов (3H, 7.91 м. д., ${}^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, ${}^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц) соответственно. Сигнал протонов CH_2 -группы наблюдается в виде дублета с химическим сдвигом 5.23 м. д. и характерной константой спин-спинового взаимодействия с фосфорным ядром $J_{\text{PH}} = 15.6$ Гц. Сигналы протонов ароматической системы кумаринового фрагмента резонируют в ожидаемой области химических сдвигов 7.2–8.0 м. д.

В спектре ЯМР на ядрах ${}^{13}\text{C}$ соединения **2** также наблюдаются два набора сигналов. Наибольшие различия в расположении сигналов у обоих изомеров регистрируется для ядер углерода карбонильных групп кумаринового фрагмента.

Относительная устойчивость изомеров (ккал/моль), вычисленная из полной энергии в газовой фазе (*E*) и в растворе ДМСО (PCM)

Таутомер	Изомер	<i>E</i>	PCM
Гидроксиимин	<i>Z</i>	12.1	16.2
	<i>E</i>	5.90	9.61
Енамин	<i>Z</i>	0.47	0.61
	<i>E</i>	0.00	0.00

Так, сигнал ядра C^3 основного изомера сдвинут в слабое поле по сравнению с сигналом минорного изомера почти на 3 м. д., в то время, как сигнал C^1 сдвинут в более сильное поле на 1.8 м.д., что также свидетельствует об образовании водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}^3$ в преобладающем компоненте раствора и $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}^1$ – в минорном. Сигналы ядер углерода бензилтрифосфониевого фрагмента легко идентифицируются по характерному взаимодействию ядер ${}^{31}\text{P}$ и ${}^{13}\text{C}$, определяющему дублетную форму сигналов. Ядра трифенилфосфониевой группы проявляются в виде четырех групп сигналов C^u (117.6 м. д., $J_{\text{PC}} = 85.5$ Гц), C^o (134.0 м. д., $J_{\text{PC}} = 9.9$ Гц), C^m (130.1 м. д., $J_{\text{PC}} = 12.4$ Гц) и C^n (135.1 м. д., $J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц). Сигнал метиленового углерода, резонирующий с химическим сдвигом 27.75 м. д. также расщеплен ($J_{\text{PC}} = 46.5$ Гц). Значения J_{PC} для ядер углерода 1'–4' бензильного фрагмента составляет 9.0, 5.8, 3.3 и 4.2 Гц соответственно. Остальные отнесения сигналов в ЯМР ${}^{13}\text{C}$ спектре приведены в экспериментальной части.

Хорошо известно, что производные 4-гидрокси-3-формилкумарина склонны к проявлению таутомерии и сольватохромии [36]. Для определения относительной устойчивости таутомерных форм был проведен квантово-химический расчет методом функционала плотности (DFT). Как видно из приведенных данных (см. таблицу), гидроксииминные таутомеры значительно деста-

билизируются относительно енаминных как в газовой фазе, так и в растворе ДМСО. Геометрические *Z*- и *E*-изомеры енаминного таутомера близки по устойчивости с небольшой разницей (0.47 ккал/моль в газовой и 0.61 ккал/моль в растворе ДМСО) в пользу *E*-изомера, что прекрасно совпадает с выводами, полученными при анализе экспериментальных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (в соответствии с распределением Больцмана, относительная устойчивость 0.47 ккал/моль определяет соотношение компонентов 68:32 мол.% при 300К). Различие в устойчивости изомеров енаминного таутомера незначительно, поскольку она обусловлена, в основном, различной внутримолекулярной водородной связью $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ с одной из карбонильных групп.

В отличие от изомеров енаминного таутомера, геометрические изомеры гидроксиминного таутомера сильно различаются по относительной устойчивости (более 6 ккал/моль в газовой фазе и в растворе), так как в этом случае, кроме различной силы внутримолекулярной водородной связи $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{C}$, вклад в величину относительных энергий изомеров вносит различие в энергии протонирования карбонильных групп кумаринового фрагмента, которая, что очевидно, будет весьма значительной.

