

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ N'-(10-ОКСО-10H-ФЕНАНТРЕН-9-ИЛИДЕН)-ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. С. Б. Зайченко<sup>a</sup>, Л. Д. Попов<sup>b</sup>, А. С. Бурлов<sup>a</sup>, В. Г. Власенко<sup>c,\*</sup>, А. А. Колодина<sup>a</sup>, Е. В. Коршунова<sup>a</sup>, Г. С. Бородкин<sup>a</sup>, Е. В. Храмов<sup>d</sup>, О. П. Демидов<sup>e</sup>, И. Н. Щербаков<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>b</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>c</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

<sup>e</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017 Россия

\*e-mail: vgvlasenko@srfedu.ru

Поступило в редакцию 28 марта 2022 г.

После доработки 27 апреля 2022 г.

Принято к печати 28 апреля 2022 г.

Синтезирован N'-(10-оксо-10H-фенантрен-9-илиден)гидразид изоникотиновой кислоты (НЛ) и комплексы  $ML_2$  и  $MHLCI_2$  [ $M = Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)$  и  $Zn(II)$ ] на его основе. Строение и свойства полученных соединений изучены методами ЯМР  $^1H$ , ИК и рентгеновской спектроскопии. Структура гидразида установлена методом рентгеновской дифракции. Проведены квантово-химические расчеты его таутомерных форм и электронных спектров поглощения. В хелатных комплексах  $ML_2$  лиганд координирован к атомам металла в енольной форме, тогда как в комплексах  $MHLCI_2$  – в кетоформе.

**Ключевые слова:** 9,10-фенантренхинон, гидразид изоникотиновой кислоты, комплексы металлов, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская спектроскопия поглощения, теория функционала плотности

**DOI:** 10.31857/S0044460X22060130, **EDN:** CNOWQU

Гидразоны ароматических альдегидов, кетонов, моно- и биядерные комплексы металлов на их основе вызывают постоянный научный интерес [1], обусловленный широким спектром их полезных свойств: биологической и каталитической активностью [2–6], фото- и электролюминесцентными [7–10] и магнитными свойствами [11–13]. Создание гибридных биоактивных молекул, сочетающих в себе два или более различных фармакофорных фрагментов, – одно из основных направлений

в развитии медицинской химии. Лекарственные средства, полученные на основе молекул с различными фармакофорными фрагментами, могут проявлять неоднозначное действие из-за различных механизмов взаимодействия с бактериями и вирусами. Изониазид, или гидразид изоникотиновой кислоты, – одно из наиболее используемых лекарств против туберкулеза, вызываемого, в основном, *Mycobacterium tuberculosis* [14]. Появление новых бактериальных штаммов, устойчивых к

изониазиду, зачастую снижает его эффективность по борьбе с этой болезнью. Для преодоления бактериальной резистентности проводят модификацию изониазида путем включения различных фрагментов в его каркас. Это может увеличить проникновение лекарственного средства в бактериальные клетки *Mycobacterium tuberculosis* и усиливать противотуберкулезные свойства. Кроме того, изониазид и его производные обладают антивирусной [15], противогрибковой [16], противоопухолевой [17] активностью, в связи с чем получение таких гибридных медицинских препаратов позволяет расширить спектр их применения, а также исключить негативное влияние при совместном использовании различных лекарств.

Производные по группе  $\text{NH}_2$  гидразида – гидразоны, бензилидензамещенные, основания Шиффа, гетероциклические соединения, включающие остатки гетероциклов и 3-*R*-2-гидрокси-ацетофенона, – имеют повышенную противотуберкулезную активность [18, 19]. Это стимулирует продолжение синтеза производных по группе  $\text{NH}_2$ . Другое направление по созданию лекарственных препаратов, эффективных против различных штаммов *Mycobacterium tuberculosis*, устойчивых к используемым в настоящее время лекарствам, – это получение и скрининг комплексных соединений металлов с изониазидом. Были получены комплексы  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$ , которые продемонстрировали более высокую противотуберкулезную эффективность по сравнению с изониазидом [20].

Хиноноидные соединения, в частности 9,10-фенантренхинон, входят в состав большого количества клинически одобренных противораковых препаратов [21–23]. Присутствие 1,2-диоксогруппы, встроенной в шестичленный кольцевой каркас, – важный фактор для проявления противораковой активности этого класса соединений [24]. У октаэдрических комплексов рутения(II) с триденатными производными фенантренхинона и тиосемикарбазида была обнаружена высокая антиоксидантная активность, способность улавливать свободные радикалы и высокая цитотоксическая активность против некоторых раковых клеток [25].

Ранее была получена серия комплексов  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  с 3-гидрокси-нафтоилгидразо-

ном 3,4-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона, хелатное строение которых было установлено методами ИК и рентгеновской спектроскопии поглощения, а строение комплекса  $\text{Zn(II)}$  – методом PCA [26]. Нами получено новое соединение на основе изониазида и 9,10-фенантренхинона –  $\text{N}'$ -(10-оксо-10*H*-фенантрен-9-илиден)гидразид изоникотиновой кислоты HL, а также комплексы  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  на его основе, изучено их строение и спектральные характеристики. Объединение в одном составе двух фармакофорных частей, а также комплексообразование с различными металлами может привести к появлению высокой биологической активности.

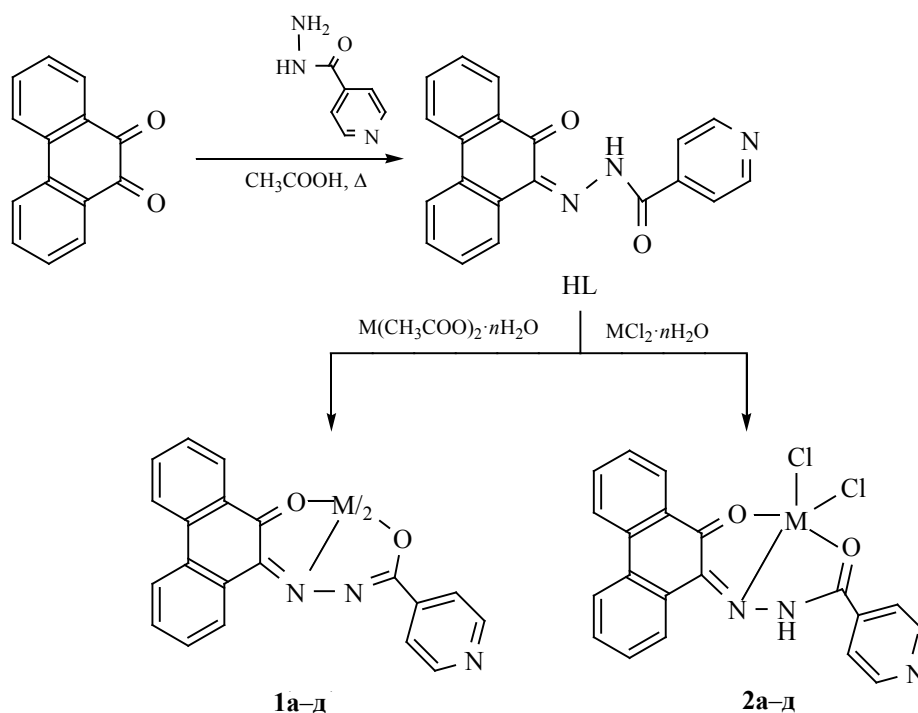
Соединение HL получено конденсацией 9,10-фенантренхинона и гидразида изоникотиновой кислоты в уксусной кислоте (схема 1).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения HL наблюдаются сигналы ароматических протонов при 7.48–8.89 м. д. и синглетный сигнал протонов группы NH при 15.10 м. д. В ИК спектре 9,10-фенантренхинона наблюдаются сильные полосы поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  в области 1671 и 1649  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК спектре гидразида изоникотиновой кислоты наблюдаются сильные полосы поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  в области 1661, 1632  $\text{cm}^{-1}$  и широкая полоса поглощения  $\nu_{\text{NH, NH}_2}$  в области 3003–2862  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК спектре соединения HL, в отличие от исходных соединений, наблюдаются широкая слабоинтенсивная полоса при 3072  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ) и интенсивные полосы поглощения при 1708 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) и 1624  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ).

Соединение HL может иметь несколько таутомерных форм. Для определения наиболее устойчивой формы проведено квантово-химическое моделирование пространственной и электронной структуры его вероятных таутомеров. Графические изображения молекул и величины относительной энергии оптимизированных таутомерных форм в газовой фазе и в этаноле представлены на рис. 1.

По результатам квантово-химического моделирования, в газовой фазе и в этаноле наиболее устойчива форма **A**, в которой атомы водорода локализованы на гидразоновом фрагменте. Форма **B** дестабилизирована относительно формы **A** на 9.28 (газ) и 15.58 ккал/моль (этанол), соответственно. Формы **B** и **Г** с водородной связью меж-

Схема 1.



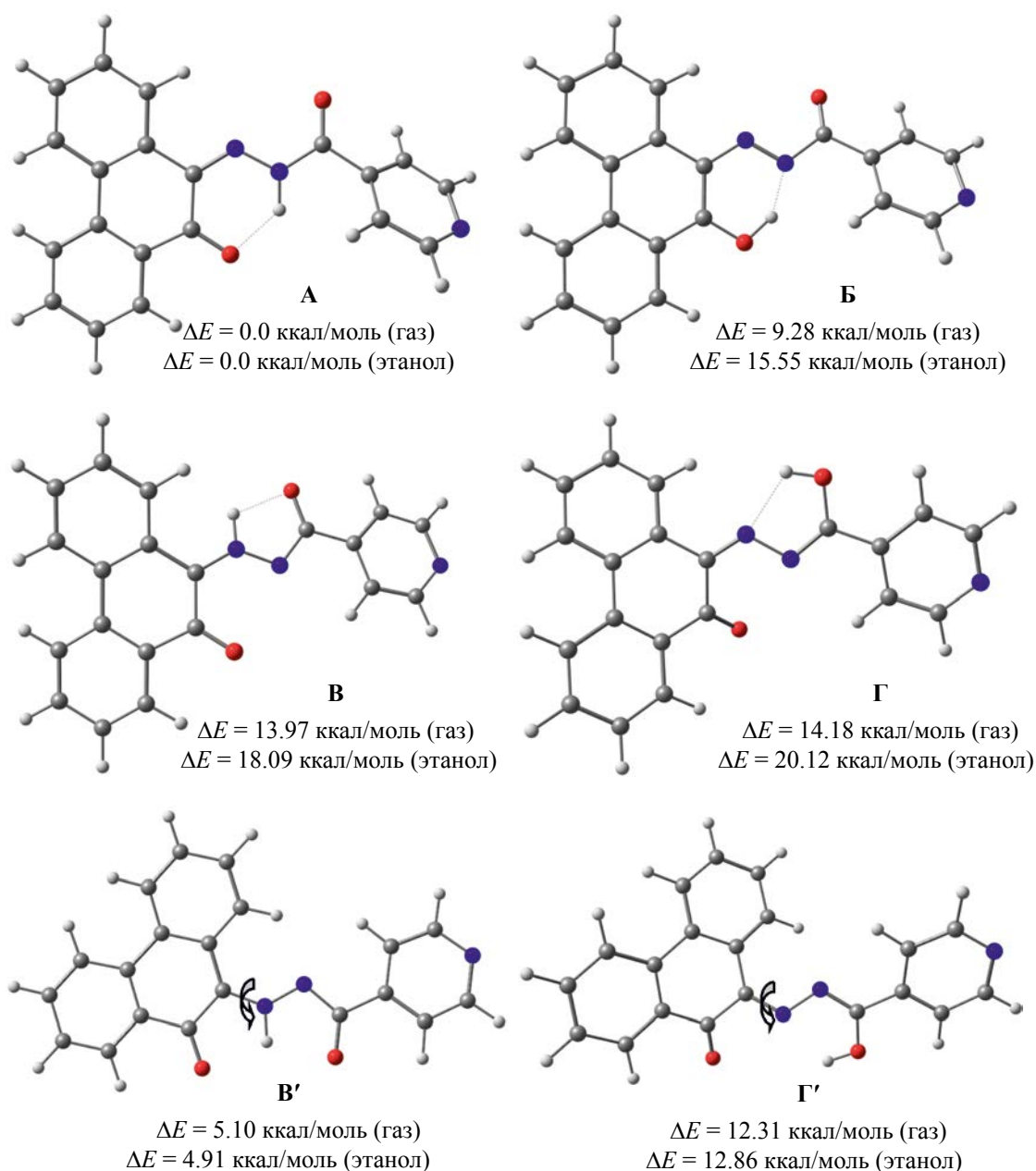
M = Cu (а), Ni (б), Co (в), Fe (г), Zn (д).

