

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ 2,4,6-ТРИМЕТИЛАНИЛИНА И ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

© 2022 г. М. С. Милутка^a, А. С. Бурлов^{a,*}, В. Г. Власенко^b, Ю. В. Кощенико^a,
Е. В. Коршунова^a, А. И. Ураев^a, А. Л. Тригуб^c, А. А. Зубенко^d, А. И. Клименко^d, А. Н. Гусев^e

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^d Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, 346421 Россия

^e Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступило в редакцию 25 марта 2022 г.

После доработки 6 июня 2022 г.

Принято к печати 10 июня 2022 г.

Синтезированы азометины из 2,4,6-триметиланилина, салицилового альдегида и его 3(5)-галогенпроизводных, а также их комплексы с цинком(II) (ZnL_2). Структура и состав соединений определены методами элементного анализа, ИК, ЯМР 1H и рентгеновской спектроскопии. Комплексы ZnL_2 имеют тетраэдрическое строение. Исследованы фотолюминесцентные свойства растворов азометиннов и их комплексов с цинком в хлористом метиле и в твердом виде. Квантовые выходы фотолюминесценции азометиннов лежат в интервале 4.66–12.16%, для комплексов с цинком они уменьшаются до 0.45–2.02%. Средние времена жизни фотолюминесценции для азометиннов и их комплексов находятся в интервале от 2.00 до 2.87 нс. Азометин, полученный из 2,4,6-триметиланилина и дихлорсалицилового альдегида, и его комплекс с цинком обладают существенной протистотоксической активностью.

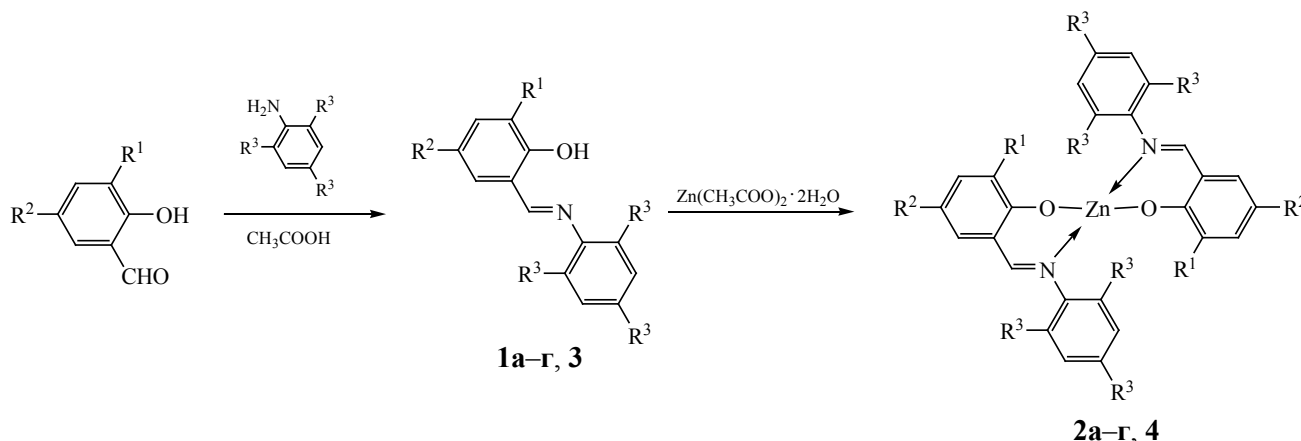
Ключевые слова: азометины, комплексы цинка, фотолюминесценция, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X22070198, **EDN:** CSOULO

Исследования оснований Шиффа и комплексных соединений металлов с азометинами обусловлены их применением в практически важных областях [1–7]. Эти разнообразные по структуре и синтетически относительно доступные соединения характеризуются широким спектром биологической активности: противогрибковой [8, 9], антибактериальной [8–10], противомаларийной [11], противораковой [12–14], противовирусной [15], они востребованы в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве.

Комплексы азометиннов с цинком, кадмием, медью и другими металлами используются для получения эффективных электролюминесцентных устройств, обладающих многими достоинствами по энергопотреблению, яркости, цветности. Так, например, на основе комплексов $Zn(II)$ с салицилальдиминатными лигандами получены синие, зеленовато-белые и красные излучатели для органической оптоэлектроники с хорошей стабильностью и эффективностью [16–21].

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ (а); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ (б); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ (в); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Br}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ (г); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (3, 4).

Комплексы металлов 3 и 4 групп (алюминия, лантанидов) с азометинами нашли применение в гомогенном и гетерогенном катализе при эпокси-дировании и окислении олефинов [22, 23]. Моно- и димерные комплексы Zn(II) с салицилальдиминатными лигандами чрезвычайно активны в реакции полимеризации с раскрытием кольца рацемического лактида – дегидратированного циклического димера молочной кислоты, который служит исходным мономером в синтезе биоразлагаемых полимеров [24, 25]. Производство полилактидов как альтернативы традиционным полимерам актуально и чрезвычайно важно.

Ранее нами получена серия комплексов цинка с бидентатными азометинами, полученными из галогенозамещенного салицилового альдегида, изучено их строение, спектрально-люминесцентные свойства и биологическая активность [26]. В продолжение этой работы синтезирована аналогичная серия азометин на основе 2,4,6-триметиланилина и галогенозамещенных салицилового альдегида, их комплексов с цинком(II), изучены их фотолуминесцентные свойства и биологическая активность.

Азометины **1a–г** получали конденсацией галогенпроизводных салицилового альдегида и 2,4,6-триметиланилина в ледяной уксусной кислоте (схема 1).

Строение и состав азометин **1a–г** установлены на основании элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии. Все они представляют собой желтые или оранжевые мелкокристаллические вещества с т. пл. от 90 до 130°C. В ИК спектрах соединений **1a–г** наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ в области 1617–1620 cm^{-1} и $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ при 1275–1278 cm^{-1} . В спектрах ЯМР ¹H азометин **1a–г** сигналы протонов групп OH проявляются в виде синглета в диапазоне 12.93–14.48 м. д., а сигналы протонов групп CH=N – в интервале 8.56–8.64 м. д.