Наличие в структуре енамина **2** подвижного протона NH-группы, способного замещаться на ион металла, определяет возможность получения соответствующих металлокомплексов. Так, при взаимодействии соединения **2** с ацетатами металлов – двухвалентными цинком, медью, никелем были синтезированы соединения, которые, на основании данных элементного анализа, соответствуют составу ML_2 .

В ИК спектрах комплексов наблюдается исчезновение валентных колебаний NH-группы в области 3359 см^{-1} , а группа $\text{C}=\text{O}$ проявляется в виде двух полос в области $1655\text{--}1685\text{ см}^{-1}$. Также происходит сдвиг в длинноволновую область и полосы поглощения группы $\text{C}=\text{C}$, которая наблюдается в виде двух сигналов в области $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний связи $\text{P}\text{--}\text{Ph}$ наблюдается при $1438\pm 2\text{ см}^{-1}$.

В ЯМР ^1H спектре комплекса цинка(II), по сравнению со спектром лиганда, происходит исчезновение сигнала NH протона и, как и в спектре лиганда, наблюдаются два набора сигналов в соотношении 3:1, соответствующие двум изо-

мерам, в которых лиганд, скорее всего, при образовании хелатной структуры, координируется к иону цинка(2+) через либо карбонильный атом кислорода группы $\text{C}^3=\text{O}$, либо $\text{C}^1=\text{O}$.

Как известно, внутрикомплексные соединения цинка(II) часто обладают ярко выраженной люминесценцией. В связи с этим нами были сняты электронные спектры поглощения и спектры люминесценции енамина **2** и комплекса цинка(II) на его основе **3**.

В электронном спектре поглощения (ЭСП) соединения **2** в этаноле наблюдаются полосы поглощения, наиболее интенсивные из которых представляют собой две широкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 230\text{ нм}$ ($\lg\epsilon = 4.90$) и плечом при 280 нм ($\lg\epsilon = 4.50$) и 368 нм ($\lg\epsilon = 4.90$), последняя из которых, вероятно, обусловлена $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами в ароматических фрагментах.

При переходе к кислой среде не наблюдается сильных изменений в ЭСП соединения **2**, что, вероятно, связано с отсутствием протонирования молекул, обусловленное наличием положительного заряда на атоме фосфора. При переходе к щелочной среде интенсивность плеча при 280 нм ($\lg\epsilon = 4.60$) сильно увеличивается и становится сравнимой с интенсивностью первой полосы, которая немного смещается в коротковолновую область и наблюдается при 220 нм ($\lg\epsilon = 5.03$). Наиболее заметное изменение в ЭСП соединения **2** наблюдается в длинноволновой области, где происходит гипсохромное смещение полосы на 40 нм , что обусловлено депротонированием исходного соединения, приводящее к образованию тесных ионных пар.

При переходе от этанола к ДМСО происходит значительное изменение в длинноволновой области ЭСП в нейтральной среде: полоса с $\lambda = 368\text{ нм}$ (в этаноле) наблюдается при 328 нм ($\lg\epsilon = 5.65$), что можно объяснить влиянием более полярного, по сравнению с этанолом, растворителя.

В ЭСП комплекса цинка(II) **3** в ДМСО наблюдается небольшое изменение в длинноволновой части спектра: происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения на 10 нм по сравнению со спектром лиганда **2** (рис. 1).

В спектрах люминесценции лиганда и комплекса цинка(II), полученных при длине волны возбуждения, соответствующей максимумам поглощения (330 и 320 нм соответственно),

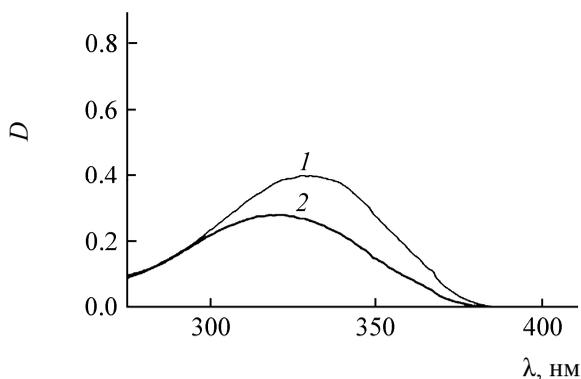


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в ДМСО лиганда **2** (I , $c = 9.0 \times 10^{-6}$ М.) и цинкового комплекса **3** (2 , $c = 7.7 \times 10^{-6}$ М.).

