

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА НА ОСНОВЕ 7-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-8-ФОРМИЛКУМАРИНА И 1,3-ДИАМИНОПРОПАН-2-ОЛА

© 2019 г. Л. Д. Попов<sup>a,\*</sup>, С. А. Бородкин<sup>a</sup>, Ю. В. Ревинский<sup>b</sup>, И. Н. Щербаков<sup>a</sup>,  
В. Г. Власенко<sup>c</sup>, С. И. Левченков<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: ldpopov@mail.ru

<sup>b</sup> Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>c</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

После доработки 28 марта 2019 г.

Принято к печати 14 апреля 2019 г.

Конденсацией 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарина и 1,3-диаминопропан-2-ола получен новый бисазометин, на основе которого синтезированы металлохелаты меди(II), никеля(II), цинка(II). Строение и свойства соединений изучено спектральными методами и квантово-химическими расчетами.

**Ключевые слова:** основание Шиффа, 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарин, металлокомплексы, квантово-химические расчеты, магнетохимия

**DOI:** 10.1134/S0044460X19090129

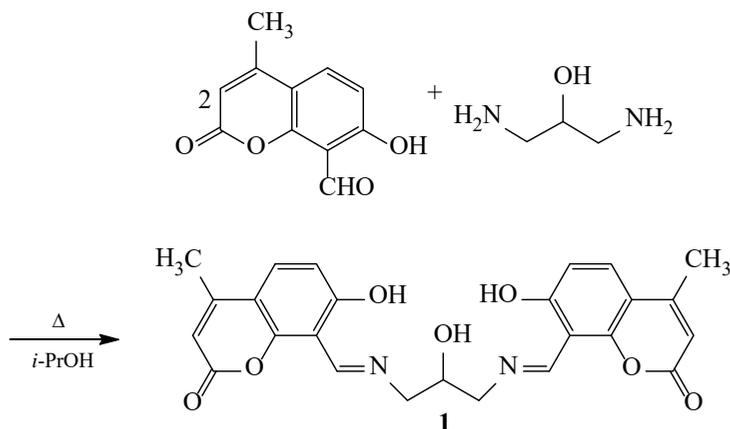
Постоянный интерес исследователей к азометинам (основаниям Шиффа) обусловлен широким спектром их полезных свойств в различных областях химии: медицинской [1, 2], супрамолекулярной [3, 4], координационной [5, 6], биоорганической [7, 8], фотохимии [9–12] и др. Особый интерес представляют гетероциклические основания Шиффа, поскольку многие из них являются фармакофорными, а также содержат в своем составе гетероатомы, образующие устойчивые связи с ионами металлов, что приводит к образованию моно- и полиядерных комплексов с металлами [6, 13–20]. Особое место среди таких систем занимают бисазометины на основе 1,3-диаминопропано-2-ола, поскольку они способны образовывать как моно- так и би(поли)ядерные металлохелаты.

Ранее нами были получены комплексы с лигандами такого типа, изучены их строение и свойства

[21–25]. В настоящей работе для синтеза бисазометина на основе 1,3-диаминопропан-2-ола был использован 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарин. Хорошо известно, что производные кумарина обладают интересными флуоресцентными свойствами, электролюминесценцией [26–29], разнообразной ярко выраженной биологической активностью [30, 31], фотохромными свойствами [32–34] и т. д. В литературе описаны некоторые основания Шиффа на основе 4-метил-7-гидрокси-8-формилкумарина [35–41], но биядерные комплексы с такими лигандами до настоящего времени получены не были.

Цель данной работы заключалась в синтезе новой лигандной системы, способной образовывать как моно-, так и биядерные металлокомплексы и изучении некоторых свойств полученных соединений. Синтез основания Шиффа **1** был осуществлен по схеме 1.

Схема 1.



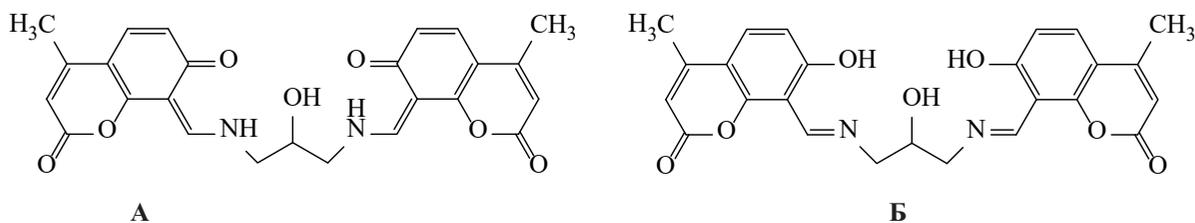
Соединение **1** может существовать в различных таутомерных формах, наиболее вероятными из которых являются хиноновая и азометиновая. Кроме того, возможна реализация *цис/транс*-изомерии из-за затруднения вращения вокруг связи C=N, характерной для некоторых азометинов.