Синтез комплексов цинка **2a–г** проводили при кипячении в смеси метанол–хлороформ (1:1) соответствующего азометина **1a–г** и метанольного раствора дигидрата ацетата цинка в мольном отношении 2:1 (схема 1). Полученные комплексы – желтые мелкокристаллические вещества с т. пл. от 190 до 290°C. Согласно данным элементного анализа, комплексы **2a–г** имеют состав ZnL_2 . В ИК спектрах комплексов **2a–г** полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ наблюдаются при 1606–1613 cm^{-1} , смещающаяся в низкочастотную область на 5–13 cm^{-1} по сравнению с исходными азометинами **1a–г**, а полосы поглощения $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ смещаются в высокочастотную область на 35–39 cm^{-1} до 1310–1315 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ¹H комплексов **2a–г** исчезают сигналы протонов групп OH азометин **1a–г**.

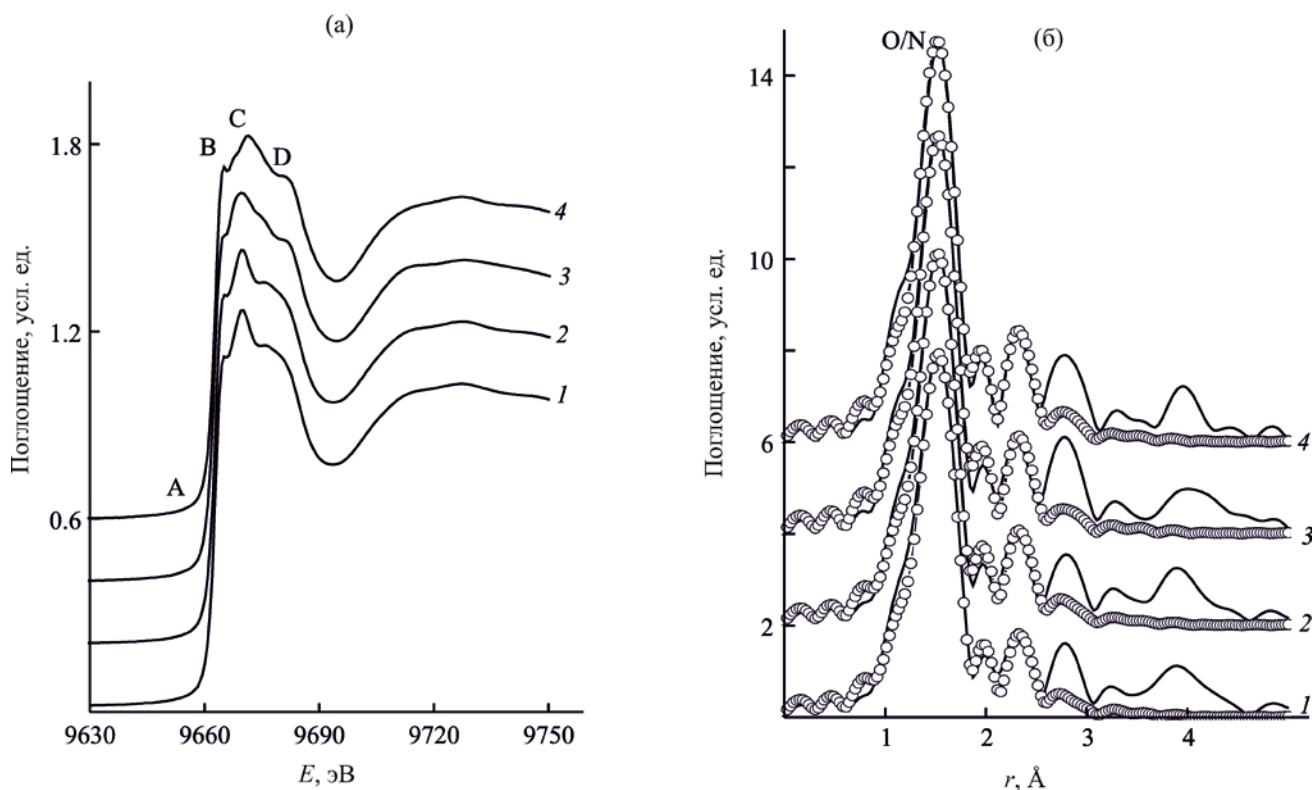


Рис. 1. Нормированные спектры XANES (а) и МФТ EXAFS ZnK-краев поглощения (б) комплексов **2a–г** (1–4); сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – расчет.

Сигналы протонов групп $\text{CH}=\text{N}$ по сравнению с азометинами **1a–г** сдвигаются на 0.34–0.43 м. д. в сильное поле и проявляются при 8.20–8.22 м. д. Такие изменения в спектрах комплексов цинка **2a–г** по сравнению с исходными азометинами обычно наблюдаются при образовании хелатных структур [16–18, 27].

Строение ближайшего атомного окружения ионов цинка в комплексах **2a–г** установлено по данным рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа XANES и EXAFS ZnK-краев поглощения. На рис. 1а показаны нормированные спектры XANES и соответствующие модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS для всех комплексов цинка. Положение и форма ZnK-краев поглощения комплексов **2a–г** очень близки, что указывает на одинаковое окружение ионов цинка в этих соединениях. В спектрах XANES комплексов **2a–г** отсутствует предкраевой пик А, так как $3d$ -оболочка Zn(II) заполнена. Несколько максимумов (В, С, D) обычно указывают на присутствие несколь-

ких атомов в ближайшем окружении ионов Zn(II) [9, 19], в нашем случае – атомов кислорода и азота.

Количественные характеристики координационного полиэдра в комплексах **2a–г** получены из анализа EXAFS ZnK-краев поглощения. На рис. 1б показаны МФТ EXAFS этих соединений. Все МФТ имеют основной пик при r 1.51–1.53 Å, который соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере. Пики МФТ при больших значениях r обусловлены поглощением последующих координационных сфер, состоящих из различных атомов лигандов, в основном, из атомов углерода. Из проведенных расчетов модельных спектров EXAFS следует, что ближайшее окружение ионов цинка во всех комплексах **2a–г** одинаково и состоит из двух атомов азота и двух атомов кислорода со средними расстояниями $\text{Zn}\cdots\text{O} \sim 1.92$ Å, $\text{Zn}\cdots\text{N} \sim 2.01$ Å (табл. 1). Для комплекса **2г** получены рентгеноструктурные данные, которые подтверждают правильность расчетной модели строения координационных цен-

Таблица 1. Параметры локального атомного окружения в комплексах цинка **2а–г**, полученные из анализа EXAFS ZnK-краев поглощения^a

Комплекс	Связь	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	<i>Q</i> , %
2а	Zn–O	2	1.92	0.0035	1.3
	Zn–N	2	2.00	0.0035	
2б	Zn–O	2	1.92	0.0037	1.0
	Zn–N	2	1.99	0.0037	
2в	Zn–O	2	1.93	0.0035	1.0
	Zn–N	2	1.98	0.0035	
2г	Zn–O	2	1.92	0.0035	0.7
	Zn–N	2	1.99	0.0035	

^a *N* – координационное число, *R* – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, *Q* – функция качества подгонки. Область аппроксимации в *r*-пространстве $\Delta r = 0.98\text{--}1.90\text{Å}$.