ду амидным карбонилем и группой NH дестабилизированы по сравнению с формой **A** на 13.97, 18.09 ккал/моль (газ) и 14.18, 20.12 ккал/моль (этанол) соответственно. В таутомерах **A** и **B** при образовании внутримолекулярных водородных связей замыкаются шестичленные циклы, а в таутомерах **B** и **Г** – пятичленные. Таутомеры **B'** и **Г'**, образующиеся при вращении фрагмента изониазида на  $180^\circ$  вокруг связи N–C<sub>phen</sub>, существенно стабилизированы по сравнению с таутомерами **B** и **Г**, и даже **B**, как в газовой фазе, так и в этаноле. По сравнению с преобладающей формой **A** таутомер **B'** дестабилизирован на 5 ккал/моль. Существование соединения HL в виде *син*-изомера **A** обусловлено, по-видимому, стабильностью шестичленной структуры, образованной за счет внутримолекулярного взаимодействия атома водорода амидной группы NH (рис. 2).

Для выяснения наиболее устойчивых таутомерных форм анионов и катионов соединения HL проведен квантово-химический расчет энергии воз-

можных изомеров в водных растворах этанола при различных значениях pH. В кислой среде наиболее устойчива катионная форма (**A1**), образующаяся при протонировании пиридинового кольца молекулы HL, тогда как протонирование фрагмента гидразона приводит к дестабилизации таутомера (**A2**) на 14.11 ккал/моль. В щелочной среде наиболее устойчива анионная форма (**A3**), образующаяся при депротонировании гидразонного фрагмента молекулы HL (рис. 3). Таутомерные формы, образующиеся с отрывом протона от фенантренового (Phen) (**A4**) и пиридинового (Pyr) фрагментов (**A5**), дестабилизированы относительно таутомера **A3** на 45.51 ккал/моль и 47.31 ккал/моль соответственно.

Подтверждение выводов о строении соединения HL получено из данных рентгеновской дифракции. Пригодный для рентгеноструктурного анализа образец был получен медленной кристаллизацией из уксусной кислоты. Соединение HL кристаллизуется с двумя молекулами растворителя в centrosymmetric пространствен-

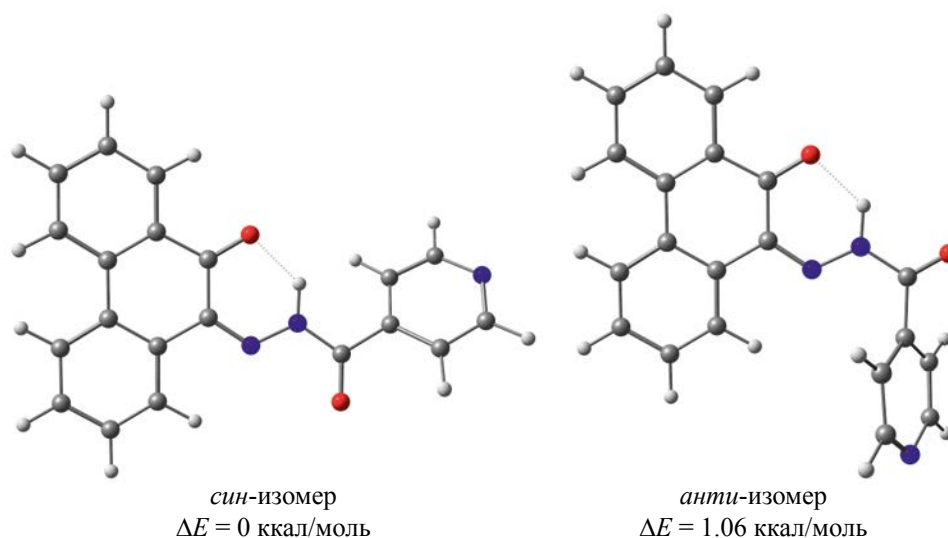


**Рис. 1.** Пространственное изображение и величины относительных энергий  $\Delta E$  таутомерных форм соединения НЛ в газовой фазе и в этаноле.

ной группе моноклинной сингонии  $P2_1/n$  (рис. 4). Кристаллографические данные, а также величины избранных длин связей и валентных углов приведены в табл. 1.

В кристаллическом состоянии молекула НЛ планарна. Фенантреновый фрагмент лежит прак-

тически в одной плоскости с изоникотиновым остатком (межплоскостной угол между пиридиновым и центральным карбоциклическим ядром фенантренового фрагмента  $8.496^\circ$ ). Это свидетельствует о существенном сопряжении ароматических систем и о дополнительной стабилизации



**Рис. 2.** Пространственное изображение и величины относительных энергий  $\Delta E$  син- и анти-изомеров таутомера А соединения НЛ в этаноле.

молекулы внутримолекулярной водородной связью ( $C^7-O^1 \cdots H^2-N^2$  1.777 Å).

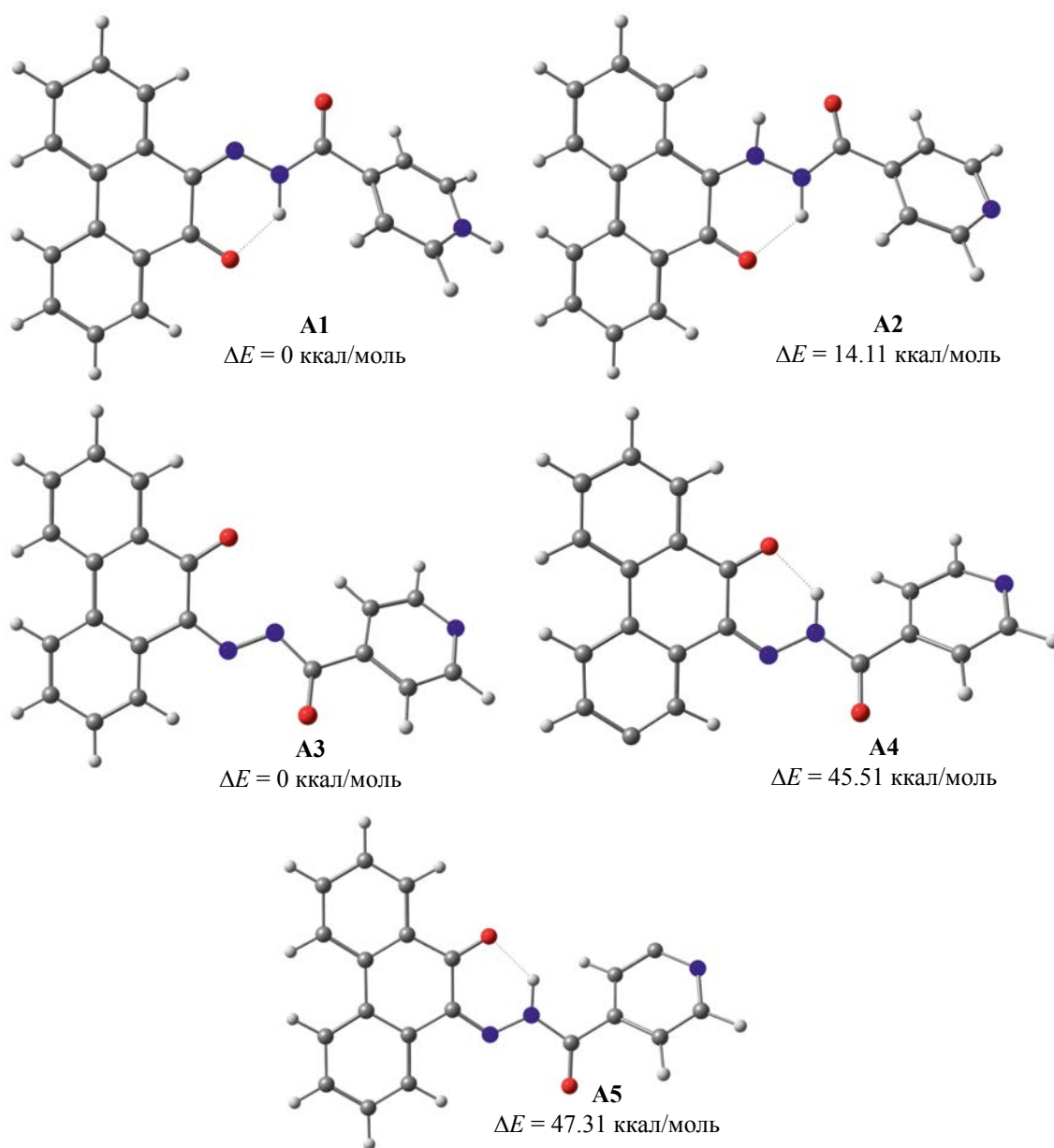
Длины связей  $C^7-O^1$  (1.240 Å) и  $C^{15}-O^2$  (1.212 Å) подтверждают их двоезвязанность. Длина связи  $C^{15}-N^2$  (1.374 Å) больше длины связи  $N^3-C^6$  (1.304 Å), что свидетельствует о двойном характере последней. Упаковка молекул в кристаллической решетке происходит за счет межмолекулярного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между плоскостями, образованными атомами  $C^5C^6C^7C^8C^{13}C^{14}$  и  $C^8C^9C^{10}C^{11}C^{12}C^{13}$  (расстояние между центрами 3.828 Å, сдвиг 1.811 Å), а также плоскостью  $C^1C^2C^3C^4C^5C^{14}$  с минимальным расстоянием между центрами 3.805 Å и сдвигом относительно их центров 1.909 Å (рис. 5а). Об-

разующиеся продольные каналы, в свою очередь, разделены включениями молекул уксусной кислоты (рис. 5б).

Для определения кислотно-основных свойств соединения НЛ были зарегистрированы его электронные спектры поглощения (ЭСП) в водных растворах этанола при различных значениях рН (рис. 6–8). Для выяснения влияния полярности среды электронные спектры соединения НЛ регистрировали в различных растворителях: ДМСО ( $\epsilon$  36.64), этаноле ( $\epsilon$  24.55), хлороформе ( $\epsilon$  4.9), бензоле ( $\epsilon$  2.247). С уменьшением полярности растворителей происходит последовательное гипсохромное смещение (460.98→459.74→455.73→450.80 нм)

**Таблица 1.** Избранные длины связей и углы в молекуле соединения НЛ

Связи	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
$O^1=C^7$	1.2396(12)	$O^1C^7C^6$	121.50(9)
$O^2=C^{15}$	1.2120(13)	$N^3C^6C^7$	124.24(9)
$C^{15}-C^{16}$	1.5072(13)	$C^6N^3N^2$	117.79(8)
$N^3-N^2$	1.3532(12)	$N^3N^2H^2$	116.4(10)
$N^3-C^6$	1.3036(14)	$C^{15}N^2H^2$	124.1(10)
$N^2-H^2$	0.917(17)	$N^3N^2C^{15}$	119.50(9)
$N^2-C^{15}$	1.3743(14)	$O^2C^{15}N^2$	124.19(9)
$C^6-C^7$	1.4932(13)	$N^2C^{15}C^{16}$	113.68(9)



**Рис. 3.** Пространственное изображение и величины относительных энергий  $\Delta E$  таутомерных катионных (A1, A2) и анионных форм (A3–A5) соединения HL.

длинноволновой полосы спектров, соответствующей электронным переходам ВЗМО→НСМО. Такое смещение характерно для ЭСП соединений в присутствии полярных молекул растворителя, для которых электронный переход ВЗМО→НСМО имеет  $\pi \rightarrow \pi^*$ -характер.

Расчет TD-DFT ЭСП соединения HL в этаноле при различных значениях pH проводили для оптимизированных таутомеров А, А1 и А3. На

рис. 6а–8а приведены экспериментальные электронные спектры, линиями показаны вертикальные энергии электронного возбуждения, ординаты которых пропорциональны их силам осцилляторов. На рис. 6б–8б показаны энергетические диаграммы уровней и вид изоэлектронных поверхностей основных граничных молекулярных орбиталей, участвующих в электронных переходах. Основные параметры рассчитанных элек-

тронных возбуждений, их характер и отнесение к экспериментальным полосам в электронных спектрах соединения НЛ в этаноле при различных значениях рН при комнатной температуре приведены в табл. 2.