Для установления наиболее устойчивых таутомерных форм для соединения **1** были проведены квантово-химические расчеты и сняты ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектры. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** в ДМСО- $d_6$  сигналы алифатических протонов наблюдаются в области 3.6–4.1 м. д., ароматических – в области 6.0–7.6 м. д. Сигнал азометиновых протонов наблюдается в виде синглета в области 8.86 м. д. Сигналы ОН-групп регистрируются при 14.45 (2H) и 5.71 м. д. (1H), причем последний проявляется в виде дублета с  $J = 5.1$  Гц за счет расщепления на соседнем СН-протоне. Таким образом, в растворе соединении **1** присутствует в гидроксиминной форме **Б**.

В ИК спектре соединения **1** наблюдаются следующие основные полосы поглощения: широкая несимметричная полоса поглощения в области 3100–3300  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в образовании водородной связи; полоса поглощения при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы и полоса поглощения при 1654  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями связи C=N.

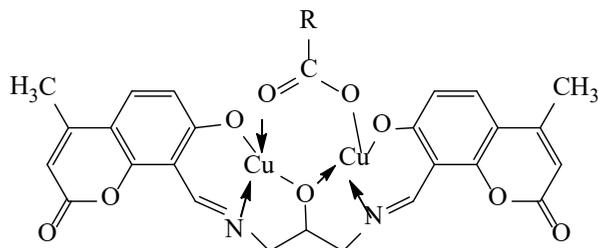
Хорошо известно, что производные 4-гидрокси-3-формилкумарина склонны к проявлению таутомерии и сольватохромии [32]. Для определения относительной устойчивости таутомерных форм соединения **1** был проведен квантово-химический расчет методом функционала плотности (DFT) (табл. 1). Как видно из приведенных данных, гидроксиминный таутомер является более стабильными, чем енаминный за счет, скорее всего, образования внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1. Относительная устойчивость таутомеров азометина **1**, вычисленная из полной энергии в газовой фазе



Таутомер	Изомер	$\Delta E$ , ккал/моль
Гидроксимин	<b>А</b>	0.00
Енамин	<b>Б</b>	5.50

Схема 2.



R = CH<sub>3</sub> (2), CF<sub>3</sub> (3).

Наличие в молекуле азометина **1** нескольких донорных центров определяет возможность получения металлокомплексов как моно-, так и полиядерного строения. При взаимодействии лиганда **1** с ацетатом и трифторацетатом меди(II) в соотношении лиганд:металл = 1:2 были получены хелаты **2** и **3** состава 1:2. В ИК спектрах комплексов **2** и **3** наблюдается исчезновение валентных колебаний OH-групп в области 3100–3300 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения карбонильной группы сдвигается в коротковолновую область на 15–20 см<sup>-1</sup>, в то время как полоса поглощения группы C=N сдвигается на 15–20 см<sup>-1</sup> в длинноволновую область, что свидетельствует о координации этой группы к иону металла.

Исходя из данных элементного анализа, наиболее вероятной является биядерная структура комплексов **2** и **3** (схема 2), что подтверждается данными рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 1 показаны нормированные спектры XANES и соответствующие МФТ EXAFS CuK-краев погло-

щения для комплексов **2** и **3**. Незначительная интенсивность предкраевого пика А, происхождение которого связывают с *p-d*-смешиванием АО меди, наличие плеча В непосредственно на *K*-краю, что особенно хорошо видно из расщепления первой производной края на рис. 1б, указывает на реализацию искаженной плоскоквадратной конфигурации координационного полиэдра в обоих комплексах **2** и **3** [42, 43].

МФТ EXAFS для комплексов **2** и **3** (рис. 1в) также близки и имеют основной пик при  $r = 1.50 \text{ \AA}$  вследствие рассеяния фотоэлектронных волн на ближайшей координационной сфере из атомов азота и кислорода и двух последующих пиков с меньшей амплитудой. Состав координационных сфер, отвечающих этим пикам, определен с использованием вейвлет-преобразования (WT) EXAFS [44]. Известно, что легкие атомы С, О, N наиболее эффективно рассеивают низкоэнергетические фотоэлектроны с малыми волновыми векторами  $k$  (максимум рассеяния при  $k = 4\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$ )