тров в исследованных соединениях [28], а найденные расстояния между атомами [Zn¹...N¹ 2.020(4), Zn¹...N² 2.027(4), Zn¹...O¹ 1.933(3), Zn¹...O² 1.941(4) Å] находятся в хорошем согласии (с точностью до ошибки рентгеноспектрального эксперимента) со средними расстояниями, полученными из анализа EXAFS. Факторы Дебая–Уоллера (~0.0035 Å²) типичны для таких расстояний Zn...O/N в близких по строению координационных соединениях [19].

Для растворов азометинов **1а–г** и их комплексов с цинком **2а–г** в хлористом метиле

получены электронные спектры поглощения (ЭСП) (рис. 2) и фотолюминесценции (рис. 3) при комнатной температуре. Фотолюминесцентные спектры были получены также для этих соединений в твердом виде (рис. 4). Спектральные характеристики исследованных соединений приведены в табл. 2.

Во всех ЭСП азометинов **1а–г** в CH₂Cl₂ проявляется широкая полоса поглощения с близкими значениями максимумов λ_{max} в диапазоне от 342 до 349 нм. Сопоставление со спектром незамещенного азометина **3** показывает, что введение в

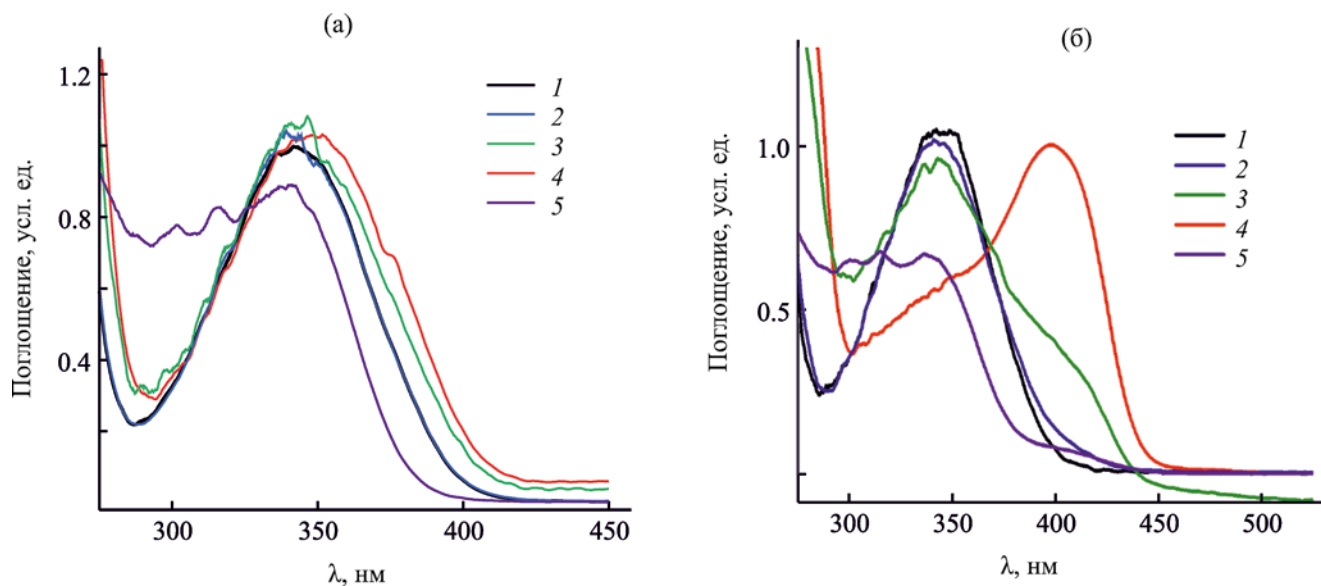


Рис. 2. ЭСП азометинов (а) **1а–г** (1–4), **3** (5) и их комплексов с цинком (б) **2а–г** (1–4), **4** (5) в хлористом метиле.

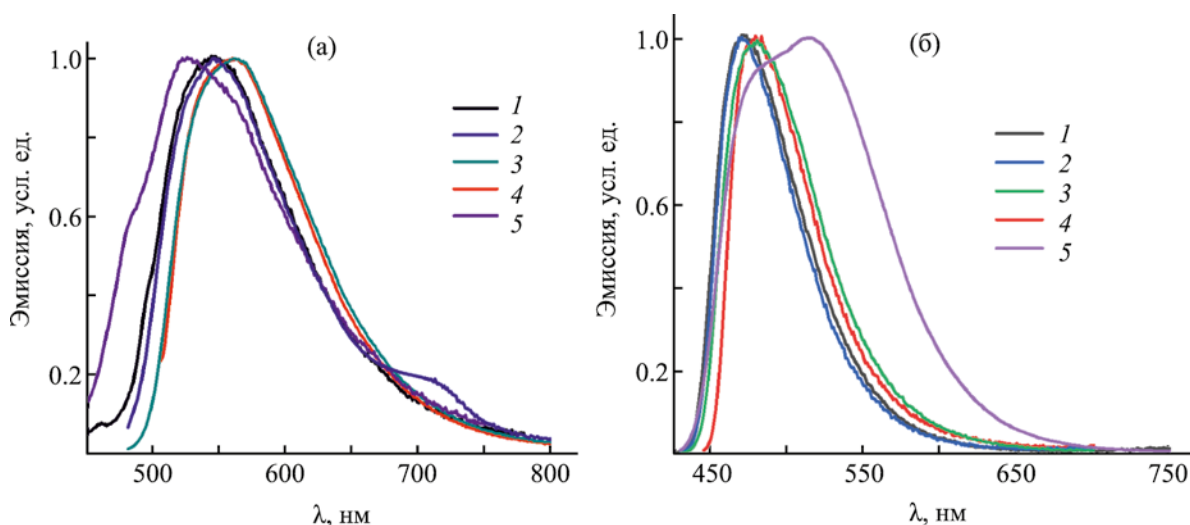


Рис. 3. Спектры флуоресценции азометинонов (а) **1а–г** (1–4), **3** (5) и их комплексов с цинком (б) **2а–г** (1–4), **4** (5) в хлористом метиле (с 10^{-3} моль/л).