Экспериментальный ЭСП соединения НЛ имеет ряд полос от А до F, которые соответствуют, согласно расчетам, внутрилигандным электронным переносам заряда, имеющим  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  характер. Если проследить изменение состава граничных МО при возбуждении, то можно дать более подробный анализ электронных переносов заряда между фрагментами молекул **A**, **A1**, **A3** (табл. 2). Самое длинноволновое возбуждение соответствует электронным переходам ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО. Длинноволновая широкая полоса А в ЭСП в нейтральной среде (**A**, рН 7), соответствующая этому переходу,  $\lambda_{\text{выч}}$  456.0 нм, формируется за счет переноса заряда с фенантренового фрагмента на гидразонную часть и на атомы кислорода.

Рассчитанные длины волн, соответствующие электронному переходу ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО в кислой (**A1**, рН 2) и щелочной среде (**A3**, рН 12) претерпевают значительный батохромный сдвиг по сравнению с ЭСП в нейтральной среде до 510.5 и 672.8 нм соответственно. Кроме того, для этих переходов изменяется направление переноса заряда с фенантрена на пиридиновый фрагмент в кислой среде и с гидразонного фрагмента на пиридин в щелочной среде. Наиболее близкие к экспериментальным значениям (445.0 и 455.0 нм) полосы поглощения А в этих спектрах соответствуют электронным переходам ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО,  $\lambda_{\text{выч}}$  445.9 и 446.2 нм, и имеют характер  $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi^*_{\text{Pyr,O}}$  (рН 2)

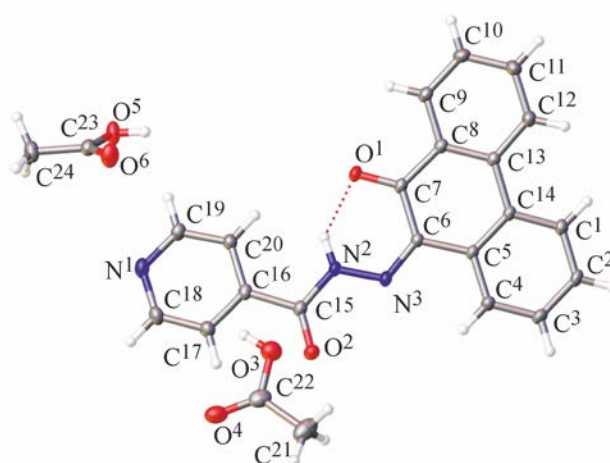


Рис. 4. Общий вид молекулы лиганда НЛ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью (CCDC 2151230).

с локализацией электронной плотности на атомах кислорода и  $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi^*_{\text{Pyr}}$  (рН 12).

Полосы В в ЭСП соединения НЛ также имеют различное происхождение в зависимости от рН раствора. В нейтральной среде полоса при 382.5 нм определяется электронным переходом ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО,  $\lambda_{\text{выч}}$  402.9 нм, имеющим характер  $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi^*_{\text{Hyd}}$ ;  $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi^*_{\text{Pyr,O}}$ . В ЭСП в кислой среде эта полоса при  $\lambda_{\text{выч}}$  358.7 нм соответствует электронному переходу ВЗМО-3  $\rightarrow$  НСМО ( $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi^*_{\text{Pyr}}$ ). Направление переноса заряда следует из вида граничных орбиталей, участвующих в данном переходе. В ВЗМО-3 электронная плотность почти полностью локализована на фенантреновом фрагменте, тогда как в НСМО – преимуще-

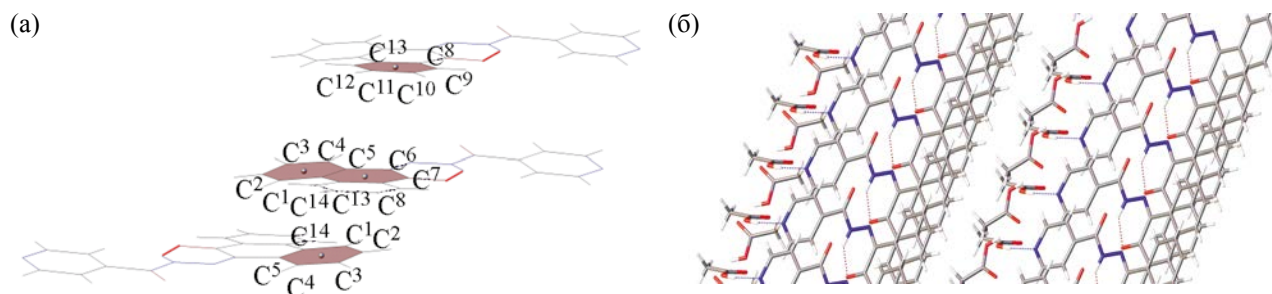


Рис. 5. Упаковка молекул НЛ в кристалле: (а) – диаграмма, показывающая  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие плоскостей фенантренового фрагмента, участвующих в формировании молекулярной упаковки НЛ (кристаллизационная уксусная кислота не показана); (б) – фрагмент кристаллической упаковки соединения НЛ.



Таблица 2. Электронные спектры поглощения соединения НЛ при различных рН

рН	$\lambda_{\text{эксп}}$ , нм	$\lambda_{\text{выч}}$ , нм	Электронные переходы (вклад, %)	$f$	Характер
6	443.0 (A)	456.0	ВЗМО→НСМО (87%)	0.09	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Hyd,O}}^*$
	382.5 (B)	402.9	ВЗМО-1→НСМО (86%)	0.31	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Hyd}}^*$ ; $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr,O}}^*$
	305.5 (D)	330.0	ВЗМО-3→НСМО (91%)	0.15	$\pi_{\text{Pyr}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$ ; $\pi_{\text{Pyr}} \rightarrow \pi_{\text{Hyd}}^*$
	295.0 (D')	298.5	ВЗМО→НСМО+1 (94%)	0.16	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
		276.8	ВЗМО-1→НСМО+1 (51%)	0.14	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
			ВЗМО→НСМО+2 (27%)		$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$
	269.0 (E)	273.8	ВЗМО-1→НСМО+1 (38%)	0.10	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
			ВЗМО→НСМО+2 (29%)		$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$
		258.0	ВЗМО→НСМО+3 (35%)	0.20	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
			ВЗМО-1→НСМО+2 (29%)		$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$
2		242.6	ВЗМО-1→НСМО+2 (49%)	0.37	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$
	233.5 (F)		ВЗМО→НСМО+3 (30%)		$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
		233.5	ВЗМО-3→НСМО+1 (57%)	0.12	$\pi_{\text{Pyr}} \rightarrow \pi_{\text{Phen,Hyd}}^*$
			ВЗМО-1→НСМО+3 (16%)		$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
		510.5	ВЗМО→НСМО (95%)	0.09	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr,O}}^*$
	445.0 (A)	445.9	ВЗМО-1→НСМО (71%)	0.19	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr,O}}^*$
	363.5 (B)	358.7	ВЗМО-3→НСМО (81%)	0.13	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	302.0 (D)	304.4	ВЗМО-3→НСМО+1 (79%)	0.12	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	263.5 (E)	259.1	ВЗМО→НСМО+4 (32%)	0.49	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$ ; $\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Hyd}}^*$
			ВЗМО→НСМО+3 (28%)		$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
12		236.0 (F)	ВЗМО-1→НСМО+3 (54%)	0.30	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Phen}}^*$
			ВЗМО-1→НСМО+4 (77%)	0.23	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
		672.8	ВЗМО→НСМО (71%)	0.03	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	455.0 (A)	446.2	ВЗМО-1→НСМО (71%)	0.51	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	390.0 (B)	387.6	ВЗМО→НСМО+1 (40%)	0.05	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
			ВЗМО-3→НСМО (30%)		$n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{Phen,Hyd}}^*$
		283.3	ВЗМО-1→НСМО+3 (65%)	0.22	$\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$ ; $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	253.5 (E)	253.2	ВЗМО-2→НСМО+2 (67%)	0.51	$\pi_{\text{Phen}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$
	247.5 (E')	248.5	ВЗМО-9→НСМО (93%)	0.08	$\pi_{\text{Pyr}} \rightarrow \pi_{\text{Phen,Hyd}}^*$

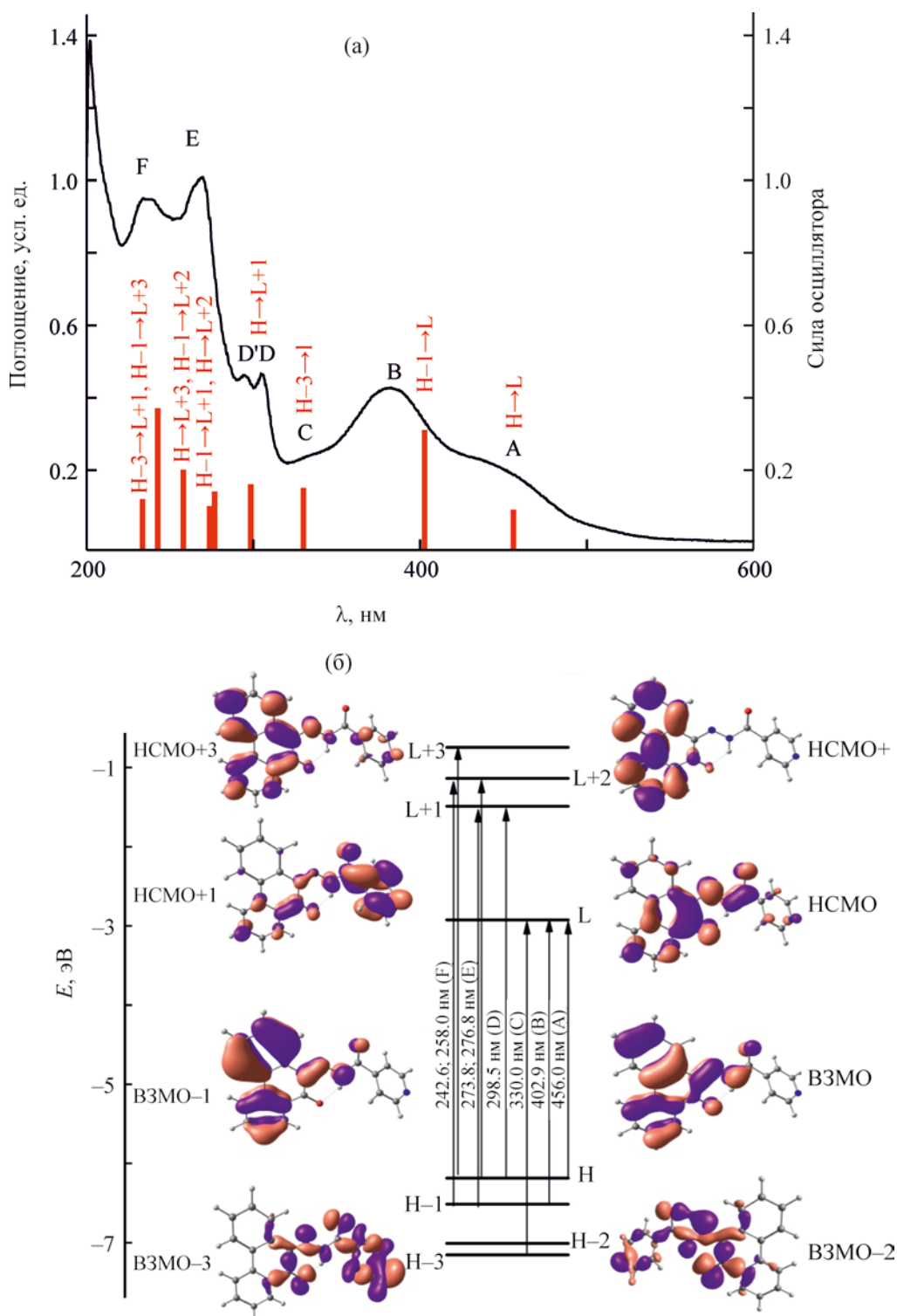
ственно на пиридиновом фрагменте молекулы. В ЭСП в щелочной среде полоса В,  $\lambda_{\text{выч}}$  387.6 нм, обусловлена двумя электронными переходами с приблизительно равными вкладами ВЗМО→НСМО+1 и ВЗМО-3→НСМО ( $\pi_{\text{Hyd}} \rightarrow \pi_{\text{Pyr}}^*$  и  $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{Phen,Hyd}}^*$  соответственно). В МО ВЗМО-3 более половины электронной плотности локализовано на атомах кислорода, которая перераспределяется в результате переноса заряда на фенантроновый и гидразонный фрагменты.

