

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II) С 2,6-БИС[1-(ФЕНИЛИМИНО)ЭТИЛ]ПИРИДИНОМ

© 2021 г. Л. Г. Лавренова^{a*}, А. А. Мищенко^{a,b}, И. В. Олейник^c, Е. В. Коротаев^a, А. Н. Лавров^a, М. А. Гребенкина^{a,b}, Л. А. Шелудякова^a, Л. С. Ключова^d, И. И. Олейник^c

^a Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия

^b Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^c Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

^d Институт молекулярной биологии и биофизики, Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины, Новосибирск, 630117 Россия

*e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 12 августа 2021 г.

После доработки 1 сентября 2021 г.

Принято к печати 5 сентября 2021 г.

Синтезированы новые координационные соединения железа(II) и меди(II) с 2,6-бис[1-фенилимино)этил]-пиридином (L^1): $Fe(L^1)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Fe(L^1)_2(ClO_4)_2$, $Cu(L^1)Cl_2$ и $Cu(L^1)_2Br_2 \cdot 2H_2O$. Соединения идентифицированы и исследованы с помощью СНН-анализа и методов электронной (спектроскопия диффузного отражения), ИК спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Во всех комплексах железа и меди соответственно в диапазонах 80–420 и 1.77–300 К между парамагнитными центрами наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Оценка цитотоксической активности комплексов меди(II) показала, что наибольшую активность по отношению к клеточной линии аденокарциномы молочной железы (MCF-7) проявляет комплекс $Cu(L^1)_2Br_2$ (IC_{50} 26.7 мкмоль/л).

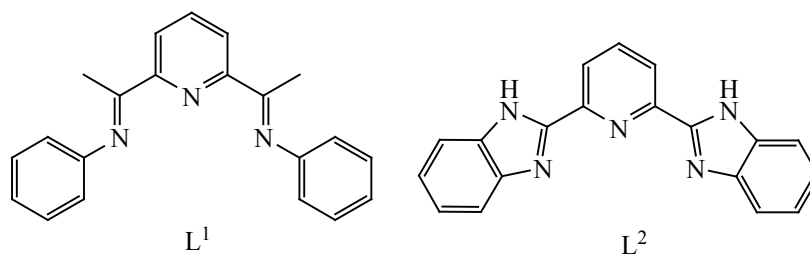
Ключевые слова: комплексы, железо(II), медь(II), 2,6-бис[1-(фенилимино)этил]пиридин, магнитная и цитотоксическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X21110068

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения – перспективный класс лигандов для синтеза координационных соединений переходных металлов, обладающих магнитной, биологической и каталитической активностью. Бисиминопиридиновые комплексы способны катализировать полимеризацию этилена в линейный полиэтилен [1–3], реакции [2+2]-циклоприсоединения неактивированных олефинов [4], C–N функционализации [5], гидроборирования и гидросилилирования алкенов [6, 7], активирования малых молекул (N_2 , O_2 , CO_2) [8–10]. В бисиминопиридиновых комплек-

сах металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 при определенных условиях может проявляться спин-кроссовер (спиновый переход). Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов. К этому классу комплексов относятся соединения железа(II) с азотсодержащими лигандами, в которых наблюдается спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ [11–13]. В полиядерных комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) с лигандами этого класса между парамагнитными центрами наблюдаются обменные

Схема 1.



взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера. Необходимое условие их проявления – кооперативные взаимодействия в твердой фазе комплексов [14]. Поиск новых молекулярных магнетиков – важная задача современной химии.

К потенциальным азотсодержащим лигандам относятся производные пиридина – 2,6-бис[1-(фенилимино)этил]пиридин (L^1) и 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (L^2 , схема 1), которые имеют строение, предопределяющее при комплексообразовании их тридентатно-циклический тип координации к центральному иону. Координация двух таких лигандов к металлу, в частности, к Fe(II) приводит к образованию октаэдрического полиэдра с координационным узлом FeN_6 , что является предпосылкой проявления спин-кроссовера. Нами ранее синтезированы комплексы железа(II) с соединением L^2 и различными анионами $[Fe(L^2)_2]A_i \cdot nH_2O$ (A – анион; $i = 1, 2$; $n = 0-2$), в которых наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ [15–17]. Представлялось целесообразным продолжить исследования с данным классом лигандов, в частности, с соединением L^1 . Этот лиганд ранее послужил основой для синтеза ряда соединений с двух- и трехзарядными ионами 3*d*-металлов и с Cd(II) [18–26]. Большинство синтезированных комплексов имеет состав $[M(L^1)_i]A_j$ ($i = 2, 3$). Лиганд координируется к металлу по тридентатно-циклическому типу тремя атомами азота, координационные узлы дополняются до пяти за счет галогенид-ионов (Cl^- , Br^-) или атомов кислорода нитрат-иона. [26, 27] Получены комплексы с двумя лигандами L^1 : $[Ni(L^1)_2](BF_4)_2$ [26] и $[Cu(L^1)_2](ClO_4)_2$ [27]. Большинство комплексов с лигандом L^1 проявляют каталитические и люминесцентные свойства, их магнитная и биологическая активность не изучалась.