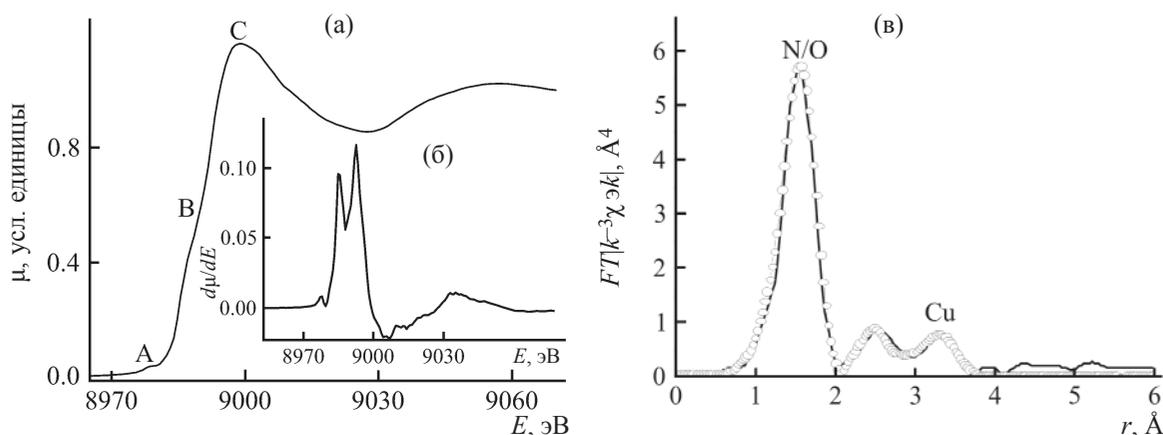


Рис. 1. Нормированный спектр XANES CuK-края (а), производная  $d\mu/dE$  (б) и МФТ EXAFS (в) комплекса **2**. Эксперимент – сплошная линия, теория – кружки.

**Таблица 2.** Параметры локального атомного окружения ионов Cu и Ni в комплексах **2–5**<sup>a</sup>

Комплекс	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	Атом	<i>Q</i> , %
<b>2</b>	4	1.94	0.0035	O/N	3.5 <sup>b</sup>
	1	3.50	0.0055	Cu	
<b>3</b>	4	1.94	0.0040	O/N	3.7 <sup>b</sup>
	1	3.55	0.0055	Cu	
<b>4</b>	4	1.96	0.0038	O/N	1.3 <sup>b</sup>
<b>5</b>	2	1.85	0.0035	O/N	1.4 <sup>b</sup>
	2	1.93	0.0035	O/N	

<sup>a</sup> *R* – межатомные расстояния,  $\sigma^2$  – фактор Дебая–Уоллера, *Q* – функция качества подгонки. <sup>b</sup> Размер окна  $\Delta r = 1.0\text{--}3.4$  Å. <sup>в</sup>  $\Delta r = 1.0\text{--}1.9$  Å.

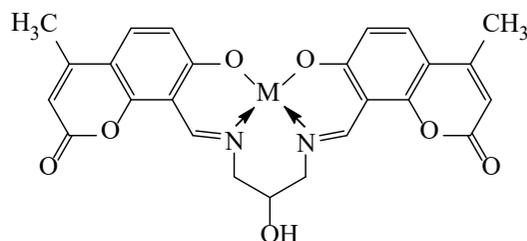
тогда как для более тяжелых атомов максимум рассеяния сдвигается в сторону больших *k*. WT-Карта вейвлет-преобразования EXAFS позволяет увидеть картину рассеяния на атомах как в пространственных *r*-координатах, так и в координатах волновых векторов *k*, что позволяет разделить вклады в рассеяние от атомов различного вида, находящихся на одинаковом расстоянии от поглощающего центра. Как видно из рассмотрения WT-карт для комплексов **2** и **3**, область рассеяния фотоэлектронов для пиков МФТ при *r* = 3.05, 3.25 Å имеет максимум при значениях *k* = 8–11 Å<sup>-1</sup>, указывая, что в составе соответствующих координационных сфер содержится атом меди. Пикам МФТ при *r* = 2.50 Å отвечают координационные сферы, состоящие из атомов углерода лигандов, для которых максимумы рассеяния на WT-картах имеют значения около *k* = 6 Å<sup>-1</sup>. Таким образом, можно утверждать, что в комплексах **2** и **3** реализуется биядерная структура молекул (схема 2).

Количественные характеристики ближайших координационных сфер комплексов **2** и **3**, полученные в результате многосферной подгонки параметров локального атомного окружения с использованием близких по строению моделей, приведены в табл. 2. Радиусы первой координационной сферы для комплексов **2** и **3** равны, а расстояния Cu...Cu составляют 3.50–3.55 Å имеют значения, как в димерных молекулах комплексов с близкими лигандами [45].

Исследование магнитных свойств комплексов **2** и **3** показало, что они являются парамагнитными. Величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре

составляют 1.68 и 1.71 М. Б. соответственно и уменьшаются до 1.22 М. Б. (1.27 М. Б.) при охлаждении до температуры кипения жидкого азота, что однозначно указывает на обменное взаимодействие антиферромагнитного типа [ $2J = -110$  см<sup>-1</sup> (**2**),  $2J = -103$  см<sup>-1</sup> (**3**)].

При взаимодействии лиганда **1** с перхлоратом меди (II) в соотношении лиганд:металл = 1:2, в отличие от продуктов взаимодействия с ацетатом и трифторацетатом меди, был выделен комплекс **4** состава 1:1 (схема 3). В ИК спектре комплекса **4**, также как и в ИК спектрах комплексов **2** и **3**, наблюдается понижение частоты валентных колебаний связи C=N с одновременным увеличением частоты валентных колебаний связи C=O, а в области 3375 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивная полоса, соответствующая валентным колебаниям OH-группы. Данный комплекс оказался парамагнитным, величина  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре составляет 1.93 М. Б. и не изменяется при охлаждении до температуры кипения жидкого азота, что дает возможность предположить моноядерное строение хелата **4**.