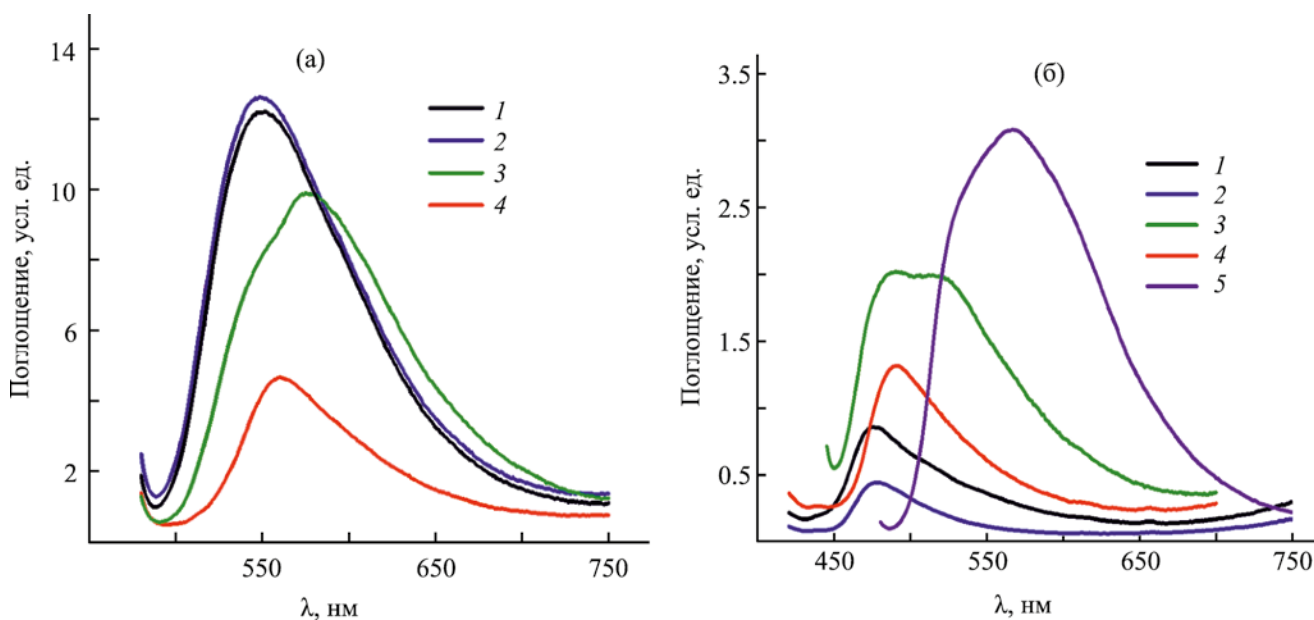


Рис. 4. Спектры флуоресценции азометинонов (а) **1а–г** (1–4), **3** (5) и их комплексов с цинком (б) **2а–г** (1–4), **4** (5, интенсивность уменьшена в 10 раз) в твердом виде, нормированные на величину квантового выхода.

положения 2 и/или 4 атомов хлора или брома приводит к небольшому (1–8 нм) батохромному сдвигу длинноволнового максимума в ЭСП азометинонов **1а–г**. Присутствие в положении 4 азометинонов **1а** и **1б** хлора или брома не изменяет положения максимума поглощения их спектров, тогда как при дополнительном введении галогенов в положение 2

приводит к батохромному смещению максимума (наибольшему в случае атома брома).

ЭСП комплексов цинка **4** и **2а–в** в CH_2Cl_2 близки к спектрам соответствующих азометинонов (табл. 2). Однако максимум поглощения ЭСП комплекса **2г** претерпевает значительный батохром-

Таблица 2. Параметры электронных спектров поглощения и фотолюминесценции соединений **1–4** в хлористом метиле и в твердом виде при 293 К

Соединение	λ_{\max} , нм	Фотолюминесценция						
		λ_{\max} , нм		$\Phi_{\text{фл}}^a$	τ_1/τ_2	η_1 , %	$\tau_{\text{ав}}$, нс	координаты цвета
		раствор	твердое вещество					
3	341, 316, 302	525	–	–	–	–	–	–
1a	342	545	551	12.16	1.04/7.69	83	2.02	0.18, 0.57
1б	342	547	549	12.65	1.42/9.36	82	2.86	0.18, 0.57
1в	345	560	577	9.86	1.43/9.33	82	2.87	0.23, 0.56
1г	349	560	560	4.66	1.30/6.81	79	2.45	0.23, 0.56
4	401 пл, 338, 316, 302	514, 485	567	30.93	1.30/6.57	87	2.00	0.19, 0.57
2a	345	472	476	0.86	1.40/9.27	95	2.46	0.04, 0.45
2б	343	471	478	0.45	1.41/9.23	86	2.47	0.04, 0.40
2в	343, 405 пл	480	515, 490	2.02	1.33/9.86	89	2.24	0.09, 0.58
2г	344 пл, 399	480	490	1.32	1.41/9.48	86	2.53	0.08, 0.53

^a Данные для соединений в твердом виде.

ный сдвиг на 50 нм по сравнению со спектром азометина **1г** и наблюдается в области λ_{\max} 399 нм (**2г**). В ЭСП комплекса **2в** хорошо видно длинноволновое плечо с максимумом поглощения около 405 нм. Природа длинноволнового максимума в спектрах азометинных и их комплексов с цинком хорошо изучена [9, 16]; она обусловлена внутримолекулярными электронными π – π^* -переходами между граничными МО в сопряженной системе лиганда.

Фотолюминесцентные свойства азометинных **1a–г** и их комплексов **2a–г** получены для их растворов в CH_2Cl_2 и для твердого состояния. Максимумы длинноволновых полос фотолюминесценции соединений **1a–г** в растворе смещаются bathochromно по отношению к незамещенному азометину **3** ($\lambda_{\max}^{\text{фл}}$ 525 нм) от 545 (**1a**) до 547 нм (**1б**), величина смещения увеличивается до 560 нм при дополнительном введении хлора или брома в положение 2 альдегидного фрагмента (**1в**, **г**). Такая же тенденция наблюдается и для комплексов цинка в растворе, максимумы фотолюминесценции которых смещаются в длинноволновую сторону от 471–472 (**2a**, **б**) до 480 нм (**2в**, **г**). Кроме того, наблюдается значительный гипсохромный сдвиг (на 73–80 нм) максимумов фотолюминесценции всех комплексов по отношению к максимумам фотолюминесценции соответствующих азометинных.