Мы синтезировали комплексы Fe(II) и Cu(II) с лигандом L^1 : $Fe(L^1)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Fe(L^1)_2(ClO_4)_2$, $Cu(L^1)Cl_2$ и $Cu(L^1)_2Br_2 \cdot 2H_2O$, и исследовали их магнитные и цитотоксические свойства. Комплексы $Fe(L^1)_2SO_4 \cdot H_2O$ (**1**), $Fe(L^1)_2(ClO_4)_2$ (**2**) и $Cu(L^1)_2Br_2 \cdot 2H_2O$ (**4**) выделяли из водно-органических растворов при стехиометрическом соотношении $M:L^1 = 1:2$. Для синтеза комплекса $[Cu(L^1)Cl_2]$ (**3**) в тех же условиях также использовали отношение $M:L^1 = 1:2$, однако получили комплекс с соотношением $M:L^1 = 1:1$. При синтезе комплексов Fe(II) к растворам для сохранения железа в низшей степени окисления добавляли аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента. Синтез соединения $[Fe(L^1)_2](ClO_4)_2$ проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор $Fe(ClO_4)_2$ при сливании водных растворов $FeSO_4$ и $Ba(ClO_4)_2$, на второй стадии протекала реакция между растворами $Fe(ClO_4)_2$ и L^1 . Полученные комплексы устойчивы при хранении на воздухе и при нагревании до 450 К, разлагаются без плавления.

Комплекс $Cu(L^1)Cl_2$ был получен ранее [26]. По данным PCA, лиганд L^1 в комплексе $Cu(L^1)Cl_2$ координируется к Cu(II) тремя атомами азота, строение координационного полиэдра дополняется до бипирамидального двумя хлорид-ионами, узел CuN_3Cl_2 . Такой же способ координации L^1 обнаружен в упомянутых выше комплексах с двумя лигандами: $[Cu(L^1)_2](ClO_4)_2$ [26] и $[Ni(L^1)_2](BF_4)_2$ [27]. Эти соединения имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра с узлом MN_6 , анионы занимают внешнесферное положение.

Основные колебательные частоты в ИК спектрах соединения L^1 и комплексов приведены в

Таблица 1. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в спектрах лиганда L^1 и комплексов $[M(L^1)_2]A_2$

Отнесение	L^1	$[\text{Fe}(L^1)_2\text{SO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(L^1)_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}(L^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cu}(L^1)_2]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{CH})$	3069	3059	3095	3064	3069
	3054		3078	3033	3036
	3044				
	3029				
$\nu(\text{CH}_3)$	2969	2954	2967	2948	2949
	2923	2922	2921	2908	2906
	2855	2852	2854	2855	2855
Колебания кольца $+\nu(\text{C}=\text{N})$	1636	1692	1691	1617	1614
	1591	1665	1588	1582	1579
	1572	1589	1560		1482
	1481	1524	1527		
		1481			
$\nu(\text{M}-\text{N})$		253 226	240	213	227
$\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$				286	

табл. 1. В области $3200\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ находятся валентные колебания групп NH, в диапазоне $3100\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ – колебания $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_3)$, в интервале $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ – полосы валентных и деформационных колебаний бензольного и пиридинового циклов. В спектрах комплексов в диапазоне колебаний колец наблюдается изменение числа и положения полос по сравнению со спектром соединения L^1 , что свидетельствует о координации атомов азота пиридина и иминогрупп к ионам металлов. Этот вывод подтверждается данными спектров в дальней области, в которой проявляются полосы колебаний металл–лиганд, отсутствующие в спектре соединения L^1 . В этом диапазоне находятся полосы, которые можно отнести к колебаниям $\nu(\text{M}-\text{N})$ и $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ (табл. 1).

Магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$ комплекса CuLCl_2 демонстрирует парамагнитное поведение и в интервале температур $50\text{--}300\text{ К}$ может быть формально описана зависимостью Кюри–Вейсса с эффективным моментом $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.83\ \mu_B$ и $\theta \approx -5\text{ К}$ (рис. 1). Однако при сдвиге интервала обработки данных в область низких температур величина θ уменьшается более чем в 20 раз, а на зависимости $\chi_p(T)$ не наблюдается признаков антиферромагнитного упорядочения вплоть до 1.77 К . Это свидетельствует о том, что реальное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди существенно слабее, чем можно было бы предпо-

ложить исходя из полученного при высоких температурах значения θ . Картину проясняет температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного для θ , равного нулю (рис. 1). Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К близко к теоретической величине $1.73\ \mu_B$ для чисто спиновых ($S = 1/2$) моментов ионов Cu^{2+} ; небольшое превышение вызвано вкладом орбитальных моментов. По мере понижения температуры до $\sim 10\text{ К}$ $\mu_{\text{эфф}}$ плавно уменьшается, что может свидетельствовать о «вымораживании» орбитальных моментов со стремлением $\mu_{\text{эфф}}$ к чисто спиновому значению $1.73\ \mu_B$. Резкое уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при самых низких температурах (ниже 10 К) указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие между ионами Cu^{2+} .

Для комплекса $\text{CuL}_2\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$ в интервале температур $20\text{--}300\text{ К}$ хорошо описывается законом Кюри–Вейсса, $\mu_{\text{эфф}} \approx 2.24\ \mu_B$ и $\theta \approx -1\text{ К}$ (рис. 2). Полученный эффективный момент существенно превышает теоретическую величину $1.73\ \mu_B$ для чисто спиновых ($S = 1/2$) моментов ионов Cu^{2+} и свидетельствует о большом вкладе орбитальных моментов. Наблюдаемое при самых низких температурах ($<10\text{ К}$) уменьшение значения $\mu_{\text{эфф}}$ указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие моментов меди.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости комплекса $\text{Fe}(L^1)_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ исследо-