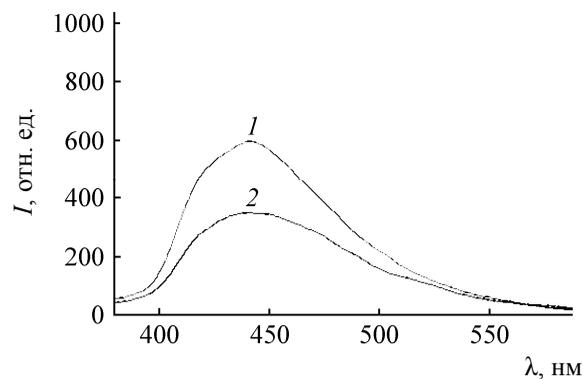


Рис. 2. Спектры флуоресценции в ДМСО лиганда **2** (I , $c = 9.0 \times 10^{-6}$ М.) и цинкового комплекса **3** (2 , $c = 7.7 \times 10^{-6}$ М.).

наблюдается единственная среднеинтенсивная полоса с максимумом при $\lambda = 440$ нм для обоих соединений (рис. 2). При этом интенсивность люминесценции для комплекса цинка уменьшается почти вдвое по сравнению со спектром лиганда. Таким образом можно сделать вывод, что под действием иона цинка происходит тушение люминесценции в растворе.

Следует отметить, что, в отличие от раствора в ДМСО, комплекс цинка(II) сильно люминесцирует в порошке белым цветом, однако нам не удалось зарегистрировать спектр люминесценции в твердой фазе и определить квантовый выход. По-видимому, при переходе в раствор происходит тушение люминесценции молекулами растворителя.

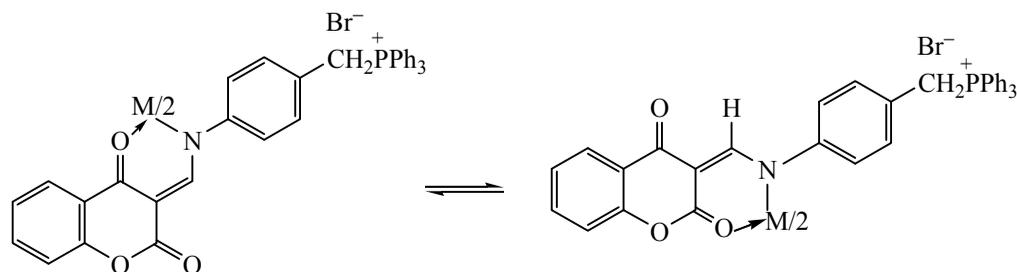
Также известно, что неполярный растворитель (толуол, октан, гексан) часто способствует появлению люминесценции, однако полученный нами комплекс цинка(II) **3** оказался практически нерастворимым в этих растворителях.

Эффективный магнитный момент комплекса меди(II) **4** с лигандом **2** составляет 1.83 М. Б. и не

изменяется при понижении температуры до температуры кипения жидкого азота, что свидетельствует о моноядерном строении металлокомплекса. Для комплекса никеля(II) **5** величина эффективного магнитного момента составляет 3.8 М. Б., что характерно для псевдо-тетраэдрического строения координационного узла комплекса (схема 3).

Таким образом, нами двумя способами синтезирован новый енамин, содержащий кумариновый фрагмент и катионную фосфониевую группировку, причем первый способ является предпочтительным, так как проходит в одну стадию, а выход не сильно отличается от двухстадийного синтеза. Изучено строение и таутомерия полученного соединения; обнаружено, что в растворе полярного ДМСО оно существует в виде смеси двух енаминных форм в соотношении 2:1, что полностью согласуется с данными квантово-химических расчетов, так как энергии для двух этих форм очень близки. Препаративно выделены металлокомплексы Zn(II), Cu(II), Ni(II) с полученным енамином, которые изучены

Схема 3.



$M = \text{Zn}^{2+}$ (**3**), Cu^{2+} (**4**), Ni^{2+} (**5**).