Максимумы длинноволновой полосы в спектрах фотолюминесценции азометинных **1a–г** и их комплексов **2a–г** в твердом состоянии незначительно изменяются по сравнению с таковыми в растворе (табл. 2). Квантовые выходы ($\Phi_{\text{фл}}$) фотолюминесценции комплексов цинка **2a–г** (0.45–2.02%) в твердом виде оказались ниже величин $\Phi_{\text{фл}}$ соответствующих азометинных **1a–г** (4.66–12.65%) и значительно ниже $\Phi_{\text{фл}}$ незамещенного комплекса **4** (30.93%). Квантовые выходы фотолюминесценции комплексов цинка увеличиваются примерно в 3 раза при дополнительном введении второго атома хлора или брома во положение 2 альдегидного фрагмента лиганда.

Полученные из рассмотрения диаграммы цветности CIELAB 1976 координаты цвета (табл. 2) демонстрируют, что все азометинные **1a–г** находятся в желто-зеленой области цветового пространства, тогда как комплексы **2a** и **2б** смещаются в голубую часть, а комплексы **2в** и **2г** – в зелено-голубую.

Анализ кинетики затухания фотолюминесценции азометинных **1a–г** и их комплексов **2a–г** проведен с использованием двойного экспоненциального уравнения (1). Среднее время жизни возбужденного состояния определяли по уравнению (2), а долю каждого процесса в дезактивации возбужденного состояния вычисляли по формуле (3).

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}, \quad (2)$$

$$\eta_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2}. \quad (3)$$

Количественные характеристики кинетики затухания фотолюминесценции исследованных соединений приведены в табл. 2. Средние времена жизни фотолюминесценции τ_{av} для соединений **1a–г** и **2a–г** мало различаются и находятся в интервале от 2.00 до 2.87 нс. Исходя из предположения о как минимум двух каналах дезактивации возбужденного состояния – быстрого (τ_1 1.04–1.43 нс) и медленного (τ_2 7.69–9.86 нс) следует, что быстрая составляющая η_1 (доля от 79 до 95%) вносит основной вклад в затухание фотолюминесценции как азометинов **1a–г**, так их комплексов с цинком **2a–г**.

Поскольку синтезированные комплексы рассматриваются в качестве перспективных исходных для создания эмиттеров в электролюминесцентных устройствах, следовало оценить термическую устойчивость полученных координационных соединений. Термическую устойчивость определяли по температурам начала потери массы образца на кривых термогравиметрического анализа (ТГА). В комплексах отсутствуют координированные и сольватные молекулы растворителя в кристаллической решетке, о чем свидетельствует незначительная потеря массы (менее 0.5%) в интервале температур 30–300°C (рис. 5). На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению комплексов. Дальнейшее нагревание приводит к термическому разложению комплексов, сопровождающемуся быстрой потерей массы (кривая ТГА). Термическая стабильность комплексов увеличивается в ряду **4** (255°C) < **2a** (355°C) \approx **2г** (355°C) < **2б** (380°C) \approx **2в** (380°C). Введение заместителей в молекулу азометина приводит к значительному увеличению термической устойчивости. Разложение протекает до температур 650–670°C и заканчивается полным распадом органической части комплексов и образованием оксида цинка. Из анализа кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с целью определения температур

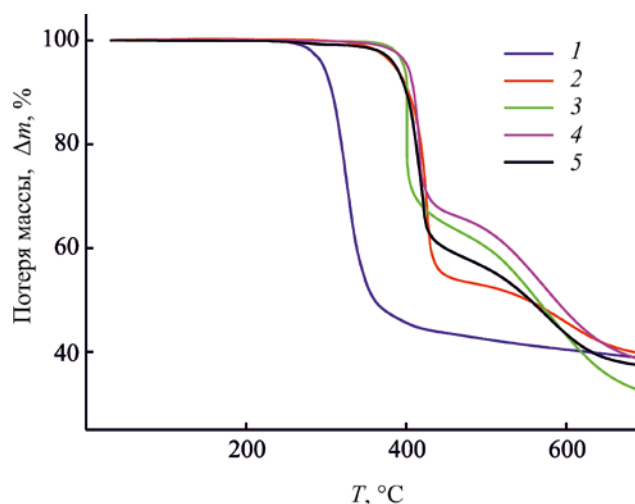


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа комплексов **2a–г** (1–4), **4** (5).

стеклования комплексов, следует, что комплекс **4** переходит в аморфное состояние при более высокой температуре (94°C), чем галогенопроизводные аналоги (82–84°C).

Азометины, полученные из монохлоранилина или дихлоранилина и галогензамещенных салициловых альдегидов, и их комплексы с цинком(II) обладают слабой антибактериальной и протистостатической активностью [26]. Азометины и комплексы цинка, полученные нами, отличаются от ранее изученных аминым фрагментом, который представлен 2,4,6-триметиланилином. Азометины **1a–г** и комплексы **2a–г** были исследованы на протистостатическую, фунгистатическую и антибактериальную активность, результаты испытаний представлены в табл. 3.

Соединения **1a–г** и комплексы **2a–г** не обладали фунгистатической активностью в отношении *Penicillium italicum*. Среди азометинов одинаковой антибактериальной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* обладали соединения **1б–г**, однако их активность в 2 раза слабее препарата сравнения фуразолидона. В отношении *Escherichia coli* только азометин **1г** относительно активен, но он в 2.3 раза слабее фуразолидона. Комплексы **2a–г** не проявили заметной бактериостатической активности в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Таблица 3. Протистоцидная, фунгистатическая и антибактериальная активность азометинов **1а–г** и их комплексов с цинком **2а–г**

Соединение	МИС, мкг/мл	Диаметр зоны задержки роста, мм		
		<i>P. italicum</i>	<i>S. aureus 6538 P</i>	<i>E. coli F50</i>
1а	>500	0	0	0
1б	250	0	10	0
1в	31.25	0	10	0
1г	62.5	0	10	8
2а	500	0	0	0
2б	250	0	0	0
2в	125	0	0	0
2г	500	0	0	0
Байкокс (толтразурил)	62.5	–	–	–
Фундазол	–	40	–	–
Фуразолидон	–	–	20	18

При изучении протистоцидных свойств (табл. 3) обнаружено, что среди азометинов наиболее активно соединение **1в** в отношении *Colpoda steinii*. Его активность в 2 раза больше активности препарата сравнения толтразурила. Азометин **1г** проявил такую же активность, как толтразурил. Соединение **1б** в 4 раза слабее препарата сравнения, а азометин **1а** не проявлял протистоцидной активности. Комплексы цинка продемонстрировали еще более слабую протистоцидную активность по сравнению с азометинами. Активность комплекса цинка **2в** в отношении *Colpoda steinii* в 2 раза меньше активности толтразурила, комплекс **2б** в 4 раза, а комплексы **2а** и **2г** – в 8 раз слабее препарата сравнения.