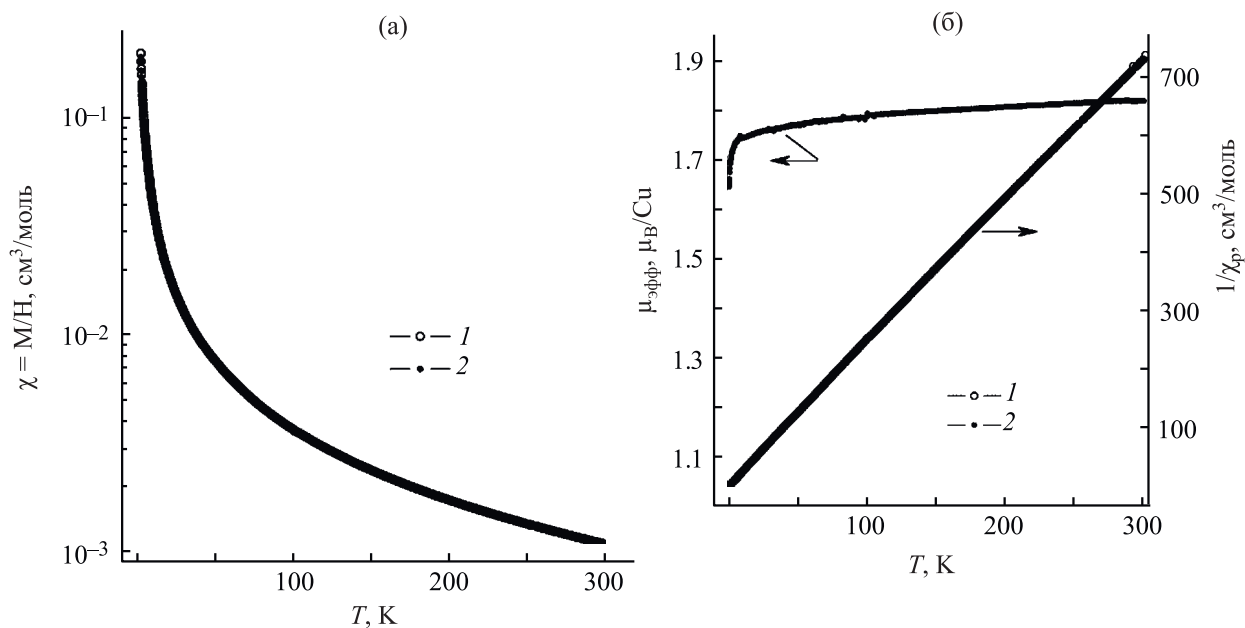


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (а) для комплекса CuLCl_2 , измеренная в магнитном поле H 1 (1) и 10 кЭ (2), зависимость парамагнитной части восприимчивости (в координатах $1/\chi_p$) от температуры и температурная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ (б), рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$).

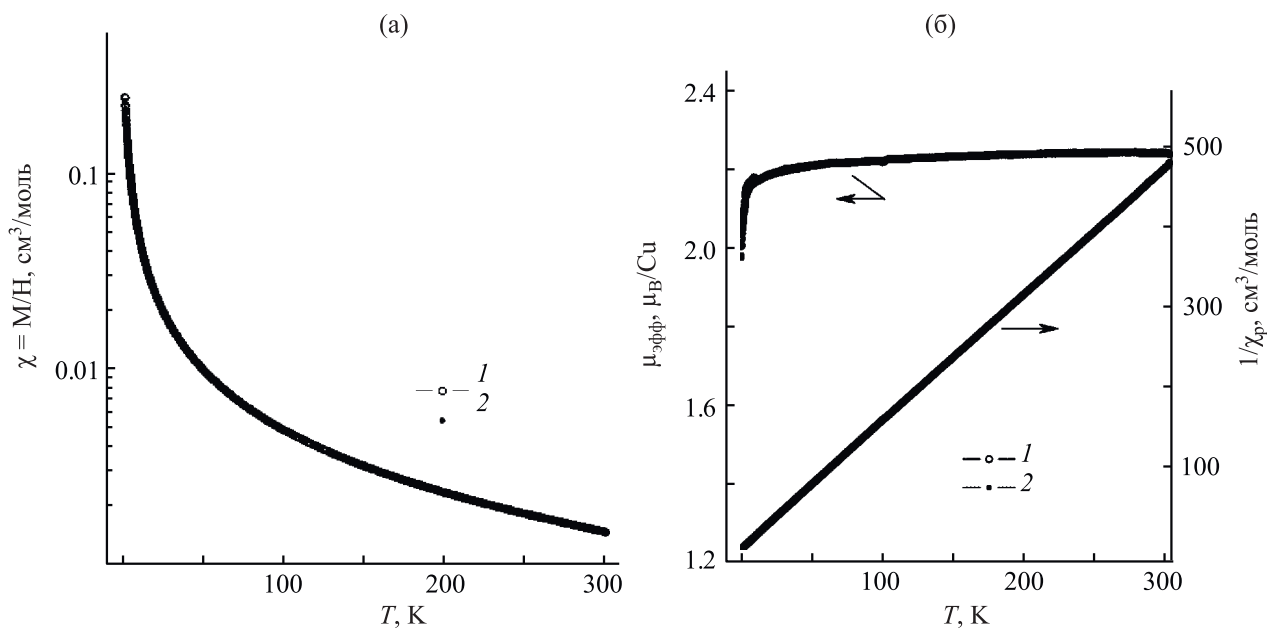


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (а) для комплекса $\text{CuL}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренная в магнитном поле H 1 (1) и 10 кЭ (2), зависимость парамагнитной части восприимчивости (в координатах $1/\chi_p$) от температуры и температурная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ (б), рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$).