**Схема 3.**

M = Cu (**4**), Ni (**5**), Zn (**6**).

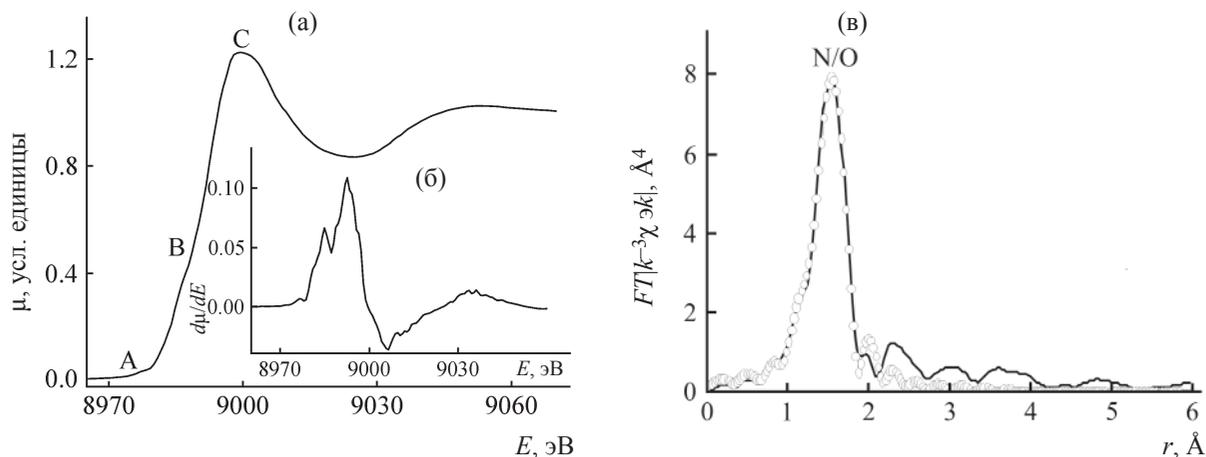


Рис. 2. Нормированный спектр XANES CuK-края (а), первая производная  $d\mu/dE$  (б) и МФТ EXAFS (в) комплекса 4. Эксперимент – сплошная линия, теория – кружки.

Подтверждением этого вывода может служить рассмотрение МФТ и WT-карты EXAFS CuK-края комплекса 4 (рис. 2). В отличие от МФТ и WT-карт комплексов 2 и 3, в МФТ комплекса 4 пики, которые могли бы служить кандидатами на проявление  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  расстояния, имеют малые амплитуды, сопоставимые с проявлением экспериментального шума, а на WT-карте отсутствуют области рассеяния с максимумом при больших значениях волнового вектора  $k$ . Количественные значения параметров ближайшего атомного окружения иона меди в 4 приведены в табл. 2.

При взаимодействии лиганда 1 с ацетатом никеля(II) в соотношении лиганд:металл = 1:2 был выделен комплекс 5 состава 1:1 (схема 3). ИК спектр комплекса 5 не сильно отличается от ИК спектра комплекса 4. Валентные колебания OH-группы наблюдаются в области  $3405\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с мономерным строением хелата 5. Измерение магнитной восприимчивости показало, что комплекс диамагнитен, что свидетельствует о плоском строении хелатного узла. Данные XANES NiK-края комплекса 5 (незначительная интенсивность предкраевого пика А, ярко выраженный пик В непосредственно на протяжении края поглощения, первая производная  $d\mu/dE$  расщеплена на несколько максимумов) также однозначно указывают на плоскоквадратное окружение ионов никеля (рис. 2). В МФТ EXAFS нет пика, который мог бы являться проявлением рассеяния на атомах никеля. Соответственно, на WT-карте отсутствуют

области рассеяния с максимумом при больших значениях волнового вектора  $k$ . Таким образом, комплекс 5 имеет мономерное строение с параметрами для ближайших координационных сфер, приведенными в табл. 2.

При взаимодействии лиганда 1 с ацетатом цинка(II) в соотношении лиганд:металл = 1:2 также был выделен комплекс 6 состава 1:1 (схема 3), ИК спектр которого почти аналогичен ИК спектрам хелатов меди 4 и никеля 5. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  хелата 6 в ДМСО- $d_6$ , по сравнению со спектром лиганда, исчезает сигнал, отвечающий двум OH-группам фенольного фрагмента. Остальные сигналы, в том числе и сигнал OH-группы спиртового фрагмента, своего положения и мультиплетности существенно не меняют.