Анализируя данные табл. 2, вид и состав МО (рис. 6б–8б) можно охарактеризовать происхождение полос поглощения С–F в спектрах молекул А, А1 и А3, которые также связаны с электронны-

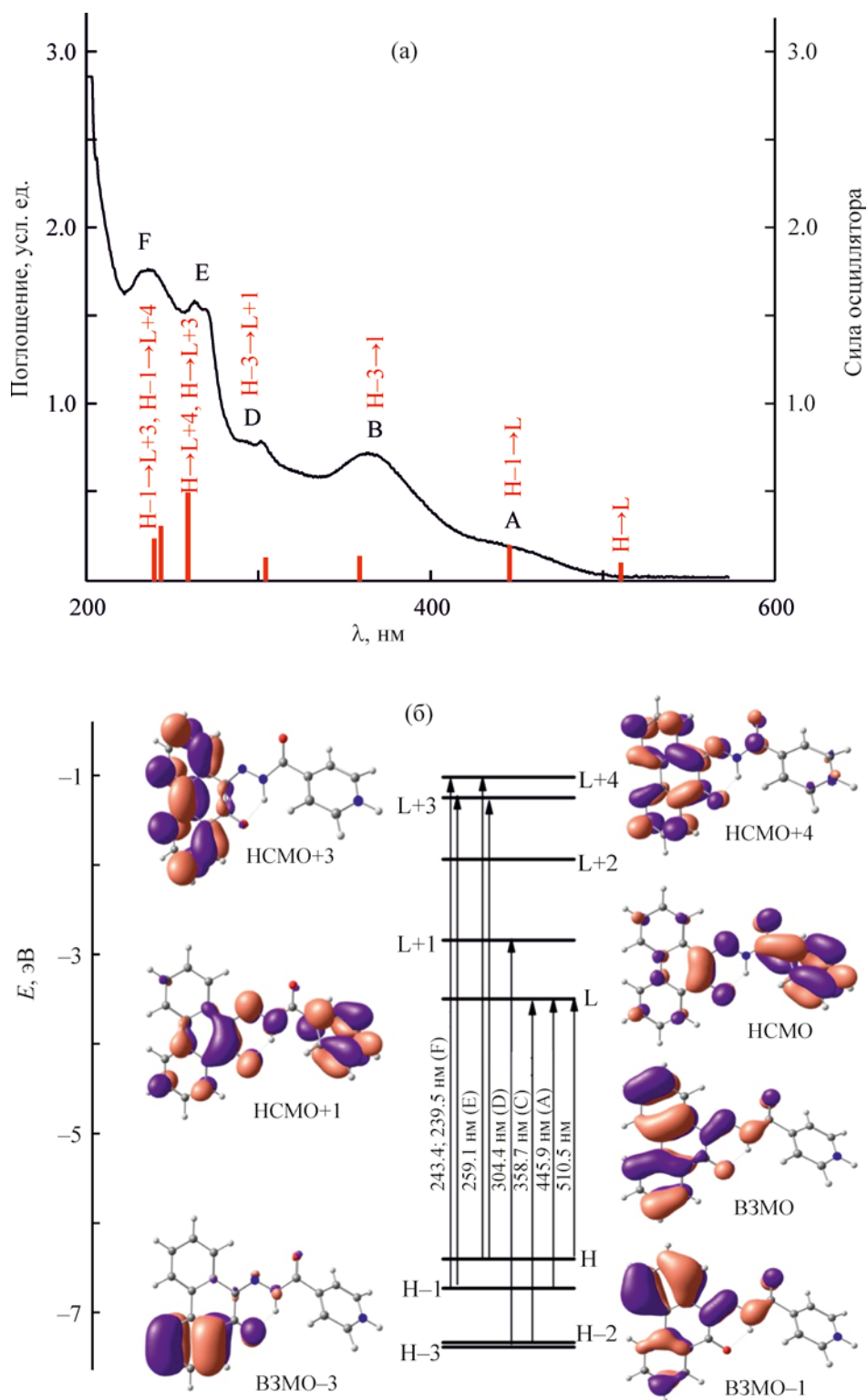
ми переносами заряда ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) между различными фрагментами молекулы.

Комплексные соединения металлов Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) и Zn(II) **1a–d** и **2a–d** получали при взаимодействии соединения НЛ с ацетатами и хлоридами металлов в смеси ДМФА–этанол, 1:5 (схема 1). По данным элементного анализа, комплексы **1a–d**, полученные из ацетатов металлов, имеют состав  $ML_2$ . В ИК спектрах этих комплексов исчезают полосы поглощения  $\nu_{\text{NH}}$  и  $\nu_{\text{C=O}}$  и проявляются полосы поглощения  $\nu_{\text{C=N}}$  в области 1609, 1618  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса цинка **1d** по сравнению со спектром соединения НЛ исчезает сигнал протона группы NH при 15.10 м. д. Та-

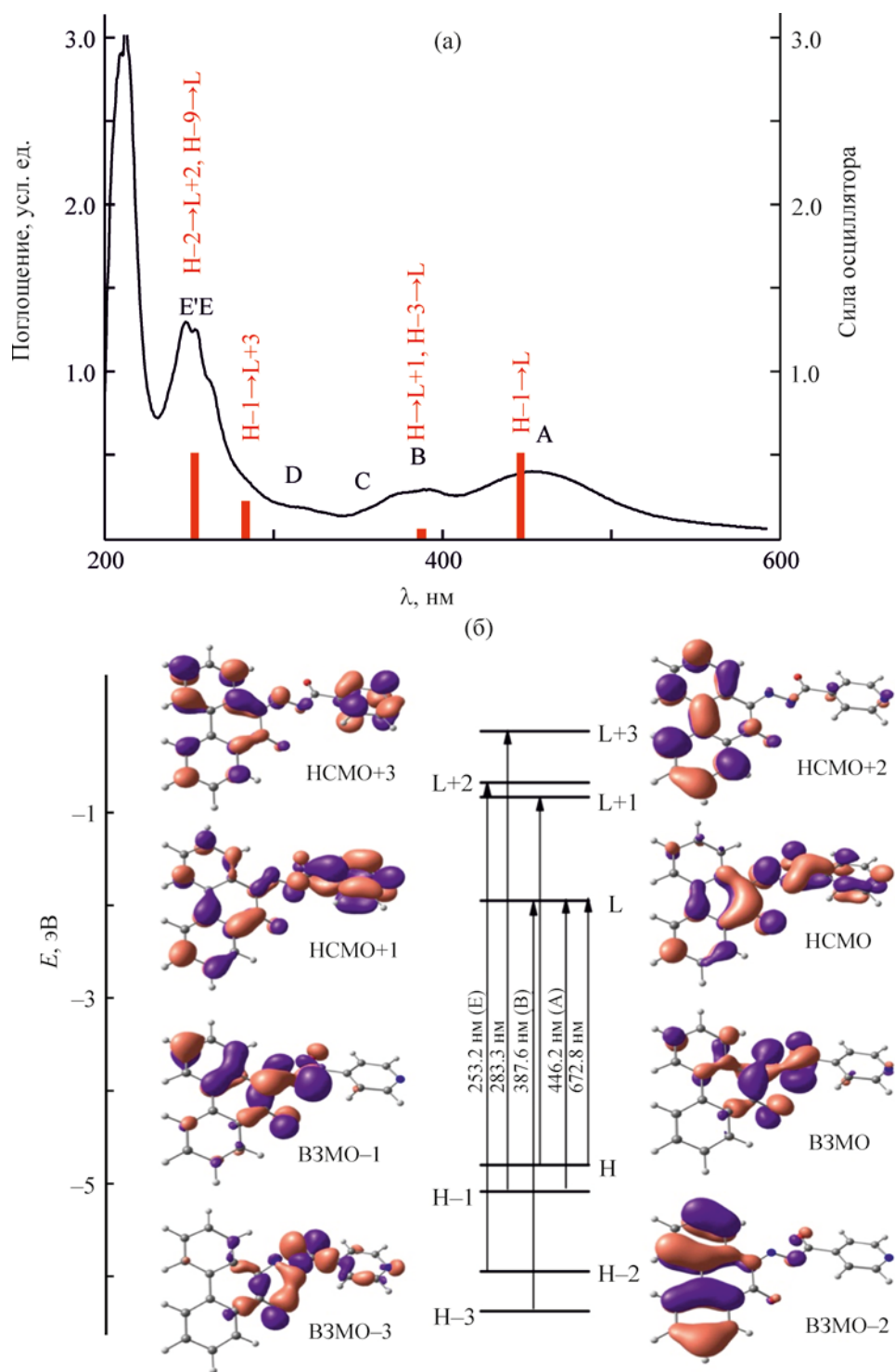




**Рис. 6.** Экспериментальные ЭСП ( $0.5 \times 10^{-1}$  моль/л, сплошная черная линия) и силы осцилляторов (красные вертикальные линии), рассчитанные методом TD-DFT при B3LYP/6-31G(d,p) для раствора соединения НЛ в этаноле при pH 6 (а) и диаграмма энергетических уровней, вид граничных молекулярных орбиталей и основных орбитальных электронных переходов (б).



**Рис. 7.** Экспериментальные ЭСП ( $0.5 \times 10^{-1}$  моль/л, сплошная черная линия) и силы осцилляторов (красные вертикальные линии), рассчитанные методом TD-DFT при B3LYP/6-31G(d,p) для раствора соединения HL в этаноле при pH 2 (а) и диаграмма энергетических уровней, вид граничных молекулярных орбиталей и основных орбитальных электронных переходов (б).



**Рис. 8.** Экспериментальные ЭСП ( $0.5 \times 10^{-1}$  моль/л, сплошная черная линия) и силы осцилляторов (красные вертикальные линии), рассчитанные методом TD-DFT при B3LYP/6-31G(d,p) для раствора соединения HL в этаноле при pH 12 (а) и диаграмма энергетических уровней, вид граничных молекулярных орбиталей и основных орбитальных электронных переходов (б).

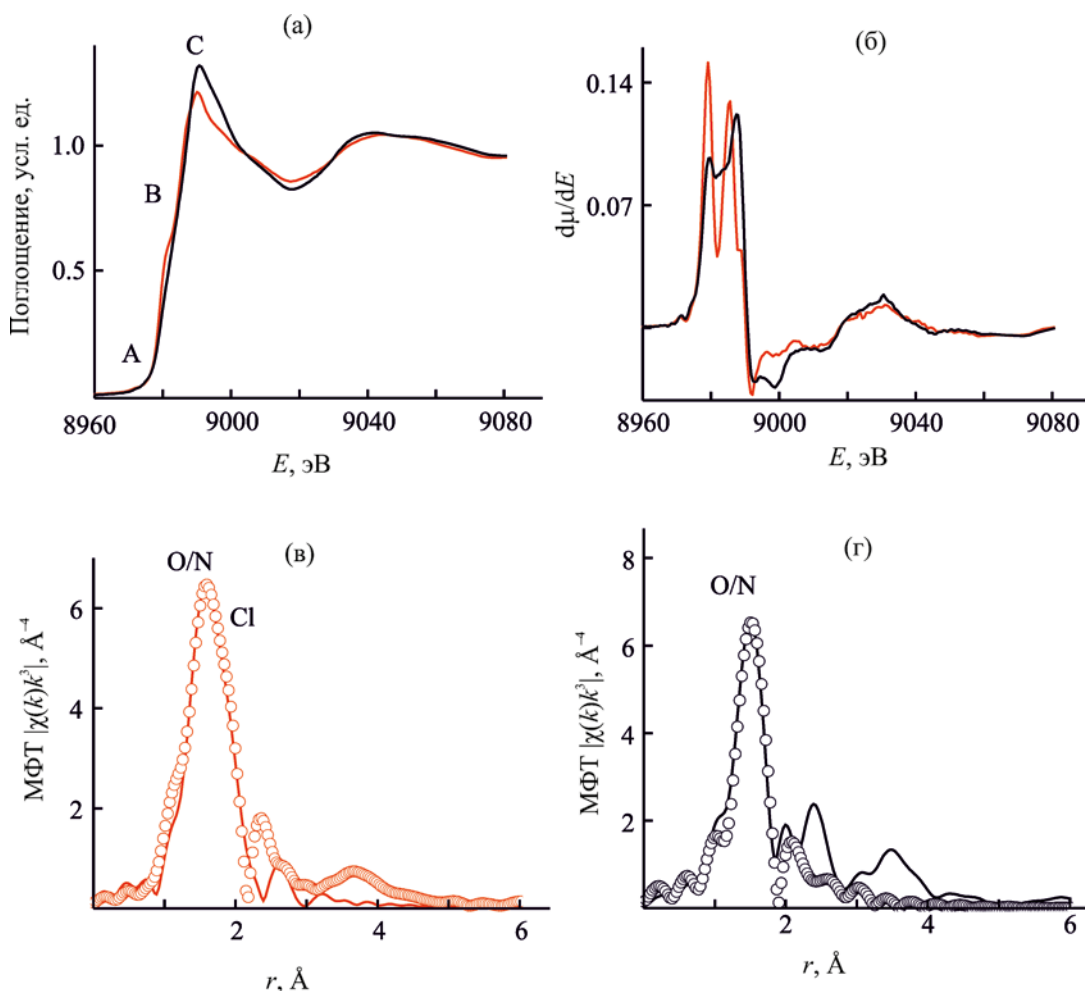


Рис. 9. Нормированные XANES (а), первые производные  $d\mu/dE$  (б), МФТ EXAFS (в, г) CuK-краев поглощения комплексов **1a** (черные линии) и **2a** (красные линии), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.