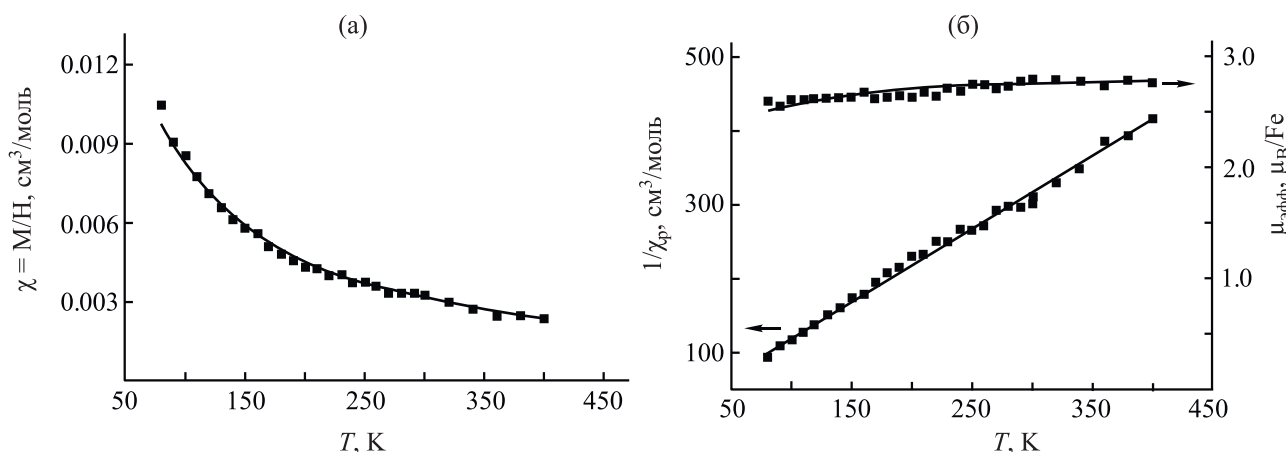


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (а), $1/\chi$ и $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные в приближении невзаимодействующих моментов (б) для комплекса $\text{Fe}(\text{L}^1)_2\text{SO}_4$ (съемка в открытой ампуле).

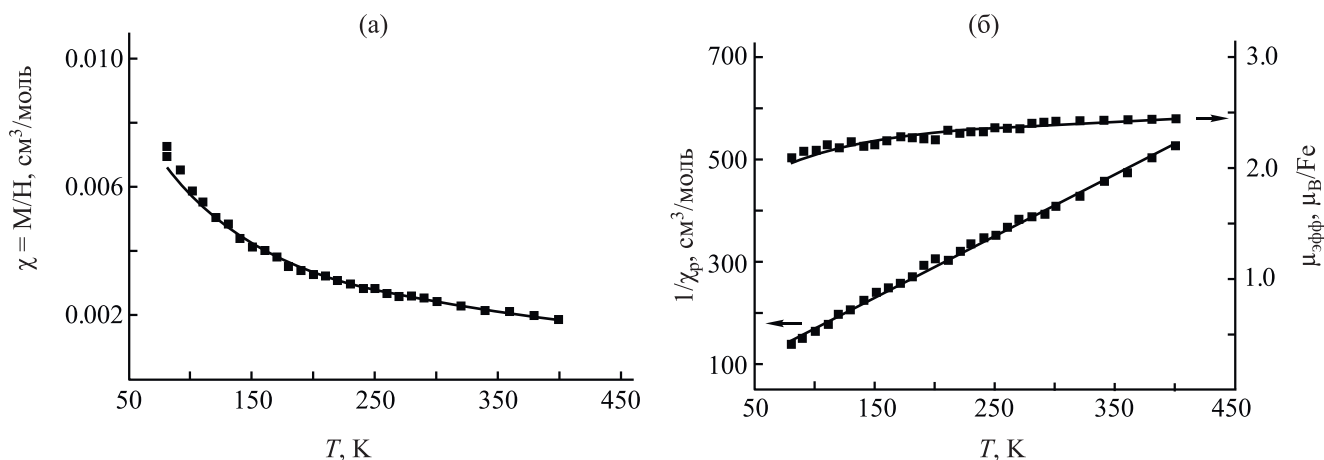


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (а), $1/\chi$ и $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные в приближении невзаимодействующих моментов (б) для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (съемка в запаянной ампуле).

ваны в диапазоне 80–400 К (рис. 3, 4). При ~420 К соединение разлагается. Спин-кроссовер не наблюдается вне зависимости от наличия или отсутствия кристаллизационной воды в соединении.

Отрицательный знак θ для дегидратированного комплекса (-25 ± 3 К) и для кристаллогидрата (-47 ± 3 К) свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между магнитными моментами железа в веществе. Величины эффективного магнитного момента, рассчитанные в приближении невзаимодействующих спинов ($\theta = 0$, рис. 3, 4), лежат в диапазонах ~2.5–2.7 и ~2.1–2.4 μ_B . Соответствующие этим диапазонам значения, получен-

ные с учетом θ , $\mu_{\text{эфф}} = 2.87 \pm 0.03 \mu_B$ для $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ и $\mu_{\text{эфф}} = 2.59 \pm 0.03 \mu_B$ для $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, меньше теоретического «чисто спинового» значения $4.9 \mu_B$ для Fe(II). Если предположить, что в соединении присутствуют ионы железа(II) как в высокоспиновом (ВС), так и в низкоспиновом (НС) состоянии, то на основании величин $\mu_{\text{эфф}}$, полученных с учетом θ , можно оценить соотношение ВС:НС = 0.34:0.66 для дегидратированного комплекса и ВС:НС = 0.28:0.72 для кристаллогидрата. Таким образом, дегидратация комплекса сопровождается увеличением $\mu_{\text{эфф}}$ и ослаблением антиферромагнитных взаимодействий.