Таким образом, замена аминного фрагмента с одним или двумя атомами хлора [26] в азометинах 4-хлорзамещенного салицилового альдегида на 2,4,6-триметиланилин не оказывает существенного влияния на биологическую активность. При наличии двух атомов хлора в альдегидном фрагменте замена монохлоранилина или дихлоранилина на 2,4,6-триметиланилин приводит к увеличению протистоцидной активности азометинов в 8 и 16 раз соответственно. Активность комплекса цинка с азометином, полученным из 2,4,6-триметиланилина и 3,5-дихлор-2-гидроксибензальдегида, в 4 раза выше активности комплексов цинка с азометинами на основе хлорзамещенных анилинов.

Синтезирован ряд азометиновых соединений 2,4,6-триметиланилина с галогензамещенными 2-гидроксибензальдегида и их комплексов цинка(II), структура которых определена методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР. По данным рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа EXAFS Zn K-краев установлено, что все комплексы имеют тетраэдрическое строение с близкими значениями Zn···O/N расстояний. Исследованы фотолюминесцентные свойства азометинов и комплексов цинка в растворе хлористого метилена и твердом виде. Показано, что все комплексы цинка в твердом виде проявляют слабые фотолюминесцентные свойства. Значения квантовых выходов фотолюминесценции для комплексов почти на порядок меньше по сравнению с значениями для соответствующих азометинов. Средние времена жизни фотолюминесценции мало отличаются для азометинов и комплексов и находится в интервале от 2.00 до 2.87 нс. Исследована термическая устойчивость синтезированных координационных соединений. Установлено, что введение атомов хлора в альдегидную часть азометинов приводит к значительному увеличению их термической устойчивости. Изучена биологическая активность азометинов и комплексов цинка. Азометины **1в** и **1г**, содержащие в альдегидном фрагменте два атома хлора или брома в положениях 2 и 4, проявили наибольшую протистоцидную активность среди

изученных азометинов и комплексов цинка, активность азометина **1в** в 2 раза сильнее активности препарата сравнения толтразурила, а азометин **1г** обладал такой же активностью как толтразурил. Наибольшей антибактериальной активностью обладали азометины **1б**, **1в** и **1г**, содержащие в альдегидном фрагменте один атом брома в положении 4 или два атома хлора или брома в положениях 2 и 4, но их активность в 2 раза слабее активности препарата сравнения фуразолидона. Найдено, что замена в азометинах и комплексах, содержащих 2 атома хлора в альдегидном фрагменте, хлорсодержащих анилинов на 2,4,6-триметиланилин приводит к увеличению протистоцидной активности в 4-16 раз. Полученные результаты изучения биологической активности позволяют сделать заключение о перспективности поиска антипротозойных препаратов среди азометинов хлорзамещенных 2-гидроксибензальдегидов и комплексов металлов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные растворители, дигидрат ацетата цинка, 2-гидроксибензальдегид, 2,4,6-триметиланилин, 2-гидрокси-5-хлорбензальдегид, 5-бром-2-гидроксибензальдегид, 2-гидрокси-3,5-дихлорбензальдегид, 3,5-дибром-2-гидроксибензальдегид, уксусную кислоту, натрия гидроксид (AlfaAesar) без предварительной очистки.

Элементный анализ (С, Н, N) выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Металл определяли весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. Термическое поведение исследовали на ТГА/ДТА/ДСК-анализаторе STA-6000 PerkinElmer в интервале температур 30–700°C в атмосфере азота. ИК спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 см⁻¹ методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе VarianUnity-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆ и CDCl₃. Химические сдвиги ядер ¹H приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя.

Электронные спектры записывали для 2.0×10⁻⁵ М. растворов на спектрофотометре Cintra

4040 в диапазоне 250–700 нм. Фотолюминесцентные спектры твердых образцов и растворов, квантовые выходы люминесценции записывала на флуоресцентном спектрофотометре Horiba FluoroMax-4 с интегрирующей сферой Quanta-φ. Квантовый выход люминесценции вычислен абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы. Все спектры были записаны для растворов в хлористом метиле (растворитель для спектроскопии, AcrosOrganics). Кинетику люминесценции исследовали с помощью спектрофлуориметра Флюорат-02 Панорама.

Рентгеновские ZnK-края поглощения комплексов цинка получены в режиме прохождения на станции Структурного материаловедения в Курчатовском синхротронном центре (Москва) [29]. Энергия электронного пучка, использованного в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, 2.5 ГэВ при среднем токе 100–120 мА. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали с использованием стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения μ_0 , после чего проводили Фурье-преобразование выделенного EXAFS (χ)-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2.5 до 12–13 Å⁻¹ с весовой функцией k^3 . Точные параметры ближайшего окружения иона цинка в исследованных соединениях определяли нелинейной подгонкой параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS и выделенного из полного спектра поглощения методом Фурье-фильтрации. Указанную процедуру производили с использованием пакета программ IFFEFIT [30]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [31]. 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 (4).

$$Q^2 = \frac{\sum_{i=1}^m w(k_i) [k_i \chi_{\text{exp}}(k_i) - k_i \chi_{\text{th}}(k_i)]^2}{\sum_{i=1}^m w(k_i) [k_i \chi_{\text{exp}}(k_i)]^2} \quad (4)$$

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

Антибактериальную активность оценивали с использованием штаммов *Staphylococcus aureus* 6538 P и *Escherichia coli* F 50 (полевые изоляты из коллекции Ростовской областной ветеринарной лаборатории) методом диффузии в агар [17, 32]. Фуразолидон использовали в качестве эталона. Уровень антибактериальной активности определяли по диаметру зон ингибирования роста.