спектральными и магнитным методами. Предположено октаэдрическое строение металлхелатов. Лиганд и комплекс Zn(II) на его основе обладают слабой люминесценцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Avance (Bruker, 600 и 126.1 МГц соответственно) при 20°C. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. ИК спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000 см^{-1} . Электронные спектры регистрировали на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм. Спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Значения квантовых выходов флуоресценции были определены методом Паркера–Риса [37], причем в качестве стандарта был использован бисульфат хинина в 0.1 н. серной кислоте. Магнитную восприимчивость поликрис-таллических образцов определяли относительным методом Фарадея в температурном интервале 77.4–300 К. Измерение проводили при напряженности магнитного поля 7.16×10^5 А/м. В качестве этанола для калибровки использовали $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [38] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризованными d -функциями на тяжелых атомах 6-311G(d). Использовали программу Gaussian'09 [39]. Оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы на поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [40] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию.

Бромид (4-{{(2,4-диоксо-2H-хромен-3(4H)-илиден)метил}амино}бензил)(трифенил)фосфония (2). а. К раствору 4-гидроксикумарина (0.15 г, 0.001 моль) при 40°C в 3 мл изопропанола добавляли по каплям при перемешивании ортомуравьиный эфир (0.4 мл, 0.002 моль) и через 5 мин к полученному раствору добавляли раствор

бромид 4-аминобензил(трифенил)фосфония [41] (0.39 г, 0.001 моль) в 4 мл изопропанола. Полученную смесь кипятили 1.5 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом и перекристализовывали из смеси этанол–ДМФА (2:1). Выход 0.33 г (62%), т. пл. 309–310°C (разл.). ИК спектр (вазелин), ν , см^{-1} : 502, 517, 694, 720, 749, 760, 839, 867, 996, 1067, 1110 (P–C), 1184, 1195, 1252, 1294, 1353, 1436 (P–Ph), 1464, 1481, 1571, 1583, 1603, 1630 (C=C), 1718 (C=O), 3055 (C–H_{Ar}), 3359 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.23 д (2H, CH₂, $J_{\text{PH}} = 15.6$ Гц), 7.06 д (2H², $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.31 д (1H⁵, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 7.34 т (1H⁶, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 7.54 д (2H³, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.66–7.72 м (7H, 6H^o + H⁷), 7.75 д. т (6H^w, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, $J_{\text{PH}} = 3.5$ Гц), 7.91 д. т (3Hⁿ, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 7.95 д (1H, H⁸, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 8.79 д (2/3H, CH–NH, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Гц), 8.83 уш. д (1/3H, CH–NH, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Гц), 11.75 уш. д (1/3H, NH, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Гц), 13.33 д (2/3H, NH, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 27.75 д (CH₂, $J_{\text{PC}} = 46.5$ Гц), 98.2, 117.1, 117.6 д (C^w, $J_{\text{PC}} = 85.5$ Гц), 119.6 д (C³, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 119.8, 124.2, 125.4, 126.4 (C¹, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц), 130.1 д (C^w, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Гц), 132.1 д (C², $J = 5.8$ Гц), 134.0 д (C^o, $J_{\text{PC}} = 9.9$ Гц), 135.1 д (Cⁿ, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 137.9 д (C⁴, $J = 4.2$ Гц), 154.3, 155.4, 162.1 (C¹), 180.3 (C³). Найдено, %: C 67.3; H 4.4; Br 13.0; N 2.5; P 5.2. C₃₅H₂₇BrNO₃P. Вычислено, %: C 67.78; H 4.35; Br 12.88; N 2.26; P 4.99.

б. К раствору 4-гидрокси-3-формилкумарина **1** [35] (0.175 г, 0.001 моль) в 10 мл этанола добавляли бромид 4-аминобензил(трифенил)фосфония (0.403 г, 0.001 моль) при перемешивании и комнатной температуре. Полученный раствор кипятили 4 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом и перекристализовывали из смеси этанол–ДМФА (2:1). Выход 0.43 г (75%).