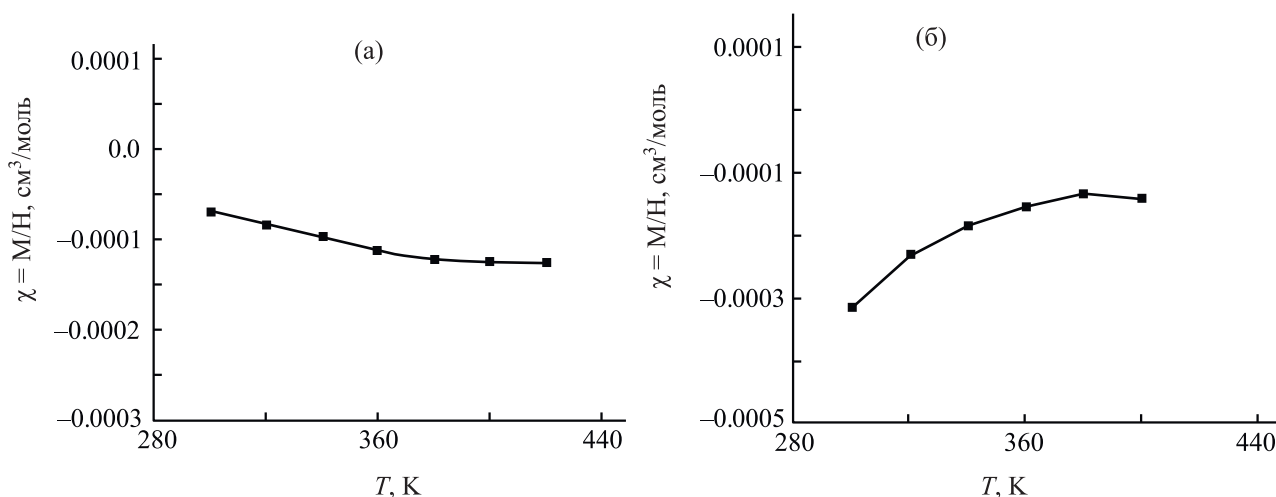


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для комплекса $\text{Fe}(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)_2$. Съемка в открытой (а) и в запаянной (б) ампулах.

Для комплекса $\text{Fe}(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)_2$ наблюдаются отрицательные значения статической магнитной восприимчивости в температурном диапазоне до 420 К. При дальнейшем повышении температуры начинается интенсивное разложение соединения. Таким образом, ионы $\text{Fe}(\text{II})$ в составе изучаемого соединения находятся в низкоспиновом состоянии, $\mu_{\text{эфф}} \approx 0$, а само соединение диамагнитно как в присутствии кристаллизационной воды, так и в дегидратированном состоянии (рис. 5).

Данные РФА показали, что все полученные комплексы кристаллические, однако нам не удалось вырастить их монокристаллы. На основании косвенных методов и сравнения с литературными данными можно сделать вывод, что соединение L^1 в синтезированных нами комплексах с двумя лигандами координируется таким же способом, как и в комплексах $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ [26] и $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ [27] с образованием искаженно-октаэдрического координационного полиэдра, узел MN_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}$). Это подтверждается характером спектров диффузного отражения. В СДО $\text{Fe}(\text{L}^1)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полосы при 485 и 745 нм можно отнести к $d-d$ -переходам $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ (20619 cm^{-1}) и $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ (13423 cm^{-1}) в искаженно-октаэдрических комплексах железа(II) с координационным узлом FeN_6 [28]. Следовательно, в комплексе присутствуют как низкоспиновая форма $^1\text{A}_1$, так и высокоспиновая форма $^5\text{T}_2$, соотношение которых рассчитано из магнетохимиче-

ских данных. В спектрах диффузного отражения $\text{Fe}(\text{L}^1)_2(\text{ClO}_4)_2$ единственная полоса при 744 нм соответствует $d-d$ -переходу $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ (13440 cm^{-1}), что свидетельствует о высокоспиновом состоянии комплекса.

Влияние комплексов меди(II) на жизнеспособность клеток человека HepG2 и MCF-7 оценивали в присутствии исследуемых соединений, растворенных в этаноле, методом двойного окрашивания Hoechst 33342/PI с последующей дифференцировкой клеток на живые, мертвые и апоптотические. Полумаксимальное ингибирование (IC_{50}) – концентрацию препарата, при которой клеточная гибель составляет 50%, рассчитывали после аппроксимации нелинейной функцией кривых экспериментальной зависимости выживаемости клеток от концентрации вещества.

Комплексы меди(II) не проявили цитотоксической активности в отношении клеточной линии HepG2 (рис. 6), но оказали цитостатическое действие. Воздействие комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$, начиная с концентрации 25 мкмоль/л, приводило к незначительному снижению скорости роста клеток, в то время как воздействие 50 мкМ. раствора $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ снижало ее в 2 раза по сравнению с контролем. Клеточная линия MCF-7 оказалась более чувствительной к воздействию исследуемых комплексов (рис. 7). Воздействие концентрации 25 мкМ. раствора бромида меди(II) с L^1 на клеточ-

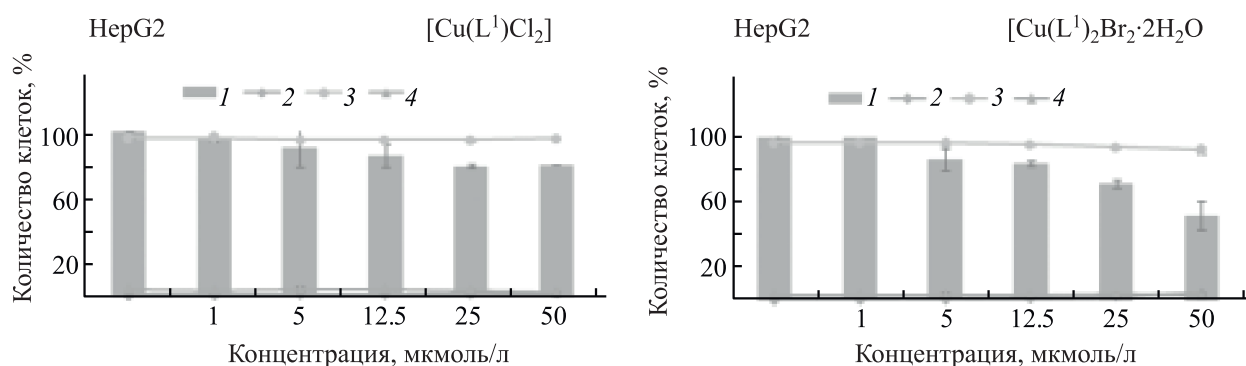


Рис. 6. Влияние комплексов галогенидов меди(II) с 2,6-бис[1-(фенилимино)этил]пиридином на жизнеспособность клеток HepG2. 1 – количество клеток, 2 – мертвые клетки, 3 – живые клетки, 4 – апоптоз.