Как хорошо известно, многие основания Шиффа и внутриклеточные соединения цинка(II) на их основе часто обладают ярко выраженной люминесценцией. В связи с этим нами были сняты электронные спектры поглощения и спектры люминесценции азометина 1 и комплекса цинка(II) на его основе 6. В электронном спектре поглощения (ЭСП) соединения 1 в ДМСО наблюдаются полосы поглощения, наиболее интенсивные из которых представляют собой: широкие полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 292\text{ нм}$  ( $\lg\epsilon = 4.90$ ) и  $\lambda_{\text{max}} = 345\text{ нм}$  ( $\lg\epsilon = 4.50$ ) и еще одну широкую полосу при  $450\text{ нм}$  ( $\lg\epsilon = 4.03$ ), которая, вероятно, обусловлена  $\pi$ - $\pi$ -переходами в ароматических фрагментах. В ЭСП комплекса цинка(II) 6 в ДМСО наблюдаются две

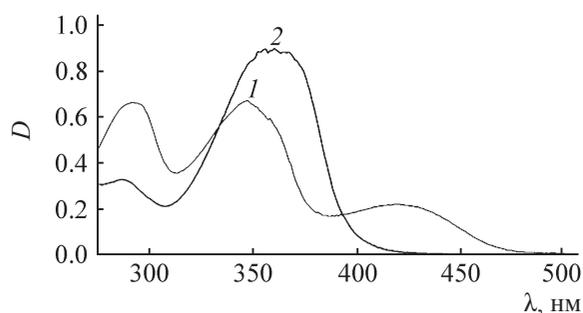


Рис. 3. Электронные спектры поглощения лиганда **1** ( $9.0 \times 10^{-6}$  М., 1) и цинкового комплекса **6** ( $7.7 \times 10^{-6}$  М., 2) в ДМСО.

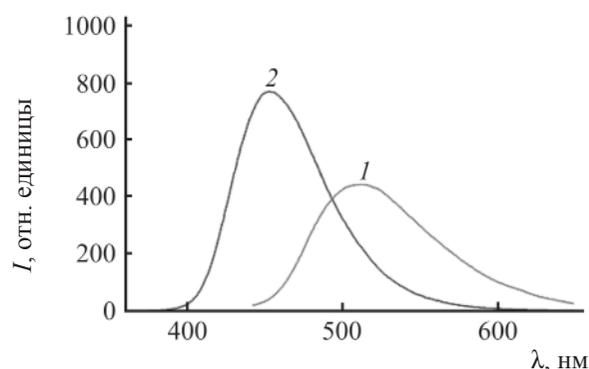


Рис. 4. Спектры флуоресценции лиганда **1** ( $9.0 \times 10^{-6}$  М., 1) и цинкового комплекса **6** ( $7.7 \times 10^{-6}$  М., 2) в ДМСО.

широкие полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 287$  нм ( $\lg \epsilon = 4.70$ ) и  $\lambda_{\max} = 362$  нм ( $\lg \epsilon = 5.02$ ) (рис. 3).

В спектрах люминесценции лиганда и комплекса цинка(II), полученных при длине волны возбуждения, соответствующей максимумам поглощения (420 и 350 нм соответственно), наблюдается по одной среднеинтенсивной полосе с максимумами при  $\lambda = 510$  (для лиганда) и 450 нм (для комплекса) (рис. 4). При этом интенсивность люминесценции для комплекса цинка увеличивается почти вдвое по сравнению со спектром лиганда.

Таким образом, нами синтезированы новый азометин, содержащий кумариновый и диаминопропанольный фрагменты и металлохелаты на его основе с медью(II), никелем(II), цинком(II). С привлечением совокупности физико-химических методов предложено строение синтезированных соединений. Азометин и комплекс цинка обладают зеленой люминесценцией.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С в Лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker (300 МГц) при 20°C. ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Электронные спектры получены на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм. Спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Значения квантовых выходов флуоресценции определены методом Паркера–Риса [46], в качестве стандарта был использован бисульфат хинина

в 0.1 н. серной кислоте. Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов определена относительным методом Фарадея в температурном интервале 77.4–300 К. Измерение проводили при напряженности магнитного поля  $7.16 \times 10^5$  А/м. В качестве эталона для калибровки использовали  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ . Рентгеновские спектры Cu- и NiK-краев поглощения комплексов в твердом состоянии зарегистрированы в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (Москва) [47]. Энергия электронного пучка, использованного в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения – 2.5 ГэВ при токе около 100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использован Si(111) монохроматор. Обработка полученных спектров осуществлена стандартными процедурами выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$ , после чего было проведено Фурье-преобразование полученных EXAFS ( $\chi$ )-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов  $k$  от 2.5 до 13.0  $\text{Å}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$ . Полученные модули Фурье-трансформант (МФТ) соответствуют радиальному распределению атомов без учета фазового сдвига фотоэлектронных волн. Пороговая энергия ионизации  $E_0$  выбрана по значению максимума первой производной K-края и в дальнейшем варьирована при подгонке.

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов металлов в соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер

при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [48]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [49] и атомных координат соединений с близкой атомной структурой.

Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [50] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризованными *d*-функциями на тяжелых атомах 6-311G(d). Использовали программу Gaussian'09 [51]. 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) [57] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию.