Фунгистатическую активность определяли на культуре грибов рода *Penicillium*, вида *Penicillium italicum* Wehmer (1894) (полевой изолят) из коллекции микромицетов лаборатории микотоксикологии ФГБНУ Северокавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института по методике [32]. Препарат сравнения – фундазол.

Протистоцидную активность изучали на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят), коллекция лаборатории паразитологии Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института, методом серийных разведений по методике [17, 26]. Препарат сравнения – байкокс (2.5 %-ный раствор толтразурила) в виде водных растворов в тех же концентрациях, что для испытуемых соединений.

Общая методика получения азометинов 1а–г. К горячему раствору 1.35 г (10 ммоль) 2,4,6-триметиланилина в 5 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли горячий раствор 10 ммоль галогенозамещенного салицилового альдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную массу перемешивали 1 ч при 100°C, затем охлаждали до комнатной температуры и приливали 10 мл этанола. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакуумном шкафу при 100°C.

2-[(E)-(2,4,6-Триметилфенил)иминометил]-4-хлорфенол (1а) получали из 2,4,6-триметила-

нилина и 1.56 г 2-гидрокси-5-хлорбензальдегида. Выход 2.27 г (83%), оранжевый порошок, т. пл. 90–92°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 ср (CH=N), 1278 ср (Ph–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.09 с (6H, 2CH₃), 2.23 с (3H, CH₃), 6.92 с (2H_{Ar}), 7.45 д. д. (1H_{Ar}, ³J 9.0, ⁴J 3.0 Гц), 7.74 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.7 Гц), 8.56 с (1H, CH=N), 12.93 с (1H, OH). Найдено, %: C 70.31; H 5.95; N 5.13. C₁₆H₁₆ClNO. Вычислено, %: C 70.20; H 5.89; N 5.12.

4-Бром-2-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]фенол (1б) получали из 2,4,6-триметиланилина и 2.01 г 5-бром-2-гидроксибензальдегида. Выход 2.48 г (78%), желтый порошок, т. пл. 96–98°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1618 ср (CH=N), 1276 ср (Ph–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.09 с (6H, CH₃), 2.23 с (3H, CH₃), 6.92 с (2H_{Ar}), 6.95 д. (1H_{Ar}, ³J 8.7 Гц), 7.55 д. д. (1H_{Ar}, ³J 9.0, ⁴J 2.4 Гц), 7.86 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.4 Гц), 8.56 с (1H, CH=N), 12.97 с (1H, OH). Найдено, %: C 60.30; H 5.12; N 4.44. C₁₆H₁₆BrNO. Вычислено, %: C 60.39; H 5.06; N 4.40.

6-[(E)-(2,4,6-Триметилфенил)иминометил]-2,4-дихлорфенол (1в) получали из 2,4,6-триметиланилина и 1.91 г 2-гидрокси-3,5-дихлорбензальдегида. Выход 2.49 г (81%), желтый порошок, т. пл. 128–130°C (AcOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 с (CH=N), 1275 ср (Ph–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.13 с (6H, CH₃), 2.4 с (3H, CH₃), 6.96 с (2H_{Ar}), 7.73 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.4 Гц), 7.74 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.4 Гц), 8.64 с (1H, CH=N), 14.33 с (1H, OH). Найдено, %: C 62.30; H 4.87; N 4.50. C₁₆H₁₅Cl₂NO. Вычислено, %: C 62.35; H 4.91; N 4.54.

2,4-Дибром-6-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]фенол (1г) получали из 2,4,6-триметиланилина и 2.8 г 3,5-дибром-2-гидроксибензальдегида. Выход 3.49 г (88%), оранжевый порошок, т. пл. 120–121°C (AcOH) (т. пл. 88–93°C [41]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1617 с (CH=N), 1275 ср (Ph–O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 2.13 с (6H, CH₃), 2.24 с (3H, CH₃), 6.95 с (2H_{Ar}), 7.88 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.4 Гц), 7.92 д. (1H_{Ar}, ⁴J 2.1 Гц), 8.61 с (1H, CH=N), 14.48 с (1H, OH). Найдено, %: C 48.35; H 3.76; N 3.49. C₁₆H₁₅Br₂NO. Вычислено, %: C 48.39; H 3.81; N 3.53.

Общая методика получения комплексов 2а–г. К кипящему раствору 2 ммоль азометина

1а-г в 30 мл смеси метанола и хлороформа (1:1) прибавляли раствор 0.22 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка в 5 мл метанола. Затем по каплям прибавляли раствор 0.08 г (2 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл метанола. Реакционную массу кипятили 2 ч, по каплям приливали раствор 0.08 г (2 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен–метанол, 2:1, и сушили в вакуумном шкафу при 100°C.

Бис[2-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]-4-хлорфенолят] цинка(II) (2а) получали из 0.55 г (2 ммоль) азометина **1а**. Выход 0.43 г (71%), желтый порошок, т. пл. 254–256°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607 с (CH=N), 1315 с (Ph–O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.74 с (12H, CH₃), 2.21 с (6H, CH₃), 6.57 д (2H_{Ar}, 3J 9.0 Гц), 6.83 с (4H_{Ar}), 7.27 д. д (2H_{Ar}, 3J 9.8, 4J 2.7 Гц), 7.38 д (2H_{Ar}, 4J 3.0 Гц), 8.22 с (2H, CH=N). Найдено, %: С 62.77; Н 4.88; N 4.45; Zn 10.98. C₃₂H₃₀Cl₂N₂O₂Zn. Вычислено, %: С 62.92; Н 4.95; N 4.59; Zn 10.70.

Бис[4-бром-2-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]фенолят] цинка(II) (2б) получали из 0.64 г (2 ммоль) азометина **1б**. Выход 0.50 г (71%), желтый порошок, т. пл. 270–272°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1606 с (CH=N), 1313 с (Ph–O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.74 с (12H, CH₃), 2.21 с (6H, CH₃), 6.51 д (2H_{Ar}, 3J 9.0 Гц), 6.83 с (4H_{Ar}), 7.36 д. д (2H_{Ar}, 3J 9.0, 4J 2.7 Гц), 7.49 д (2H_{Ar}, 4J 2.7 Гц), 8.21 с (2H, 2CH=N). Найдено, %: С 54.86; Н 4.25; N 3.93; Zn 9.24. C₃₂H₃₀Br₂N₂O₂Zn. Вычислено, %: С 54.92; Н 4.32; N 4.00; Zn 9.34.