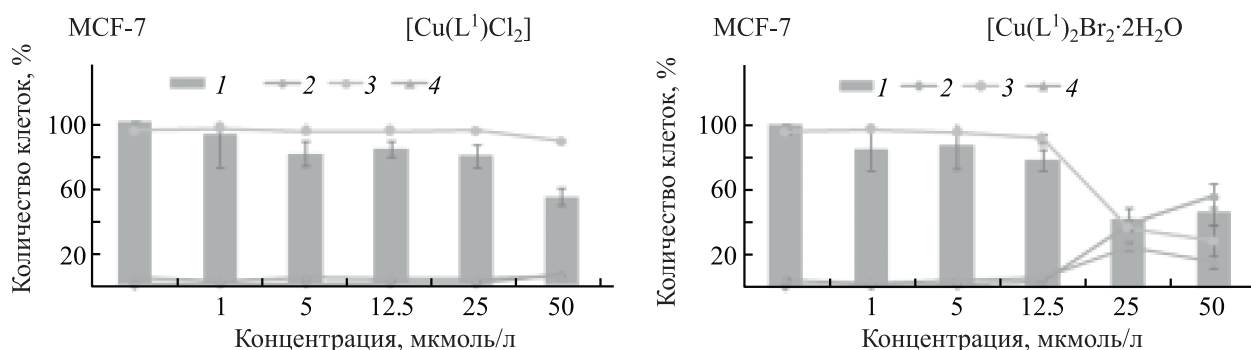


Рис. 7. Влияние комплексов галогенидов меди(II) с 2,6-бис[1-(фенилимино)этил]пиридином на жизнеспособность клеток MCF-7. 1 – количество клеток, 2 – мертвые клетки, 3 – живые клетки, 4 – апоптоз.

ную линию MCF-7 вызывало гибель ~50% клеток ($IC_{50} 26.7 \pm 0.5$ мкмоль/л), в то время как максимальная исследуемая концентрация хлорида меди(II) с L^1 вызывала гибель ~10% клеток. Таким образом, в отношении обеих клеточных линий бромид меди(II) оказал более активное влияние на жизнеспособность клеток по сравнению с хлоридом меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие соли металлов и растворители без дополнительной очистки.

ИК спектры поглощения комплексов снимали на ИК-Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области $4000-400$ cm^{-1} и Vertex 80 в области $400-100$ cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и в полиэтилене. Спектры диффузного отражения реги-

стрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC Shimadzu при комнатной температуре в области 300–2000 нм. Спектры ЯМР 1H записаны на приборе Bruker AV-400 с рабочей частотой 400.13 МГц.

Статическую магнитную восприимчивость комплексов меди измеряли на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 1.77–300 К и магнитных полей H 0–10 кЭ. Магнитные свойства комплексов железа изучали методом Фарадея в интервале температур 80–420 К при H 0–7.3 кЭ. Для проведения исследований дегидратированных комплексов железа изучаемые образцы помещали в открытые кварцевые ампулы, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки 10^{-2} мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. При проведении исследований комплексов железа, содержащих кристалли-

зационную воду, образцы запаивали в кварцевые ампулы с атмосферным воздухом.

Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли по аддитивной схеме Паскаля. Для определения эффективного магнитного момента ионов меди и железа $\mu_{\text{эфф}}$ и константы Вейсса θ температурные зависимости парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость $\chi_p(T) = \chi(T) - \chi_d$ анализировали с использованием зависимости Кюри–Вейсса (1).

$$\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B(T - \theta)$$

Здесь N_A и k_B – число Авогадро и постоянная Больцмана соответственно ($\mu_{\text{эфф}} = [(3k_B/N_A)\chi_p(T - \theta)]^{1/2}$). Полученные в результате обработки значения константы Вейсса θ позволяли оценить параметры обменных взаимодействий.

Биологическое исследование проводили на клеточных линиях человека HepG2 (гепатоцеллюлярная карцинома) и MCF-7 (аденокарцинома молочной железы). Жизнеспособность клеток оценивали методом двойного окрашивания Hoechst 33342/пропидиййодид (PI) по стандартной методике, описанной ранее [29]. Клетки высевали на 96 луночные планшеты и культивировали в среде IMDM (Sigma-Aldrich, США) с добавлением 10%-ной эмбриональной бычьей сыворотки (HyClone, Германия) в CO_2 инкубаторе при 37°C. Через 24 ч добавляли препараты, растворенные в EtOH, в диапазоне концентраций 1–50 мкмоль/л и инкубировали 48 ч. Клетки окрашивали флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich) и пропидиййодидом (Invitrogen) в течение 30 мин при 37°C. Съемку проводили на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK) в автоматическом режиме по 4 поля на лунку. Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения In Cell Investigator для определения живых (нормальные ядра – голубой неконденсированный хроматин, равномерно распределенный по всему ядру), мертвых (красные, увеличенные ядра с гладкой нормальной структурой или ярко-красные со слегка конденсированным хроматином) и апоптотических (круглые клетки, ярко-синий сильно конденсированный или фрагментированный хроматин) клеток во всей популяции. Результат представлен в виде процентной доли клеток из трех независимых экспериментов \pm стандартное отклонение.