**Бисазометин (1).** К кипящей суспензии 2.00 г (0.0049 моль) 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарина [35] в 15 мл изопропанола добавляли горячий раствор 0.44 г (0.0024 моль) 1,3-диаминопропан-2-ола в 5 мл изопропанола. Полученную смесь кипятили 5 ч, затем осадок отфильтровывали, промывали горячим изопропанолом и перекристалizовывали из смеси изопропанол–ДМФА (1:1) и сушили в вакууме. Выход 1.33 г (57%), желтый аморфный порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 454, 779, 840, 936, 1036, 1078, 1112, 1184, 1218, 1509, 1624, 1654 (C=N), 1720 (C=O), 3100–3300 (ОН). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.32 с (6H, CH<sub>3</sub>), 3.63–3.78 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.85–3.95 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.01–4.05 м (1H, CH), 5.71 д (1H, OH,  $^3J_{\text{HH}} = 5.1$  Гц), 6.00 с (2H<sup>1</sup>), 6.53 д (2H<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Гц), 7.57 д (2H<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Гц), 8.86 с (2H, CH=N), 14.54 с (2H, OH). Найдено, %: C 65.3; H 4.5; N 6.0. C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 64.93; H 4.79; N 6.06.

**Комплекс с ацетатом меди(II) (2).** К горячей суспензии 0.10 г (0.21 ммоль) соединения **1** 15 мл

метанола приливали раствор 0.086 г (0.42 ммоль) Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O в 10 мл метанола. Полученную смесь кипятили 24 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали кипящим метанолом, ацетоном и сушили в вакууме. Выход 0.048 г (47%), темно-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 452, 537, 547, 612, 777, 817, 840, 933, 1060, 1137, 1200, 1345, 1402, 1533, 1582, 1624 (C=N), 1738 (C=O). Найдено, %: C 50.8; H 3.0; Cu 19.5; N 4.5. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Вычислено, %: C 50.25; H 3.41; Cu 19.69; N 4.34.

**Комплекс с трифторацетатом меди(II) (3)** получен аналогично комплексу **2** из Cu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Выход 0.048 г (47%), светло-зеленый аморфный порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 454, 544, 570, 612, 775, 815, 841, 931, 1059, 1089, 1131, 1198, 1223, 1341, 1403, 1531, 1581, 1625 (C=N), 1739 (C=O). Найдено, %: C 46.1; H 2.8; Cu 17.7; N 3.7. C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Вычислено, %: C 46.37; H 2.72; Cu 18.17; N 4.00.

**Комплекс с перхлоратом меди(II) (4)** получен аналогично комплексу **2** из Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Светло-зеленый аморфный порошок. Выход 47%, т. пл. >250°C. ИК спектр (вазелин),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 454, 544, 570, 612, 775, 815, 841, 931, 1059, 1089, 1131, 1198, 1223, 1341, 1403, 1531, 1581, 1625 (C=N), 1739 (C=O), 3375 (ОН). Найдено, %: C 57.5; H 3.7; Cu 12.4; N 5.1. C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 57.21; H 4.00; Cu 12.10; N 5.34.

**Комплекс с ацетатом никеля(II) (5)** получен аналогично комплексу **2**. Выход 49%, светло-зеленый аморфный порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 419, 465, 560, 773, 837, 934, 1060, 1095, 1134, 1202, 1226, 1349, 1413, 1534, 1579, 1624 (C=N), 1739 (C=O), 3405 (ОН). Найдено, %: C 57.9; H 3.8; Ni 11.0; N 5.5. C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 57.75; H 4.04; Ni 11.29; N 5.38.

**Комплекс с ацетатом цинка(II) (6)** получен аналогично комплексу **2** из Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Выход 47%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 451, 534, 598, 775, 809, 845, 930, 1057, 1082, 1131, 1193, 1222, 1307, 1530, 1583, 1626 (C=N), 1735 (C=O). Найдено, %: C 56.9; H 4.3; N 5.5; Zn 12.3. C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Zn. Вычислено, %: C 57.01; H 3.99; N 5.32; Zn 12.41.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования

«Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках внутреннего гранта Южного федерального университета (№ ВнГр-07/2017-29).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krause M., Rouleau A., Stark H., Luger P., Lipp R., Garbarg M., Schwartz J.-C., Schunack W. // *J. Med. Chem.* 1995. Vol. 38. N 20. P. 4070. doi 10.1021/jm00020a022
2. Hui M.B.V., Lien E.J., Trousdale M.D. // *Antivir. Res.* 1994. Vol. 24. N 4. P. 261. doi 10.1016/0166-3542(94)90074-4
3. Lewinski J., Zachara J., Justyniak I., Dranka M. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. N 11–12. P. 1185. doi 10.1016/j.ccr.2004.11.013
4. Kleij A.W. // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. N 34. P. 10520. doi 10.1002/chem.200801149
5. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // *Coord. Chem. Rev.* 1993. Vol. 126. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/0010-8545(93)85032-Y
6. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Сенникова Е.В. // *Коорд. хим.* 2010. Т. 36. № 2. С. 83; Garnovskii A.D., Burlov A.S., Vasil'chenko I.S., Garnovskii D.A., Uraev A.I., Sennikova E.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. Vol. 36. N 2. P. 81. doi 10.1134/S1070328410020016
7. Chattopadhyay A., Meier M., Ivaninskii S., Burkhard P., Speroni F., Campanini B., Bettati S., Mozzarelli A., Rabeh W.M., Li L., Cook P.F. // *Biochem.* 2007. Vol. 46. N 28. P. 8315. doi 10.1021/bi602603c
8. Montagner C., de Souza S.M., Groposo C., Delle Monache F., Smania, E.F.A., Smania A., Jr. // *Z. Naturforsch. (C).* 2008. Vol. 63. N 1–2. P. 21. doi 10.1515/znc-2008-1-205
9. Minkin V.I., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 998. N 1–3. P. 179. doi 10.1016/j.molstruc.2011.05.029
10. Ужинов Б.М., Химич М.Н. // *Усп. хим.* 2011. Т. 80. № 6. С. 580; Uzhinov B.M., Khimich M.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2011. Vol. 80. N 6. P. 553. doi 10.1070/RC2011v080n06ABEH004144
11. Ohshima A., Momotake A., Arai T. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2004. Vol. 162. N 2–3. P. 473. doi 10.1016/S1010-6030(03)00388-5
12. Harada J., Uekusa H., Ohashi Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N 24. P. 5809. doi 10.1021/ja9842969
13. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // *Усп. хим.* 2005. Т. 74. № 3. С. 211; Garnovskii A.D., Vasil'chenko I.S. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. N 3. P. 193. doi 10.1070/RC2005v074n03ABEH001164
14. Гарновский А.Д. // *Коорд. хим.* 1992. Т. 18. № 7. С. 675.
15. Vigato P.A., Tamburini S. // *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248. N 17–20. P. 1717. doi 10.1016/j.ccr.2003.09.003
16. Минбаев Б.У. Шиффовы основания. Алма-Ата: Наука, 1989. 140 с.
17. Lewinski J., Zachara J., Justyniak I., Dranka M. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 1185. doi 10.1016/j.ccr.2004.11.013
18. Гарновский А.Д. // *Коорд. хим.* 1993. Т. 19. № 5. С. 394.
19. Коган В.А., Луков В.В., Щербakov И.Н. // *Коорд. хим.* 2010. Т. 36. № 6. С. 403; Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. Vol. 36. N 6. P. 401. doi 10.1134/S1070328410060011
20. Cozzi P.G. // *Chem. Soc. Rev.* 2004. Vol. 33. P. 410. doi 10.1039/B307853C
21. Popov L.D., Tupolova Yu.P., Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Burlov A.S., Levchenkov S.I., Kogan V.A., Lyssenko K.A., Ivannikova E.V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362. P. 1673. doi 10.1016/j.ica.2008.08.012
22. Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Lukov V.V., Suponitsky K.Yu., Kogan V.A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2012. Vol. 17. P. 1. doi 10.1016/j.inoche.2011.11.020
23. Туполова Ю.П., Щербakov И.Н., Попов Л.Д., Левченков С.И., Аскалепова О.И., Мищенко А.В., Луков В.В., Коган В.А. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 11. С. 1866; Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Levchenkov S.I., Askalepova O.I., Mishchenko A.V., Lukov V.V., Kogan V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 11. P. 2329. doi 10.1134/S1070363210110174