кие спектральные изменения в комплексах **1a–д** свидетельствуют об образовании хелатных структур, в которых лиганд HL находится в енольной форме (схема 1), и имеют строение, аналогичное полученным ранее комплексам металлов [26].

В комплексах **2a–д** с хлоридами металлов обнаружены ионы хлора. По данным элементного анализа, комплексы имеют состав  $\text{CuHLC}_2$  (**2a**),  $\text{NiHLC}_2$  (**2б**),  $\text{CoHLC}_2$  (**2в**),  $\text{FeHLC}_2$  (**2г**),  $\text{ZnHLC}_2$  (**2д**). В ИК спектрах комплексов **2a–д** наблюдаются слабоинтенсивные полосы поглощения  $\nu_{\text{NH}}$  при  $3434\text{--}3070\text{ см}^{-1}$  и интенсивные полосы поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  в области  $1708\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса цинка **2д** по сравнению со спектром комплекса **1д** наблюдается сигнал протона группы NH при 15.29 м. д. в виде уширенного синглета.

Это свидетельствует о реализации структур с гидразонной формой лиганда HL.

Локальное атомное строение ближайшего атомного окружения ионов металлов в комплексах **1a–д** и **2a–д** установлено по данным рентгеновской спектроскопии из анализа XANES и EXAFS рентгеновских K-краев поглощения. На рис. 9–13 показаны нормированные XANES, первые производные K-краев поглощения  $d\mu/dE$  и соответствующие модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS для всех соединений.

Анализ XANES дает возможность получить информацию о формальном валентном состоянии поглощающего атома, о симметрии его окружения и о составе ближайших координационных сфер [27, 28]. Из рассмотрения XANES и их первых

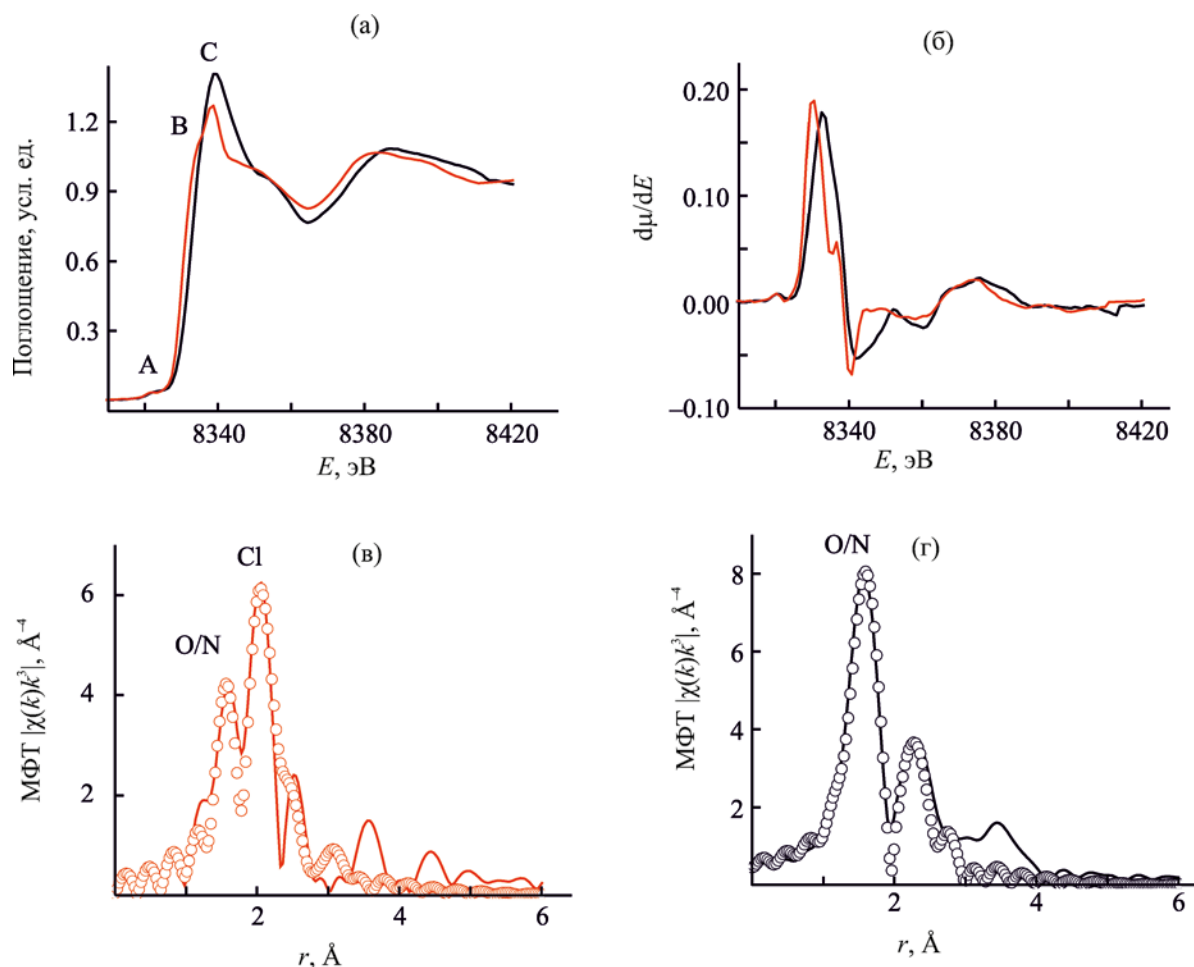


Рис. 10. Нормированные XANES (а), первые производные  $d\mu/dE$  (б), МФТ EXAFS (в, г) Ni  $K$ -краев поглощения комплексов **1б** (черные линии) и **2б** (красные линии), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.

производных  $d\mu/dE$  Cu, Ni и Fe  $K$ -краев комплексов **1а, б, г** и **2а, б, г** (рис. 9–11) хорошо видны различия спектров комплексов, полученных из хлоридов или ацетатов металлов. Прежде всего, это изменение интенсивности основного максимума поглощения белой линии С, обусловленное различной ковалентностью связей поглощающего атома с ближайшим окружением при координации различных лигандов.

В спектрах XANES комплексов Cu(II), Ni(II) и Fe(II), полученных из ацетатов металлов, белая линия имеет узкий интенсивный пик, тогда как в спектрах комплексов этих металлов, полученных из хлоридов, интенсивность белой линии С значительно уменьшается. В последнем случае происходит смещение Cu, Ni и Fe  $K$ -краев в сторону мень-

ших энергий на 1–2 эВ. Эти признаки указывают на то, что в комплексах Cu(II), Ni(II) и Fe(II), полученных из хлоридов, ионы металлов имеют связи с атомами хлора. Рассмотрение первых производных Cu, Ni и Fe  $K$ -краев и предкраевых пиков в спектрах этих соединений показывает, что симметрия окружения ионов металлов также изменяется в зависимости от способа синтеза соединений. Предкраевые пики А обусловлены электронными переходами  $1s \rightarrow 3d$  (для металлов первой переходной серии), имеющими квадрупольный характер и запрещенными правилами отбора для дипольных переходов, и в связи с этим имеют очень малую интенсивность. При низкосимметричном окружении поглощающего иона металла (с отсутствием центра инверсии) происходит  $p-d$  смешивание атомных состояний металла, и электронные пе-

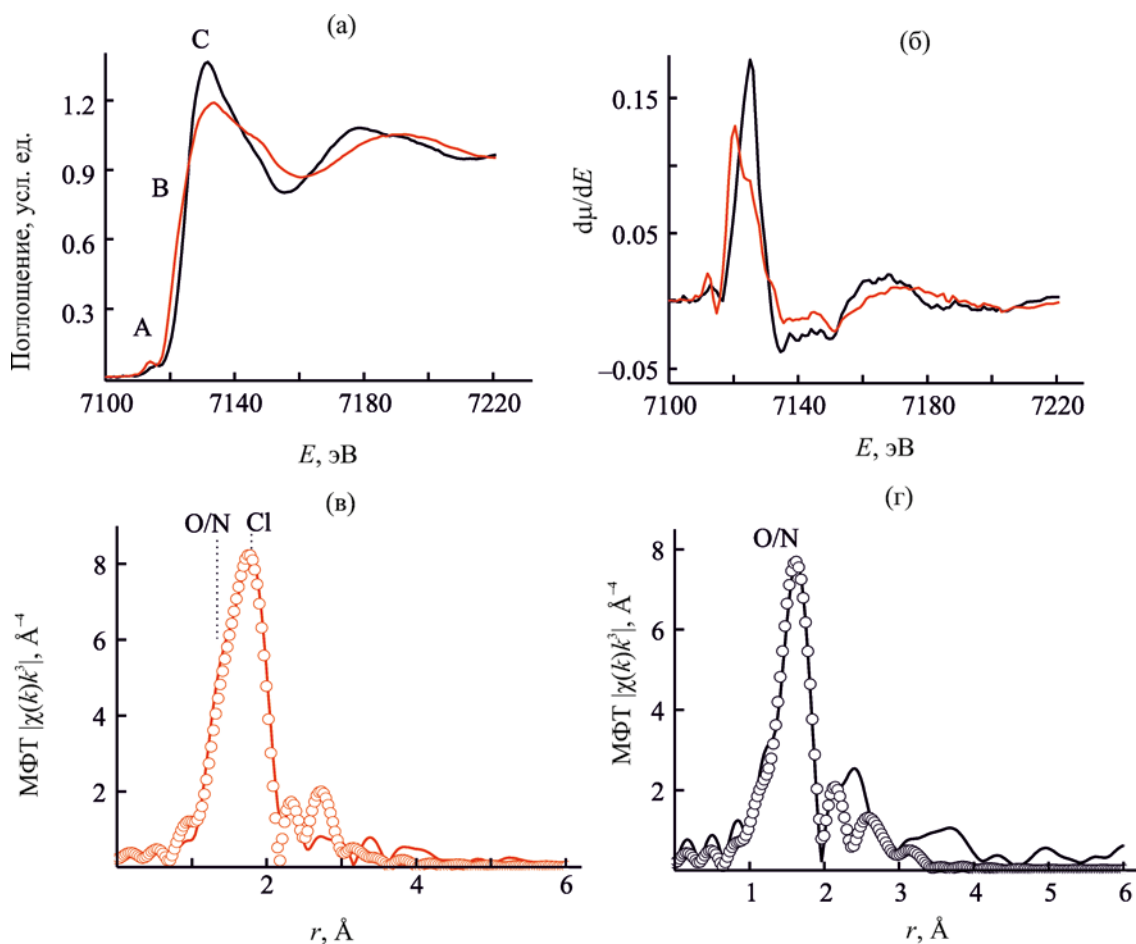
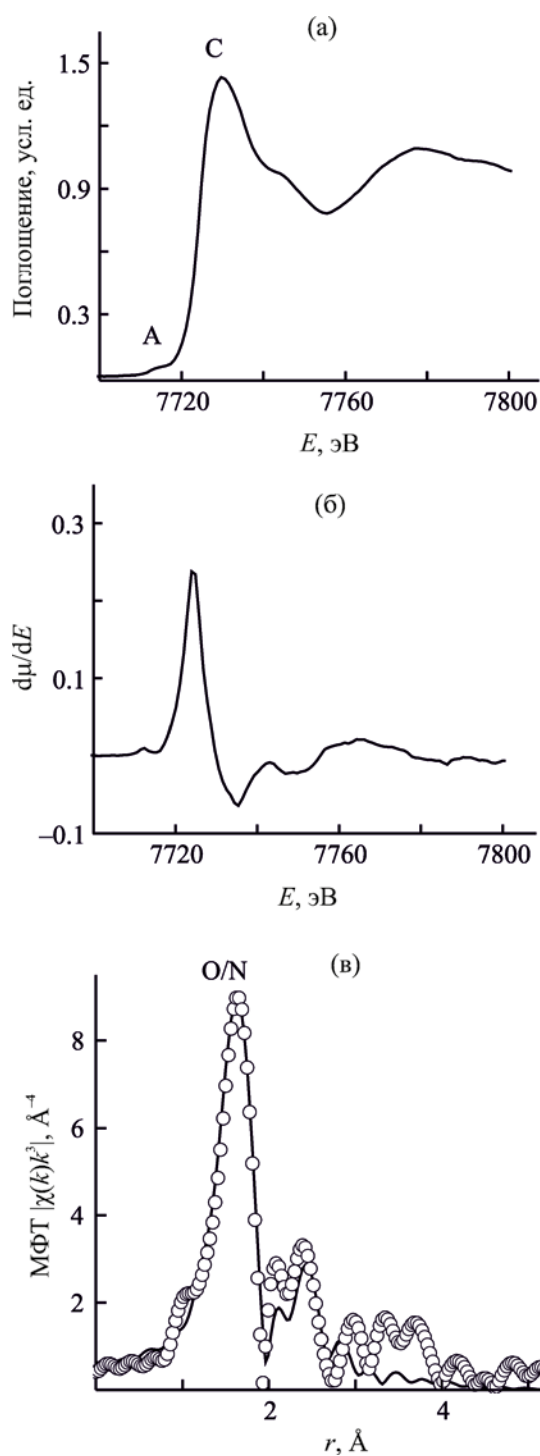