2,6-Бис[1-(фенилимино)этил]пиридин (L¹) синтезировали с выходом 70% при кипячении 2,6-диацетилпиридина с избытком анилина в метаноле в присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты по методике [30]. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 2.40 с (6H, Me), 6.84 д (4H_{Ar}, J 7.9 Гц), 7.11 т (2H_{Ar}, J 7.3 Гц), 7.37 т (4H_{Ar}, J 7.7 Гц), 7.86 т (1H, H⁴_{Py}, J 7.8 Гц), 8.34 д (2H, H^{3,5}_{Py}, J 7.8 Гц).

[Fe(L¹)₂]SO₄·H₂O (1). Навеску 1 ммоль (0.28 г) FeSO₄·7H₂O с добавлением 0.1 г аскорбиновой кислоты растворяли при нагревании в 10 мл воды, 2 ммоль (0.62 г) L¹ – в 10 мл хлористого метилена, растворы нагревали и смешивали. Полученный красный раствор упаривали до начала выпадения осадка. После охлаждения раствора с осадком в кристаллизаторе со льдом красно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями воды и сушили на воздухе. Выход 20%. Найдено, %: С 63.5; Н 5.6; N 9.2. C₄₂H₄₀FeN₆O₅S. Вычислено, %: С 63.3; Н 5.1; N 10.5.

[Fe(L¹)₂](ClO₄)₂ (2). Навески 1 ммоль (0.28 г) FeSO₄·7H₂O и 1 ммоль (0.34 г) Ba(ClO₄)₂ с добавлением 0.1 г аскорбиновой кислоты растворяли отдельно при нагревании в 10 мл воды, затем смешивали полученные растворы. Осадок BaSO₄ отфильтровывали, к полученному раствору Fe(ClO₄)₂ прибавляли раствор 2 ммоль (0.62 г) L¹ в 10 мл хлористого метилена. Образовавшийся красный раствор упаривали до начала выпадения осадка. После охлаждения раствора с осадком в кристаллизаторе со льдом красно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями хлористого метилена и сушили на воздухе. Выход 11%. Найдено, %: С 57.7; Н 4.4; N 9.4. C₄₂H₃₈Cl₂FeN₆O₈. Вычислено, %: С 57.2; Н 4.3; N 9.5.

[Cu(L¹)Cl₂] (3). Навеску 1.5 ммоль (0.27 г) CuCl₂ растворяли при нагревании в 5 мл этанола, а 3 ммоль (0.93 г) соединения L¹ – в 15 мл хлористого метилена, растворы смешивали. К полученному зеленому раствору добавляли 10 мл гексана. При охлаждении раствора выпадал зеленый осадок комплекса, который промывали 2 раза небольшими порциями этанола и сушили на воздухе. Выход 55%. Найдено, %: С 55.9; Н 4.3; N 9.2. C₂₁H₁₉Cl₂CuN₃. Вычислено, %: С 56.3; Н 4.3; N 9.4.

[Cu(L¹)₂]Br₂·2H₂O (4). Навески 0.5 ммоль (0.11 г) CuBr₂ и 1 ммоль (0.31 г) соединения L¹

растворяли при нагревании в 5 мл этанола и 10 мл хлористого метилена соответственно, затем смешивали полученные растворы. Образовавшийся коричневый раствор кипятили для удаления избытка растворителя. После охлаждения раствора в кристаллизаторе со льдом выпадал коричневый осадок, который отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и сушили на воздухе. Выход 48%. Найдено, %: С 56.5; Н 4.5; N 9.6. $C_{42}H_{42}Br_2CuN_6O_2$. Вычислено, %: С 56.9; Н 4.8; N 9.5.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лавренова Людмила Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4451-1630>

Олейник Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2686-3889>

Коротаев Евгений Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7735-0285>

Лавров Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2436-017X>

Гребенкина Мария Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5604-2291>

Клюшова Любовь Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4820-2536>

Олейник Иван Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-6200>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8, № 121031700314-5, № 121011490013-7). Эксперименты по анализу цитотоксичности выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Протеомный анализ» при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-691).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flisak Z., Sun W.-H. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. 4713. doi 10.1021/acscatal.5b00820
2. Gibson V.C., Redshaw C., Solan G.A. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 1745. doi 10.1021/cr068437y
3. Олейник И.И., Олейник И.В., Абдрахманов И.Б., Иванчев С.С., Толстиков Г.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. № 9. С. 1534; Oleinik I.I., Oleinik I.V., Abdrakhmanov I.B., Ivanchev S.S., Tolstikov G.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N. 10. P. 1575. doi 10.1007/s11176-005-0059-7
4. Bouwkamp M.W., Bowman A.C., Lobkovsky E., Chirik P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 13340. doi 10.1021/ja064711u
5. Tondreau A.M., Stieber S.C.E., Milsman C., Lobkovsky E., Weyhermüller T., Semproni S.P., Chirik P.J. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 635. doi 10.1021/ic301675t
6. Obligacion J.V., Chirik P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 19107. doi 10.1021/ja4108148
7. Hojilla Atienza C.C., Tondreau A.M., Weller K.J., Lewis K.M., Cruse R.W., Nye S.A., Boyer J.L., Delis J.G.P., Chirik P.J. // ACS Catal. 2012. Vol. 2. P. 2169. doi 10.1021/cs300584b
8. Margulieux G.W., Turner Z.R., Chirik, P.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 14211. doi 10.1002/anie.201408725
9. Badiel Y. M., Siegler M.A., Goldberg D.P. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 1274. doi 10.1021/ja109923a
10. Rummelt S.M., Zhong H., Korobkov I., Chirik P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 11589. doi 10.1021/jacs.8b07558
11. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds P. Gutlich, H. Goodwin. Berlin: Springer, 2004. P. 233.
12. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2013. 562 p.
13. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // Crystals. 2020. Vol. 10. P. 843. doi 10.3390/cryst10090843
14. Бучаченко А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2393; Buchachenko A.L. // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. N 12. P. 2439. doi 10.1007/s11172-011-0378-2
15. Лавренова Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В., Шелудякова Л.А., Варнек В.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 34; Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotayev E.V., Sheludyakova L.A., Varnek V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 30. doi 10.1134/S0044457X20010109