Комплекс цинка 3. К кипящей суспензии соединения **2** (0.1 г, 0.2 ммоль) в 5 мл этанола добавляли раствор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.019 г, 0.1 ммоль) в 2 мл этанола. Полученный раствор кипятили 3 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали кипящим этанолом и высушивали в вакууме. Выход 0.048 г (47%), светло-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. >350°C. ИК спектр (вазелин), ν , см^{-1} : 567, 609, 692, 748, 760, 812, 831, 846, 872, 904, 934, 989, 1019, 1031, 1068, 1111 (P–C), 1149, 1187, 1201, 1217, 1273, 1298, 1324, 1404, 1421, 1438 (P–Ph), 1484, 1576, 1604 (C=C), 1610 (C=C), 1663 (C=O), 1682 (C=O), 3072 (CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 5.15 д

(2H, CH₂, J_{PH} = 15.6 Гц), 6.95–6.99 м (1/2H), 7.00–7.03 м (3/2H), 7.22–7.28 м (1H), 7.30–7.35 м (3H), 7.61–7.68 м (7H), 7.72–7.76 м (6H), 7.85–7.91 м (13/4H), 8.01 д (3/4H, ³J_{HH} = 6.5 Гц), 8.38 уш. с. (1/4H, CH–N), 8.58 с (3/4H, CH–N). Найдено, %: С 63.3; Н 4.1; Вr 12.6; N 2.2; P 4.9; Zn 5.2. С₆₈H₅₂Br₂N₂O₆P₂Zn. Вычислено, %: С 63.82; Н 4.06; Вr 12.49; N 2.19; P 4.84; Zn 5.11.

Комплекс меди(II) 4 получали аналогично. Выход 51%, т. пл. >350°C. ИК спектр (вазелин), ν, см⁻¹: 554, 601, 688, 747, 810, 839, 863, 900, 931, 986, 1109 (P–C), 1144, 1178, 1213, 1319, 1418, 1437 (P–Ph), 1479, 1572, 1601 (C=C), 1606 (C=C), 1660 (C=O), 1675 (C=O), 3069 (C–H_{Ar}). Найдено, %: С 63.1; Н 4.1; Вr 12.7; Cu 5.1; N 2.3; P 5.0. С₆₈H₅₂Br₂CuN₂O₆P₂. Вычислено, %: С 64.02; Н 4.06; Вr 12.50; Cu 4.97; N 2.23; P 4.81.