Рис. 11. Нормированные XANES (а), первые производные  $d\mu/dE$  (б), МФТ EXAFS (в, г) Fe K-краев поглощения комплексов **1г** (черные линии) и **2г** (красные линии), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.

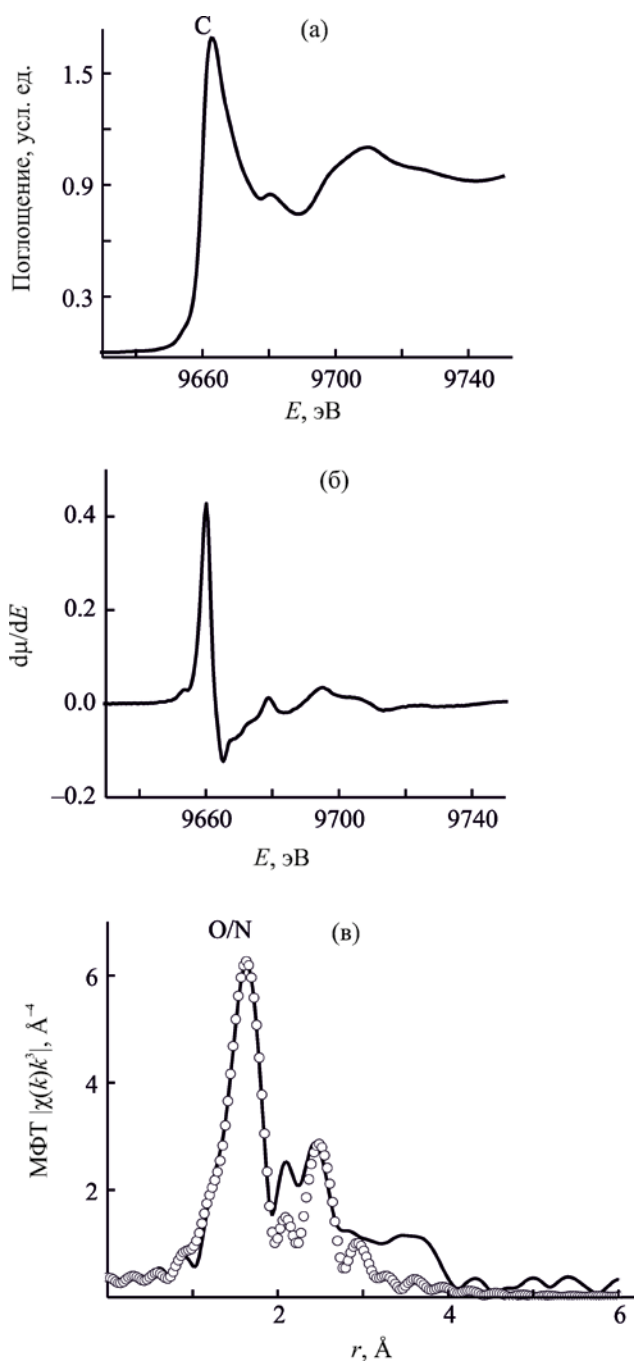
реходы имеют частично дипольный характер, в связи с чем интенсивность предкраевого пика увеличивается. Такое увеличение интенсивности предкраевого пика А хорошо видно на рис. 11а, для комплекса Fe(II) (**2г**), полученного из хлорида железа, по сравнению с интенсивностью предкраевого пика образца, полученного из ацетата железа (**1г**). Кроме того, первая производная Fe K-края комплекса **1г** (рис. 11б) имеет узкий одиночный максимум, указывающий на слабое расщепление вакантных  $p$  состояний металла, тогда как первая производная Fe K-края комплекса **2г** претерпевает расщепление, и появляется дополнительное плечо В в спектре XANES этого соединения. На основании таких признаков можно предположить, что комплекс Fe(II) **1г** имеет октаэдрическое окружение из атомов кислорода/азота, тогда как в ком-

плексе **2г** ион железа координирован как с атомами кислорода/азота, так и с хлором. Аналогичная картина наблюдается для XANES комплексов Ni(II) **1б** и **2б** (рис. 10а), однако первая производная Ni K-края комплекса **1б** также заметно расщепляется (рис. 10б), указывая на искаженное октаэдрическое окружение металла в этом комплексе.

Спектры XANES комплексов меди **1а** и **2а** характеризуются наличием плеча В и очень малой интенсивностью предкраевых пиков А в обоих спектрах (рис. 9а), а их первые производные имеют значительные расщепления (рис. 9б). Такие особенности XANES характерны для плоскокватратных комплексов меди [29, 30], в которых плечо В обусловлено проявлением  $4p_z^*$  орбитали ( $z$  перпендикулярно плоскости координирующих



**Рис. 12.** Нормированные XANES (а), первые производные  $d\mu/dE$  (б), МФТ EXAFS Co K-краев поглощения комплекса **1в** (в), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.



**Рис. 13.** Нормированный XANES (а), первая производная  $d\mu/dE$  (б), МФТ EXAFS Zn K-края поглощения комплекса **1д** (в), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.



атомов). Понижение интенсивности белой линии XANES комплекса **2a** по сравнению с таковой в спектре XANES комплекса **1a** в совокупности со сдвигом края в сторону меньших энергий также указывает на координацию атомов хлора в этом соединении.

В отличие от комплексов железа, никеля и меди рентгеновские *K*-края поглощения были получены только для комплексов Co(II) и Zn(II) **1в** и **1д**, синтезированных из ацетатов металлов. Спектр XANES Co *K*-краев поглощения комплекса **1в** (рис. 12а) характеризуется малоинтенсивным предкраевым пиком А, отсутствием плеча В, узкой интенсивной белой линией С, одиночным узким максимумом первой производной края. Исходя из вышеизложенных аргументов, можно предположить, что симметрия окружения ионов кобальта из атомов кислорода/азота в комплексе **1в** близка к октаэдрической.

Наибольшие трудности для качественного описания представляет XANES Zn *K*-края поглощения комплекса **1д** (рис. 13а). Заполненные *3d*-состояния атома Zn(II) приводят к полному отсутствию предкраевой структуры. Однако высокоинтенсивная узкая белая линия и слабое расщепление первой производной Zn *K*-края может указывать на координацию иона цинка атомами кислорода/азота в этом соединении.

Количественные характеристики координационных полиэдров в исследованных комплексах **1a–д** и **2a, б, г** получены из анализа EXAFS *K*-краев поглощения. На рис. 9–13 показаны модули МФТ EXAFS этих соединений. МФТ для комплексов Cu(II), Ni(II) и Fe(II) значительно различаются в зависимости от вида прекурсора – соли металла. В МФТ комплекса **1a** присутствует одиночный узкий максимум при  $r$  1.50 Å, тогда как в МФТ комплекса **2a** основной широкий пик при  $r$  1.56 Å имеет плечо со стороны больших расстояний. Такая же картина наблюдается и для МФТ комплексов никеля и железа **1б, г**, в которых присутствуют одиночные узкие пики при  $r$  1.58 и 1.76 Å соответственно, тогда как в МФТ комплексов **2б, г** кроме пиков, отвечающих первой координационной сфере из атомов O и N, при  $r$  1.53 и 1.59 Å (плечо), имеются пики при  $r$  2.00 и 1.76 Å, соответствующие второй координационной сфере, включающей атомы хлора. МФТ комплексов кобальта и цинка **1в, д** состоят

из основного максимума при  $r$  1.63 и 1.62 Å, соответственно.

В результате расчетов модельных спектров EXAFS всех соединений установлены количественные характеристики ближайшего атомного окружения комплексов **1a–д** и **2a, б, г** (табл. 3). В комплексе **1г** ионы Fe(II) имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода/азота, а в комплексе **2г** присутствуют две связи с атомами хлора со средними расстояниями  $\sim$ 2.28 Å. Близкая картина наблюдается и для комплексов никеля. В комплексе **1б** окружение ионов никеля октаэдрическое, тогда как в комплексе **2б** – тетраэдрическое с длинами связей Ni $\cdots$ Cl,  $r$   $\sim$ 2.44 Å. В комплексе кобальта **1в** реализуется октаэдрическое окружение из атомов кислорода/азота. Для комплекса цинка **1д** были просчитаны две модели локального атомного строения с тетраэдрическим и пентакоординированным окружением ионов цинка. В последнем случае функция качества подгонки Q почти в 2 раза меньше, что может указывать на реализацию именно этой модели. В комплексе меди **1a** реализуется искаженное тетраэдрическое окружение из атомов кислорода/азота, тогда как в комплексе **2a**, исходя из анализа XANES, у атома меди плоскостное окружение с координацией двух атомов хлора, Cu $\cdots$ Cl,  $r$   $\sim$ 2.24 Å.

Полученные значения факторов Дебая–Уоллера для всех комплексов (около 0.0030–0.0035 Å<sup>2</sup> для координационной сферы из атомов кислорода/азота и 0.0040–0.0042 Å<sup>2</sup> для координационной сферы из атомов хлора) типичны для этих связей при комнатной температуре.