16. *Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu., Sheludyakova L.A., Varnek V.A., Lavrenova L.G.* // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44. P. 5834. doi 10.1039/d0nj00474
17. *Иванова А.Д., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В., Трубина С.В., Шелудякова Л.А., Петров С.А., Жужин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 11. С. 1497; *Ivanova A.D., Lavrenova L.G., Korotaev E.V., Trubina S.V., Sheludyakova L.A., Petrov S.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 11. P. 1687. doi 10.31857/S0044457X20110070
18. *Restivo R.J., Ferguson G.* // *Dalton Trans.* 1976. P. 518.
19. *Bluhm M. E., Folli C., Döring M.* // *J. Mol. Cat. (A).* 2004. Vol. 212. P. 13. doi 10.1016/j.molcata.2003.11.003
20. *Fan R-Q., Zhu D-S., Mu Y., Guang-Hua Li G.-H., Yang Y-L., Su Q., Feng S.-H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. N 24. P. 2304. doi 10.1002/ejic.200400443
21. *Gong D., Baolin Wang B., Bai C., Bi J., Wang F., Dong W., Zhang X., Jiang L.* // *Polymer.* 2009. Vol. 50. P. 6259. doi 10.1016/j.polymer.2009/10.054
22. *Adnan Abu-Surrah, Khalid A.I., Maher Y.A., Ayman A.I.* // *J. Polym. Res.* 2011. Vol. 18. P. 59. doi 10.1007/s10965-010-9391-7
23. *Edwards D.A., Mahon M.F., Martin W.R., Molloy K.C., Fanwick P.E., Walton R.A.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990. P. 3161.
24. *Guo M.-P., Gui-Quan Guo G.-Q., Guo H.-R., Di-Chang Zhong D.-C.* // *Acta Crystallogr. (E).* 2007. Vol. 63. P. m3025. doi 10.1107/S1600536807056644
25. *Fan R.-Q., Fan R.-J., Lv Z.-W., Lin Yang Y.-L., An F., Gu D.-M.* // *J. Coord. Chem.* 2007. Vol. 60. N 9. P. 919. doi 10.1080/00958970600914267
26. *Trivedi M., Pandey D.S., Xu Q.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. P. 2492. doi 10.1016/j.ica.2006.12.031
27. *Blake A.J., Lavery A.J., Schröder M.* // *Acta Crystallogr. (C).* 1996. С. 52. P. 37. doi 10.1107.S0108270195009851
28. *Лувер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987; *Lever A.B.P.* *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Amsterdam: Elsevier, 1985. 864 p.
29. *Solovieva A.O., Vorotnikov Yu.A., Trifonova K.E., Efremova O.A., Krasilnikova A.A., Brylev K.A., Vorontsova E.V., Avrorov P.A., Shestopalova L.V., Poveshchenko A.F., Mironov Yu.V., Shestopalov M.A.* // *J. Mater. Chem. (B).* 2016. Vol. 4. P. 4839. doi 10.1039/C6TB00723F
30. *Guo J., Wang B., Bi J., Zhang C., Zhang H., Bai C., Hu Y., Zhang X.* // *Polymer.* 2015. Vol. 59. P. 124. doi 10.1016/j.polymer.2015.01.006

Synthesis and Some Properties of Coordination Compounds of Iron(II) and Copper(II) with 2,6-Bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridine

L. G. Lavrenova^{a,*}, A. A. Mishchenko^{a,b}, I. V. Oleynik^c, E. V. Korotaev^a, A. N. Lavrov^a, M. A. Grebenkina^{a,b}, L. A. Sheludyakova^a, L. S. Klyushova^d, and I. I. Oleynik^c

^a *A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b *Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

^c *N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^d *Institute of Molecular Biology and Biophysics, Federal Research Center for Fundamental and Translational Medicine, Novosibirsk, 630117 Russia*

**e-mail: ludm@niic.nsc.ru*

Received August 12, 2021; revised September 1, 2021; accepted September 5, 2021

New coordination compounds of iron(II) and copper(II) with 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridine (L^1) $Fe(L^1)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Fe(L^1)_2(ClO_4)_2$, $Cu(L^1)Cl_2$ and $Cu(L^1)_2Br_2 \cdot 2H_2O$ were prepared. Compounds were identified and investigated using CHN analysis and methods of electronic spectroscopy (diffuse reflectance spectroscopy), IR spectroscopy, XRD, static magnetic susceptibility. A study of the temperature dependence of magnetic susceptibility in the range of 80–420 K for iron compounds and 1.77–300 K for copper compounds has revealed antiferromagnetic exchange interactions between the paramagnetic centers in all complexes. The cytotoxic activity of copper(II) complexes was assessed. It has been shown that the greatest activity in relation to the breast adenocarcinoma cell line (MCF-7) is manifested by the complex $Cu(L^1)_2Br_2$ (IC₅₀ 26.7 μM).

Keywords: complexes, iron(II), copper(II), 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridine, magnetic and cytotoxic activity