24. Левченков С.И., Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Морозов А.Н., Распопова Е.А., Старикова З.А., Щербаков И.Н. // Коорд. хим. 2017. Т. 43. № 10. С. 592; *Levchenkov S.I., Popov L.D., Tupolova Yu.P., Morozov A.N., Raspopova E.A., Starikova Z.A., Shcherbakov I.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. N 10. P. 630. doi 10.1134/S1070328417100049
25. Щербаков И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д., Александров Г.Г., Этметченко Л.Н., Коган В.А. // Коорд. хим. 2015. Т. 41. № 2. С. 67; *Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Popov L.D., Aleksandrov G.G., Etmetchenko L.N., Kogan V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. Vol. 41. N 2. P. 69. doi 10.1134/S1070328415020098
26. *Lin W., Long L., Tan W.* // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. N 9. P. 1503. doi 10.1039/B922478E
27. *Park S., Kwon J.E., Kim S.H., Seo J., Chung K., Park S.-Y., Jang D.-J., Medina B.M., Gierschner J., Park S.Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 39. P. 14043. doi 10.1021/ja902533f
28. *Lin W., Long L., Feng J., Wang B., Guo C.* // Eur. J. Org. Chem. 2007. Vol. 26. P. 4301. doi 10.1002/ejoc.200700475
29. *Li H., Cai L., Li J., Hu Y., Zhou P., Zhang J.* // Dyes Pigm. 2011. Vol. 91. N 3. P. 309. doi 10.1016/j.dyepig.2011.05.011
30. *Laurin P., Ferroud D., Klich M., Dupuis-Haelin C., Mauvais P., Lassaigne P., Bonnefoy A., Musicki B.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1999. Vol. 9. N 14. P. 2079. doi 10.1016/S0960-894X(99)00329-7
31. *Rehman S.U., Chohan Z.H., Gulnazl F., Supuran C.T.* // J. Enz. Inhib. Med. Chem. 2005. Vol. 20. N 4. P. 333. doi 10.1080/14756360500141911
32. Барачевский В.А., Карпов Р.Е., Венедиктова О.В., Валова Т.М., Строкач Ю.П., Мирошников В.С., Чибисова Т.А., Травень В.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 10. С. 2350; *Barachevsky V.A., Karpov R.E., Venediktova O.V., Valova T.V., Strokach Yu.P., Miroshnikov V.S., Chibisova T.A., Traven V.F.* // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 10. P. 2425. doi 10.1007/s11172-006-0132-3
33. Захс Э.Р., Мартынова В.П., Эфрос Л.С. Теоретические и прикладные вопросы химии гетероциклов. Рига: Зинатне, 1985. 128 с.
34. *Metelitsa A.V., Knyazhansky M.I., Ivanitsky V.V., Nikolaeva O.I., Palchkov V.A., Panina A.P., Shelepin N.E., Minkin V.I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. Vol. 246. N 1. P. 37. doi 10.1080/10587259408037784
35. 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.* // Russ. Chem. Bull. 2008. Vol. 57. N 9. P. 1989. doi 10.1007/s11172-008-0267-5
36. *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
37. *Yan M.-h., Li T.-r., Yang Z.-y.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. N 3. P. 463. doi 10.1016/j.inoche.2010.12.027
38. *An J.-m., Yang Z.-y., Yan M.-h., Li T.-r.* // J. Lumin. 2013. Vol. 139. P. 79. doi 10.1016/j.jlumin.2013.02.019
39. *Xie L., Chen Y., Wu W., Guo H., Zhao J., Yu X.* // Dyes Pigm. 2012. Vol. 92. N 3. P. 1361. doi 10.1016/j.dyepig.2011.09.023
40. *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
41. *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
42. Левченков С.И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Власенко В.Г., Супоницкий К.Ю., Цатурян А.А., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. хим. 2014. Т. 40. № 8. С. 451; *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Vlasenko V.G., Suponitsky K.Yu., Tsaturyan A.A., Lukov V.V., Kogan V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. Vol. 40. N 8. P. 523. doi 10.1134/S1070328414080041
43. Власенко В.Г., Ураев А.И., Зубавичус Я.В., Чернышев А.А., Гарновский А.Д., Мамин Р.К. // Изв. АН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 500; *Vlasenko V.G., Uraev A.I., Zubavichus Ya.V., Chernyshov A.A., Garnovskii A.D., Mamin R.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. Vol. 72. 4. P. 468. doi 10.3103/S1062873808040114
44. *Funke H., Scheinhost A.C., Chukalina M.* // Phys. Rev. (B). 2005. Vol. 71. P. 094110. doi 10.1103/PhysRevB.71.094110
45. Власенко В.Г., Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Луков В.В., Левченков С.И., Панков И.В., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 6. С. 1274; *Vlasenko V.G., Popov L.D., Shcherbakov I.N.,*

- Lukov V.V., Levchenkov S.I., Pankov I.V., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 6. P. 1226. doi 10.1134/S0022476617060221
46. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 247.
47. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A). 2009. Vol. 603. P. 95. doi 10.1016/j.nima.2008.12.167
48. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. Vol. 8. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290
49. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
50. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
51. 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.
52. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009.

## Synthesis and Some Properties of New Metal Complexes with Bis-Azomethine Based on 7-Hydroxy-4-methyl-8-formylcoumarin and 1,3-Diaminopropan-2-ol

L. D. Popov<sup>a, \*</sup>, S. A. Borodkin<sup>a</sup>, Yu. V. Revinskii<sup>b</sup>, I. N. Shcherbakov<sup>a</sup>, V. G. Vlasenko<sup>c</sup>, and S. I. Levchenkov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Southern Federal University, ul. Zorge 7, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: ldpopov@mail.ru

<sup>b</sup> Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Rostov-on-Don, Russia

<sup>c</sup> Scientific Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Received March 28, 2019; revised March 28, 2019; accepted April 14, 2019

The condensation of 7-hydroxy-4-methyl-8-formylcoumarin and 1,3-diaminopropan-2-ol yielded a new bis-azomethine, based on which copper(II), nickel(II), zinc(II) metal chelates were synthesized. Structure and properties of the obtained compounds were studied by spectral methods and quantum chemical calculations.

**Keywords:** Schiff base, 7-hydroxy-4-methyl-8-formylcoumarin, metal complexes, quantum chemical calculations, magnetochemistry