Таким образом, изучено строение и спектральные свойства нового соединения N'-(10-оксо-10H-фенантрен-9-илиден)гидразида изоникотиновой кислоты HL и комплексов металлов Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) и Zn(II) на его основе. Структура соединения HL охарактеризована методом рентгеновской дифракции. Проведены квантово-химические расчеты таутомерных форм и электронных спектров поглощения соединения HL. В хелатных комплексах ML<sub>2</sub>, полученных из ацетатов металлов, лиганд координирован к атомам металла в енольной форме, тогда как в образовании комплексов MHLCl<sub>2</sub>, полученных из хлоридов металлов,

**Таблица 3.** Параметры локального атомного окружения в комплексах **1а–д** и **2а, б, г** из анализа EXAFS *K*-краев поглощения<sup>а</sup>

Комплекс	Связь	N	<i>r</i> , Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	Q, %
<b>1а</b>	Cu–O	2	1.91	0.0030	1.1
	Cu–N	2	2.01	0.0030	[1.249–1.760] <sup>б</sup>
<b>2а</b>	Cu–N/O	2	2.01	0.0030	3.6
	Cu–Cl	2	2.24	0.0040	[1.000–2.046] <sup>б</sup>
<b>1б</b>	Ni–O	2	1.99	0.0030	1.0
	Ni–N	2	2.08	0.0030	[1.000–2.308] <sup>б</sup>
	Ni–N/O	2	2.15	0.0030	
<b>2б</b>	Ni–O	1	2.06	0.0030	4.6
	Ni–N	1	2.13	0.0030	[1.000–2.308] <sup>б</sup>
	Ni–Cl	2	2.44	0.0040	
<b>1в</b>	Co–O/N	3	2.05	0.0035	3.8
	Co–O/N	3	2.19	0.0035	[1.177–1.930] <sup>б</sup>
<b>1г</b>	Fe–N/O	2	2.00	0.0030	0.018
	Fe–N/O	4	2.11	0.0030	[0.995–1.955] <sup>б</sup>
<b>2г</b>	Fe–N/O	2	1.97	0.0030	3.4
	Fe–N/O	2	2.09	0.0030	[0.995–1.955] <sup>б</sup>
	Fe–Cl	2	2.28	0.0042	
<b>1д<sup>в</sup></b>	Zn–O	2	2.04	0.0030	2.0
	Zn–N	2	2.15	0.0030	[1.107–1.935] <sup>б</sup>
<b>1д<sup>в</sup></b>	Zn–O	2	2.02	0.0030	1.0
	Zn–N/O	3	2.15	0.0030	[1.107–1.935] <sup>б</sup>

<sup>а</sup> N – координационное число, *r* – межатомные расстояния,  $\sigma^2$  – фактор Дебая–Уоллера, Q – функция качества подгонки.

<sup>б</sup> Область аппроксимации в *r*-пространстве.

<sup>в</sup> Расчеты для разных моделей.

участвует кетоформа лиганда. Изучение биологической активности полученных соединений планируется в дальнейших работах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали коммерчески доступные растворители, 9,10-фенантренхинон (CAS № 84-11-7), гидразид изоникотиновой кислоты (CAS № 54-85-3), моногидрат ацетата меди (CAS № 6046-93-1), тетрагидрат ацетата никеля (CAS № 6018-89-9), тетрагидрат ацетата кобальта (CAS № 6147-53-1), гидрат железа перхлорат (CAS № 335159-18-7), дигидрат ацетата цинка (CAS № 5970-45-6), дигидрат хлорида меди (CAS № 10125-13-0), гексагидрат хлорида никеля (CAS № 7791-20-0), гексагидрат хлорида кобальта (CAS № 7791-13-1), гексагидрат хлорида железа (CAS № 10025-77-1), хлорид цинка (CAS № 7646-85-7), уксусная кислота (CAS № 64-19-7) (Alfa Aesar) без предварительной очистки.

Элементный анализ (C, H, N) выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Металл и хлор определяли весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. ИК спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в порошках в области 4000–400 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) для образцов в DMSO-*d*<sub>6</sub> и CDCl<sub>3</sub>. Химические сдвиги ядер <sup>1</sup>H приведены относительно остаточных сигналов протонов в дейтерорастворителе. Электронные спектры сняты на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм.

Рентгеновские *K*-края поглощения комплексов Fe, Ni, Cu, Co и Zn получены в режиме прохождения на станции Структурного материаловедения в Курчатовском синхротронном центре (Москва) [31]. Энергия электронного пучка, который ис-

пользовали в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, – 2.5 ГэВ при среднем токе 80–100 мА. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка  $K$ -края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$ , после чего проводили Фурье-преобразование выделенного EXAFS ( $\chi$ )-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов  $k$  от 2.5 до 12–13  $\text{Å}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$ . Точные значения параметров ближайшего окружения иона металла в исследованных соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS и выделенного из полного спектра поглощения методом Фурье-фильтрации с использованием пакета программ IFFEFIT [32]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [33]. В качестве исходных атомных координат, необходимых для расчета фаз и амплитуд рассеяния и дальнейшей подгонки, использовали рентгеноструктурные данные для монокристаллов комплексов металлов с близкой молекулярной структурой из Кембриджской базы данных. Функцию качества подгонки  $Q$ , минимизацию которой проводили при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле (1).

$$Q^2 = \frac{\sum_{i=1}^m w(k_i) [k_i \chi_{\text{exp}}(k_i) - k_i \chi_{\text{th}}(k_i)]^2}{\sum_{i=1}^m w(k_i) [k_i \chi_{\text{exp}}(k_i)]^2} \quad (1)$$

Здесь  $w(k_i)$  – весовая функция,  $m$  – количество экспериментальных точек,  $\chi_{\text{exp}}(R_i)$  и  $\chi_{\text{th}}(R_i)$  – EXAFS-функции в  $r$ -пространстве.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [34, 35] и валентно-расщепленного базиса гауссовых функций 6-311++G\*\* [36] по программе Gaussian'03 [37]. Геометрию молекул оптимизировали без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых

частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды [38] с использованием параметров для растворителя – этанола. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [39].

**Рентгеноструктурный анализ.** Набор экспериментальных данных получен на дифрактометре Agilent Super Nova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 [40]. Рентгено-дифракционные данные были получены при температуре образца 100 К с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda$  1.54184  $\text{Å}$ ) излучения. Структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT [41], уточнение ShelXL [42], молекулярная графика и подготовка материала для публикации выполнены с использованием программного пакета Olex2 ver. 1.5 [43]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2151230).

**Соединение HL**,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$  ( $M$  447.44 г/моль), моноклинные кристаллы, пространственная группа  $P2_1/n$ , параметры элементарной ячейки:  $a$  15.89159(12)  $\text{Å}$ ,  $b$  5.29287(5)  $\text{Å}$ ,  $c$  24.93561(18)  $\text{Å}$ ,  $\beta$  94.8816(6)°,  $V$  2089.78(3)  $\text{Å}^3$ ,  $Z$  4,  $T$  100(10) К,  $\mu(\text{CuK}_\alpha)$  0.864  $\text{мм}^{-1}$ ,  $d_{\text{выч}}$  1.422  $\text{г/см}^3$ . Измерено 26144 отражений ( $6.358^\circ \leq 2\theta \leq 152.932^\circ$ ), из них 4388 независимых ( $R_{\text{int}}$  0.0292,  $R_{\text{sigma}}$  0.0199). Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1$  0.0357 [ $I > 2\sigma(I)$ ] и  $wR_2$  0.0999 (по всем отражениям).

**N'-(10-Оксо-10H-фенантрен-9-илиден)гидразид изоникотиновой кислоты (HL).** К кипящему раствору 9,10-фенантренхинона (1.09 г, 0.005 моль) в 10 мл уксусной кислоты приливали раствор гидразида изоникотиновой кислоты (0.69 г, 0.005 моль) в 5 мл уксусной кислоты. Раствор кипятили 1.5 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали 2 раза по

5 мл этанолом, перекристаллизовывали из толуола и сушили при 150°C. Выход 1.21 г (74%), оранжевые кристаллы, т. пл. 218–219°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3073 (N–H), 1708 (C=O), 1624 (C=N), 1596 (C=C), 1556, 1509, 1446, 1407, 1337, 1277, 1255, 1219, 1177, 1161, 1128, 1063, 1015, 969, 838, 748, 721, 693, 677, 610, 533, 452. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.48–7.51 м (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.56–7.60 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.84 д. д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  4.3, 1.7 Гц), 7.84–7.87 м (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.17 д (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.1 Гц), 8.26 д. д (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  7.9, 1.2 Гц), 8.29 д. д (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.0, 1.2 Гц), 8.37 д. д (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8.1, 1.0 Гц), 8.89 д. д (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  4.3, 1.7 Гц), 15.10 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 121.2, 123.6, 123.7, 124.3, 128.2, 128.3, 128.8, 129.2, 129.4, 129.9, 130.1, 135.3, 135.6, 136.0, 139.1, 150.1, 181.9. Найдено, %: C 64.50; H 4.81; N 9.42.  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 64.42; H 4.73; N 9.39.

**Комплексы 1а–2е.** К раствору 0.33 г (0.001 моль) соединения HL в смеси 2 мл ДМФА и 10 мл этанола прибавляли раствор 0.0005 моль соответствующего гидрата ацетата или хлорида металла в 10 мл этанола. Смесь кипятили 2 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали 2 раза по 5 мл этанолом и сушили в вакуумном шкафу при 150°C.

**Комплекс меди(II) (1а)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.1 г моногидрата ацетата меди. Выход 0.28 г (77%), коричневый порошок, т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1624, 1605, 1582, 1567, 1519, 1493, 1448, 1335, 1314, 1284, 1246, 1232, 1215, 1173, 1112, 1095, 1078, 1056, 1039, 909, 859, 781, 759, 721, 711, 694, 679, 620, 593, 490. Найдено, %: C 67.91; H 3.42; N 11.65; Cu 8.82.  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{CuN}_6\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 67.80; H 3.38; N 11.73; Cu 8.87.

**Комплекс никеля(II) (1б)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.12 г тетрагидрата ацетата никеля. Выход 0.27 г (76%), красно-коричневый порошок, т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610, 1589, 1568, 1517, 1493, 1480, 1448, 1423, 1362, 1322, 1227, 1242, 1233, 1202, 1185, 1168, 1119, 1094, 1082, 1071, 1053, 1041, 991, 910, 844, 752, 720, 710, 686, 664, 535, 529, 462. Найдено, %: C 67.67; H 3.52; N 11.68; Ni 8.45.  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Ni}_6\text{NiO}_4$ . Вычислено, %: C 67.54; H 3.47; N 11.81; Ni 8.25.

**Комплекс кобальта(II) (1в)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.125 г тетрагидрата ацетата ко-

бальта. Выход 0.25 г (69%), коричневый порошок, т. пл. >300°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1609, 1589, 1566, 1510, 1490, 1478, 1447, 1403, 1361, 1322, 1276, 1240, 1220, 1201, 1181, 1166, 1117, 1094, 1081, 1070, 1054, 1038, 991, 907, 842, 760, 750, 719, 708, 683, 591, 549, 526, 455. Найдено, %: C 67.59; H 3.45; N 11.90; Co 8.34.  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{CoN}_6\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 67.51; H 3.40; N 11.82; Co 8.28.

**Комплекс железа(II) (1г)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.127 г гидрата перхлората железа. Выход 0.25 г (69%), коричневый порошок, т. пл. >260°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1616, 1582, 1568, 1491, 1478, 1447, 1366, 1333, 1282, 1246, 1221, 1169, 1095, 1078, 1044, 906, 846, 764, 748, 720, 687, 620, 586, 477. Найдено, %: C 67.78; H 4.49; N 11.78; Fe 7.93.  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 67.81; H 3.41; N 11.86; Fe 7.88.

**Комплекс цинка(II) (1д)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.11 г дигидрата ацетата цинка. Выход 0.22 г (62%), красный порошок, т. пл. >260°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1618, 1591, 1575, 1529, 1447, 1390, 1325, 1307, 1277, 1244, 1224, 1208, 1185, 1170, 1119, 1095, 1076, 1055, 1039, 911, 864, 792, 767, 723, 895, 592, 529, 468. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.37–7.99 м (5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.09–8.38 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.43–9.02 м (5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 10.00–10.20 м (1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Найдено, %: C 67.02; H 3.0 N 11.78; Zn 9.02.  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$ . Вычислено, %: C 66.91; H 3.37; N 11.70; Zn 9.11.

**Комплекс меди(II) (2а)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.17 г дигидрата хлорида меди. Выход 0.29 г (62%), темно-коричневый порошок, т. пл. >260°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3484–3072 сл. ш (NH), 1708 с (C=O), 1597, 1583, 1569, 1516, 1493, 1479, 1448, 1419, 1329, 1311, 1285, 1249, 1232, 1178, 1100, 1086, 1060, 1015, 969, 963, 849, 766, 754, 719, 704, 690, 672, 588, 533, 488, 468, 424. Найдено, %: C 52.31; H 2.90; N 9.22; Cu 13.65; Cl 15.20.  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CuN}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 52.02; H 2.84; N 9.10; Cu 13.76; Cl 15.35.