Комплекс никеля(II) 5 получали аналогично. Выход 49%, т. пл. >350°C. ИК спектр (вазелин), ν, см⁻¹: 565, 686, 744, 802, 822, 871, 920, 1011, 1055, 1110 (P–C), 1140, 1177, 1267, 1315, 1419, 1436 (P–Ph), 1477, 1568, 1600 (C=C), 1605 (C=C), 1661 (C=O), 1682 (C=O), 3068 (C–H_{Ar}). Найдено, %: С 64.3; Н 4.1; Вr 12.8; Ni 4.7; N 2.2; P 4.8. С₆₈H₅₂Br₂NiN₂O₆P₂. Вычислено, %: С 64.15; Н 4.14; Вr 12.60; Ni 4.61; N 2.22; P 4.91.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pugachev M.V., Shtyrlin N.V., Sysoeva L.P., Nikitina E.V., Abdullin T.I., Iksanova A.G., Ilaeva A.A., Musin R.Z., Berdnikov E.A., Shtyrlin Y.G. // Bioorg. Med. Chem. 2013. Vol. 21. N 14. P. 4388. doi 10.1016/j.bmc.2013.04.051
2. Pugachev M.V., Shtyrlin N.V., Sapozhnikov S.V., Sysoeva L.P., Iksanova A.G., Nikitina E.V., Musin R.Z., Lodochnikova O.A., Berdnikov E.A., Shtyrlin Y.G. // Bioorg. Med. Chem. 2013. Vol. 21. N 23. P. 7330. doi 10.1016/j.bmc.2013.09.056
3. Galkina I.V., Aksunova A.F., Bakhtiyarov D.I., Shulaeva M.P., Pozdeev O.K., Egorova S.N., Bakhtiyarova Y.V., Galkin V.I. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2016. Vol. 191. N 11–12. P. 1676. doi 10.1080/10426507.2016.1227821
4. Galkina I., Bakhtiyarova Y., Andriyashin V., Galkin V., Cherkasov R. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2013. Vol. 188. N 1–3. P. 15. doi 10.1080/10426507.2012.740694
5. Kanazava A., Ikeda T., Endo T. // Antimicrob. Agent. Chemother. 1994. Vol. 38. N 5. P. 945. doi 10.1128/AAC.38.5.945
6. Popa A., Davidescu C.M., Trif R., Ilia Gh., Iliescu S., Dehelean Gh. // React. Funct. Polym. 2003. Vol. 55. N 2. P. 151. doi 10.1016/S1381-5148(02)00224-9
7. Masayo I., Tomoo I., Biyuuki K. Pat. 2002308713 (2002). Japan.
8. Xue Y., Xiao H., Zhang Yi. // Int. J. Mol. Sci. 2015. Vol. 16. N 2. P. 3626. doi 10.3390/ijms16023626
9. Modica-Napolitano J.S., Aprille J.R. // Adv. Drug Delivery Rev. 2001. Vol. 49. N 1–2. P. 63. doi 10.1016/S0169-409X(01)00125-9
10. Murphy M.P. // Biochim. Biophys. Acta. 2008. Vol. 1777. N 7–8. P. 1028. doi 10.1016/j.bbabi.2008.03.029
11. Porteous C.M., Logan A., Evans C., Ledgerwood E.C., Menon D.K., Aigbirhio F., Smith R.A.J., Murphy M.P. // Biochim. Biophys. Acta. 2010. Vol. 1800. N 9. P. 1009. doi 10.1016/j.bbagen.2010.06.001
12. Le Trionnaire S., Perry A., Szczesny B., Szabo C., Winyard P.G., Whatmore J.L., Wood M.E., Whiteman M. // Med. Chem. Commun. 2014. Vol. 5. N 6. P. 728. doi 10.1039/C3MD00323J
13. Millard M., Gallagher J.D., Olenyuk B.Z., Neamat N. // J. Med. Chem. 2013. Vol. 56. N 22. P. 9170. doi 10.1021/jm4012438
14. Chalmers S., Caldwell S.T., Quin C., Prime T.A., James A.M., Cairns A.G., Murphy M.P., McCarron J.G., Hartley R.C. // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. N 2. P. 758. doi 10.1021/ja2077922
15. Stoyanovsky D.A., Jiang J., Murphy M.P., Epperly M., Zhang X., Li S., Greenberger J., Kagan V., Bayir H. // ACS Med. Chem. Lett. 2014. Vol. 5. N 12. P. 1304. doi 10.1021/ml5003635
16. Zhang Ch., Xin B., Xi Zh., Zhang B., Li Zh., Zhang H., Li Zh., Hao J. // ACS Sust. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. N 1. P. 1468. doi 10.1021/acssuschemeng.7b03954
17. Pozzi G., Quici S., Fish R.H. // J. Fluorine Chem. 2008. Vol. 129. N 10. P. 920. doi 10.1016/j.jfluchem.2008.06.001
18. Werner T. // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351. N 10. P. 1469. doi 10.1002/adsc.200900211
19. Mohamed N.R., Halim M.M.A., Gad W.A., Zaid M.F. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2007. Vol. 182. N 3. P. 551. doi 10.1080/10426500600977379
20. Greenhill J.V. // Chem. Soc. Rev. 1977. Vol. 6. P. 277. doi 10.1039/CS9770600277
21. Lue P., Greenhill J.V. // Adv. Heterocycl. Chem. 1996. N 67. P. 207. doi 10.1016/S0065-2725(08)60072-0
22. Seo K.D., Song H.M., Lee M.J., Pastore M., Anselmi C., De Angelis F., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., Kim H.K. // Dyes Pigments. 2011. Vol. 90. N 3. P. 304. doi 10.1016/j.dyepig.2011.01.009