**Комплекс никеля(II) (2б)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.24 г гексагидрата хлорида никеля. Выход 0.37 г (81%), красно-коричневый порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3484–3070 сл. ш (NH), 1711 с (C=O), 1627, 1598, 1509, 1447, 1417, 1327, 1305, 1279, 1257, 1227, 1173, 1161, 1129, 1101, 1079, 1064, 1047, 1015, 970, 843, 752,

721, 707, 695, 675, 662, 611, 531, 457, 424. Найдено, %: С 52.65; Н 2.80; N 9.30; Ni 12.76; Cl 15.65.  $C_{20}H_{13}Cl_2N_3NiO_2$ . Вычислено, %: С 52.57; Н 2.87; N 9.20; Ni 12.85; Cl 15.52.

**Комплекс кобальта(II) (2в)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.23 г гексагидрата хлорида кобальта. Выход 0.33 г (71%), коричневатый порошок, т. пл.  $>250^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3386–3073 сл. ш (NH), 1715 с (C=O), 1625, 1599, 1558, 1510, 1448, 1418, 1327, 1306, 1279, 1258, 1223, 1172, 1130, 1085, 1015, 970, 842, 755, 721, 706, 677, 612, 531, 499, 455, 425. Найдено, %: С 52.51; Н 2.75; N 9.18; Co 12.91; Cl 15.41.  $C_{20}H_{13}Cl_2CoN_3O_2$ . Вычислено, %: С 52.54; Н 2.87; N 9.19; Co 12.89; Cl 15.51.

**Комплекс железа(II) (2г)** получен из 0.33 г соединения HL и 0.27 г гексагидрата хлорида железа. Выход 0.35 г (76%), коричневатый порошок, т. пл.  $>250^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3084 (NH), 1709 (C=O), 1627, 1602, 1521, 1508, 1492, 1378, 1305, 1281, 1261, 1245, 1165, 1117, 1097, 1081, 1044, 1015, 997, 931, 904, 861, 788, 761, 734, 721, 686, 671, 639, 574, 538, 455, 445, 414. Найдено, %: С 52.80; Н 2.80; N 9.33; Fe 12.15; Cl 15.48.  $C_{20}H_{13}Cl_2FeN_3O_2$ . Вычислено, %: С 52.90; Н 2.890; N 9.25; Fe 12.30; Cl 15.62.

**Комплекс цинка(II) (2д)** получен из 0.33 г соединения HL и 1.36 г хлорида цинка. Выход 0.38 г (82%), красно-оранжевый порошок, т. пл.  $>300^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3705–3048 сл. ш (NH), 1711 с (C=O), 1590, 1575, 1531, 1447, 1422, 1327, 1306, 1275, 1221, 1206, 1185, 1170, 1119, 1095, 1074, 1054, 1037, 911, 863, 791, 764, 725, 693, 592, 527, 488, 470, 421. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.36–8.00 м (5H,  $H_{Ar}$ ), 8.08–8.24 м (2H,  $H_{Ar}$ ), 8.26–8.57 м (2H,  $H_{Ar}$ ), 8.61–8.97 м (2H,  $H_{Ar}$ ), 9.98–10.19 м (1H,  $H_{Ar}$ ), 15.29 уш. с. (1H NH). Найдено, %: С 53.13; Н 2.75; N 8.76; Zn 13.60; Cl 15.01.  $C_{20}H_{13}Cl_2N_3O_2Zn$ . Вычислено, %: С 53.03; Н 2.86; N 8.83; Zn 13.75; Cl 14.91.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайченко Светлана Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7309-2346>

Попов Леонид Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9565-8005>

Бурлов Анатолий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9532-7801>

Власенко Валерий Григорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5470-1564>

Колодина Александра Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0485-7223>

Коршунова Евгения Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2755-0291>

Бородкин Геннадий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5886-7825>

Щербаков Игорь Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7799-5075>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, проект 0852-2020-0031) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В., Кошчиенко Ю.В., Левченко С.И. // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 7. С. 391. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Chal'tsev B.V., Koshchienko Yu.V., Levchenkov S.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. P. 439. doi 10.1134/S1070328421070010
2. Luo X.Q., Han Y.J., Xue L.W. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. P. 58. doi 10.1134/S1070328420010054
3. Peng D.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. P. 276. doi 10.1134/S1070328420040065
4. Abbas S., Imtiaz-ud-Din, Mehmood M., Raheel A., Ayub R., Zahid M., Tahir M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. P. 891. doi 10.1134/S107032842112006X
5. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Аvezов К.Г. // ЖСХ. 2020. Т. 61. С. 78.; *Tursunov M.A., Umarov B.B., Ergashov M.Ya., Avezov K.G.* // J. Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 73. doi 10.1134/S0022476620010084
6. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Ж. неорг. хим. 2021. Т. 66. С. 1732; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Churakov A.V., Surazhskaya M. D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P.1854. doi 10.31857/S0044457X21120151

7. Kovalenko A.D., Pavlov A.A., Ustinovich I.D., Kalyakina A.S., Goloveshkin A.S., Marciniak Ł., Lepnev L.S., Burlov A.S., Schepers U., Bräsei S., Utochnikova V.V. // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. P. 3786. doi 10.1039/D0DT03913F
8. Tcelykh L.O., Vashchenko A.A., Medved'ko A.V., Marciniak Ł., Aleksandrov A.E., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Latipov E.V., Burlov A.S., Utochnikova V.V. // J. Mater. Chem. C. 2022. Vol. 10. P. 1371. doi 10.1039/D1TC04600D
9. Fedichkina A.D., Koshelev D.S., Vashchenko A.A., Tcelykh L.O., Goloveshkin A.S., Gontcharenko V.E., Latipov E.V., Medved'ko A.V., Vatsadze S.Z., Burlov A.S., Utochnikova V.V. // J. Luminescence. 2022. Vol. 244. P. 118702. doi 10.1016/j.jlumin.2021.118702
10. Kovalenko A.D., Rublev P.O., Tcelykh L.O., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Burlov A.S., Vashchenko A.A., Marciniak Ł., Magerramov A.M., Shikhaliyev N.G., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V. // Chem. Mater. 2019. Vol. 31. N 3. P. 759. doi 10.1021/acs.chemmater.8b03675
11. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. хим. 2007. Т. 33. № 3. С. 216.; Popov L.D., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. P. 208. doi 10.1134/S1070328407030098
12. Tupolova, Y.P., Popov, L.D., Lukov, V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Kogan V.A., Maevskiy O.V., Vlasenko V.G., Zubenko A.A. // Zeit. anorg. allg. Chem. 2009. Vol. 635. N 3. P. 530. doi 10.1002/zaac.200801299
13. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Туполов Ю.П., Попов Л.Д., Панков И.В., Посохова С.В. // Коорд. хим. 2019. Т. 45. № 3. С. 131; Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova, Y.P., Popov, L.D., Pankov I.V., Posohova S.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163. doi 10.1134/s0132344x1903006x
14. Hu Y.-Q., Zhang S., Zhao F., Gao C., Feng L.-S., Lv Z.-S., Xu Z., Wu X. // Eur. J. Med. Chem. 2017. Vol. 133. P. 255. doi 10.1016/j.ejmech.2017.04.002
15. Judge V., Narasimhan B., Ahuja M., Sriram D., Yogeeswari P., DeClercq E., Pannecouque C., Balzarini J. // Med. Chem. Res. 2012. Vol. 21. P. 1557. doi 10.1007/s00044-011-9664-7
16. Malhotra M., Sharma S., Deep A. // Med. Chem. Res. 2012. Vol. 21. P. 1237. doi 10.1007/s00044-011-9634-0
17. Rodrigues F.A.R., Oliveira A.C.A., Cavalcanti B.C., Pessoa C., Pinheiro A.C., de Souza M.V.N. // Sci Pharm. 2014. Vol. 82. N 1. P. 21. doi 10.3797/scipharm.1307-25
18. Hunoor R.S., Patil B.R., Badiger D.S., Vadavi R.S., Gudasi K.B., Chandrashekar V.M., Muchchandi I.S. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2010. Vol. 77. P. 838. doi 10.1016/j.saa.2010.08.015
19. Popiolek Ł. // Med. Chem. Res. 2016. Vol. 26. P. 287. doi 10.1007/s00044-016-1756-y
20. Ali M., Ahmed M., Hafiz S., Kamal M., Mumtaz M., Hanif M., Khan K.M. // Pak. J. Pharm. Sci. 2017. Vol. 30 (6 Suppl.). P. 2399.
21. Powis G., Hacker M.P. The Toxicity of Anticancer Drugs. New York: Pergamon Press, 1991. P. 106.
22. Miller M.G., Rodgers A., Cohen G.M. // Biochem. Pharmacol. 1986. Vol. 35. P. 1177. doi 10.1016/0006-2952(86)90157-7
23. Patai S., Rappoport Z. The Chemistry of Quinonoid Compounds. New York: Wiley, 1989. Vol. 2. P. 879.
24. Afrasiabi Z., Sinn E., Chen J., Ma Y., Rheingold A.L., Zakharov L.N., Rath N., Padhye S. // Inorg. chim. acta. 2004. Vol. 357. P. 271. doi 10.1016/S0020-1693(03)00484-5
25. Anitha P., Chitrapriya N., Jang Y.J., Viswanathamurthi P. // J. Photochem. Photobiol. (B). 2013. Vol. 129. P. 17.
26. Зайченко С.Б., Бурлов А.С., Попов Л.Д., Бородкин Г.С., Власенко В.Г., Макарова Н.И., Васильченко И.С., Коршунова Е.В., Лысенко К.А., Левченков С.И., Щербаков И.Н. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 4. С. 597; Burlov A.S., Zaichenko S.B., Popov L.D., Vlasenko V.G., Borodkin G.S., Makarova N.I., Vasilchenko I.S., Korshunova E.V., Lysenko K.A., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 727. doi 10.1134/S1070363219040157
27. Penner-Hahn J.E. // Coord. Chem. Rev. 1999. Vol. 192. P. 1101. doi 10.1016/S0010-8545(99)00160-5
28. Henderson G.S., De Groot F.M.F., Moulton B.J.A. // Rev. Mineral. Geochem. 2014. Vol. 78. P. 75. doi 10.2138/rmg.2014.78.3
29. 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., Suponitskii 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
30. Власенко В.Г., Ураев А.И., Зубавичус Я.В., 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., Garnovskii A.D., Mamin R.K. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. Vol. 72. N 4. P. 468. doi 10.3103/S1062873808040114
31. 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.200812.167
32. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. Vol. 8. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290

33. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M. J. // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
34. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
35. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
36. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. N 2. P. 724. doi 10.1063/1.1674902
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr. T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA (2003).
38. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
39. Zhurko G.A. Chemcraft – graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia, 2005. <https://chemcraftprog.com>
40. CrysAlis PRO 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015). <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>
41. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
43. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726

## Synthesis, Structure, and Spectral Properties of Metal Complexes Based on Isonicotinic Acid *N'*-(10-Oxo-10*H*-phenanthren-9-ylidene)hydrazide

S. B. Zaichenko<sup>a</sup>, L. D. Popov<sup>b</sup>, A. S. Burlov<sup>a</sup>, V. G. Vlasenko<sup>c,\*</sup>, A. A. Kolodina<sup>a</sup>,  
E. V. Korshunova<sup>a</sup>, G. S. Borodkin<sup>a</sup>, E. V. Khramov<sup>d</sup>, O. P. Demidov<sup>e</sup>, and I. N. Shcherbakov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Scientific Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, 344090 Russia

<sup>b</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

<sup>c</sup> Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

<sup>d</sup> National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

<sup>e</sup> North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

\*e-mail: vgvlasenko@sfnu.ru

Received March 28, 2022; revised April 27, 2022; accepted April 28, 2022

Isonicotinic acid *N'*-(10-oxo-10*H*-phenanthren-9-ylidene)hydrazide (HL) and its complexes ML<sub>2</sub> and MHLCl<sub>2</sub> [M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) and Zn(II)] were synthesized. The structure and properties of the obtained compounds were studied by <sup>1</sup>H NMR, IR, and X-ray spectroscopy. The hydrazide structure was established by X-ray diffraction. Quantum-chemical calculations of its tautomeric forms and electronic absorption spectra were carried out. In ML<sub>2</sub> chelate complexes, the ligand is coordinated to metal atoms in the enol form, while in MHLCl<sub>2</sub> complexes it is coordinated in the keto form.

**Keywords:** 9,10-phenanthrenequinone, isonicotinic acid hydrazide, metal complexes, X-ray diffraction analysis, X-ray absorption spectroscopy, density functional theory