23. Травень В.Ф., Иванов И.В., Панов А.В., Сафронова О.Б., Чибисова Т.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 9. С. 1954; Traven' V.F., Ivanov I.V., Panov A.V., Safronova O.B., Chibisova T.A. // Rus. Chem. Bull. 2008. Vol. 57. N 9. P. 1989. doi 10.1007/s11172-008-0267-5
24. Bagihalli G.B., Avaji P.G., Badami P.S., Patil S.A. // J. Coord. Chem. 2008. Vol. 61. N 17. P. 2793. doi 10.1080/00958970801975109
25. Yan M.-h., Li T.-r., Yang Z.-y. // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. N 3. P. 463. doi 10.10316/j.inoche.2010.12.027
26. An J.-m., Yang Z.-y., Yan M.-h., Li T.-r. // J. Luminescence. 2013. Vol. 139. P. 79. doi 10.10316/j.jlumin.2013.02.019
27. Xie L., Chen Y., Wu W., Guo H., Zhao J., Yu X. // Dyes Pigments. 2012. Vol. 92. N 3. P. 1361. doi 10.1016/j.dyepig.2011.09.023
28. Kulkarni A.D., Bagihalli G.B., Patil S.A., Badami P.S. // J. Coord. Chem. 2009. Vol. 21. N 18. P. 3060. doi 10.1080/00958970902914569
29. Chen F., Liu G., Shi Y., Xi P., Cheng J., Hong J., Shen R., Yao X., Bai D., Zeng Z. // Talanta. 2014. Vol. 124. P. 139. doi 10.1016/j.talanta.2014.02.034
30. Шкумат А.П., Бережной А.Ю. // Вестн. Харьковск. нац. унив. 2008. Вып. 16 (39). № 820. С. 246.
31. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Щербakov И.Н., Ткаченко Ю.Н., Александров Г.Г., Белобородов С.С., Зубенко А.А., Коган В.А., Маевский О.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 1125; Popov L.D., Borodkin S.A., Scherbakov I.N., Tkachenko Yu.N., Aleksandrov G.G., Beloborodov S.S., Zubenko A.A., Kogan V.A., Maevskii O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 7. P. 1376. doi 10.1134/S107036321307013X
32. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Щербakov И.Н., Ткаченко Ю.Н., Коган В.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 586; Popov L.D., Borodkin S.A., Scherbakov I.N., Tkachenko Yu.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 567. doi 10.1134/S1070363208040099
33. Borodkin S.A., Popov L.D., Tsaturyan A., Milenković M.R., Shcherbakov I.N., Lukov V.V. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2018. Vol. 193. N 6. P. 375. doi 10.1080/10426507.2018.1424159
34. Murray R.D.H., Mendes J., Brown S.A. The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry. New York: Wiley, 1982. P. 702.
35. Шкумат А.П. // Вестн. Харьковск. нац. унив. 1999. Вып. 4 (27). № 454. С. 150.
36. Милевский Б.Г., Чибисова Т.А., Соловьева Н.П., Анисимова О.С., Лебедев В.С., Иванов И.В., Травень В.Ф. // ХГС. 2012. № 12. С. 1903; Milevskii B.G., Chibisova T.A., Solov'eva N.P., Anisimova O.S., Lebedev V.S., Ivanov I.V., Traven V.F. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 48. N 12. P. 1781. doi 10.1007/s10593-013-1209-1
37. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 247.
38. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
39. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., G. Scalmani V.B., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., A.F. Izmaylov, Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
40. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
41. Le Corre M., Hercouet A., Le Stanc Y., Le Baron H. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. N 22. P. 5313. doi 10.1016/S0040-4020(01)96783-3

Synthesis, Structure and Properties of New Enamine Containing Coumarin and Phosphonium Fragments

L. D. Popov^{a, *}, I. N. Scherbakov^a, S. A. Borodkin^a, Yu. V. Revinskii^b, E. A. Kazoyan^c,
G. A. Shaginyan^c, A. R. Sarkisyan^c, and Sh. A. Markaryan^c

^a Southern Federal University, ul. Zorge 7, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

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

^c Yerevan State University, Yerevan, Armenia

Received November 21, 2018; revised November 21, 2018; accepted November 28, 2018

Condensation of 4-hydroxy-3-formylcoumarin with 4-aminobenzyl(triphenyl) phosphonium bromide leads to the formation of a phosphonium salt existing in a solution of DMSO in the form of two enamine forms, *Z* and *E*, according to NMR spectroscopy and quantum-chemical calculations data. Based on the obtained salt, metal chelates of zinc(II), copper(II) and nickel(II) of ML₂ formula were synthesized. Luminescence properties of the ligand and its complex with zinc were studied.

Keywords: enamines, 4-hydroxy-3-formylcoumarin, zinc(II) metal chelates, phosphonium salts, magnetochemistry