Бис[6-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]-2,4-дихлорфенолят] цинка(II) (2в) получали из 0.62 г (2 ммоль) азометина **1в**. Выход 0.48 г (71%), желтый порошок, т. пл. 190–192°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1613 с (CH=N), 1310 с (Ph–O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.88 с (12H, CH₃), 2.2 с (6H, 2CH₃), 6.79 с (4H_{Ar}), 7.33 д (2H_{Ar}, 4J 2.7 Гц), 7.39 д (2H_{Ar}, 4J 2.4 Гц), 8.21 с (2H, CH=N). Найдено, %: С 56.65; Н 4.01; N 4.20; Zn 9.59. C₃₂H₂₈Cl₄N₂O₂Zn. Вычислено, %: С 56.154; Н 4.15; N 4.12; Zn 9.62.

Бис[2,4-дибром-6-[(E)-(2,4,6-триметилфенил)иминометил]фенолят] цинка(II) (2г) получали из 0.79 г (2 ммоль) азометина **1г**. Выход 0.63 г (739%), желтый порошок, т. пл. 288–290°C.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1612 с (CH=N), 1314 с (Ph–O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.89 с (12H, CH₃), 2.2 с (6H, CH₃), 6.8 с (4H_{Ar}), 7.49 д (2H_{Ar}, 4J 2.7 Гц), 7.63 д (2H_{Ar}, 4J 2.4 Гц), 8.20 с (2H, CH=N). Найдено, %: С 44.72; Н 3.20; N 3.31; Zn 7.55. C₃₂H₂₈Br₄N₂O₂Zn. Вычислено, %: С 44.82; Н 3.29; N 3.27; Zn 7.62.

Бис[2-(фенилиминометил)фенолят] цинка(II) **4** получали из 0.39 г (2 ммоль) 2-(фенилиминометил)фенола **3** и 0.22 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка(II) по методике [33].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Милутка Максим Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4265-8540>

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

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

Кощиенко Юрий Владимирович, ORCID , <https://orcid.org/0000-0002-6937-0152>

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

Ураев Али Исхакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5321-5668>

Тригуб Александр Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1823-887X>

Гусев Алексей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5674-1519>

Зубенко Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7943-7667>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90044 «Аспиранты»), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZEG-2020-0030, исследование термических и люминесцентных свойств, Гусев А.Н.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry/ Eds A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York; Basel: Marcel Dekker, 2003. 513 p. doi 10.1023/B:RU CO.0000011647.15103.04
2. *Vigato P.A., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248. N 17–20. P. 1717. doi 10.1016/j.ccr.2003.09.003
3. *Vigato P.A., Tamburini S., Bertolo L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. N 11–12. P. 1311. doi 10.1016/j.ccr.2006.11.016
4. *Vigato P.A., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. N 18–20. P. 1871. doi 10.1016/j.ccr.2007.10.030
5. *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
6. *Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I.* // *J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 62. N 2. P. 151. doi 10.1080/00958970802398178
7. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Sennikova E.V., Minkin V.I.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2009. Vol. 97. P. 291. doi 10.1016/S0065-2725(08)00205-5
8. *Vlasenko V.G., Burlov A.S., Koshchienko Yu.V., Kiskin M.A., Garnovskii D.A., Zubavichus Ya.V., Kolodina A.A., Trigub A.L., Zubenko A.A., Drobin Yu.D.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 510. P. 119776. doi 10.1016/j.ica.2020.119766
9. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Fetisov L.N., Kolodina A.A., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L., Levchenkov S.I., Garnovskii D.A.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 154. P. 65. doi 10.1016/j.poly.2018.07.034
10. *Adhikary C., Banerjee S., Chakraborty J., Ianelli S.* // *Polyhedron.* 2013. Vol. 65. P. 48. doi 10.1016/j.poly.2013.08.019
11. *Savir S., Wei Z.J., Liew J.W.K., Vythilingam I., Lim Y.A.L., Saad H.M., Sim K.S., Tan K.W.* // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1211. P. 128090. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128090
12. *Parsekar S.U., Haldar P., Antharjanam P.K.S., Kumar M., Koley A.P.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. P. e6152. doi 10.1002/aoc.6152
13. *Kargar H., Behjatmanesh-Ardakani R., Torabi V., Sarvian A., Kazemi Z., Chavoshpour-Natanzi Z., Mirkhani V., Sahraei A., Tahir M.N., Ashfaq M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 514. P. 120004. doi 10.1016/j.ica.2020.120004
14. *Ribeiro N., Bulut I., Cevatemre B., Teixeira C., Yildizhan Y., Andre V., Adao P., Pessoa J.C., Acilan C., Correia I.* // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 157. doi 10.1039/d0dt03331f
15. *Shah S.S., Shah D., Khan I., Ahmad S., Ali U., Rahman A.U.* // *Res. Appl. Chem.* 2020. Vol. 10. P. 6936. doi 10.33263/BRIACI06.69366963
16. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Kiskin M.A., Kolodina A.A., Garnovskii D.A., Trigub A.L., Metelitsa A.V.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2020. Vol. 34. P. e5302. doi.org/10.1002/aoc.5302
17. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Borodkin G.S., Metelitsa A.V., Zubavichus Ya.V., Garnovskii D.A.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 144. P. 249. doi 10.1016/j.poly.2018.01.020
18. *Burlov A.S., Mal'tsev E.I., Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Dmitriev A.V., Lypenko D.A., Vannikov A.V., Dorovatovskii P.V., Lazarensko V.A., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N.* // *Polyhedron.* 2017. Vol. 133. P. 231. doi 10.1016/j.poly.2017.05.045
19. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Dmitriev A.V., Chesnokov V.V., Uraev A.I., Garnovskii D.A., Zubavichus Y.V., Trigub A.L., Vasilchenko I.S., Lypenko D.A., Mal'tsev E.I., Lifintseva T.V., Borodkin G.S.* // *Synth. Met.* 2015. Vol. 203. P. 156. doi 10.1016/j.synthmet.2015.02.028
20. *Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V., Kryukova M.A., Baryshnikov G.V., Karaush-Karmazin N.N., Minaeva V.A., Minaev B.F., Ivaniuk K., Stakhira P., Ågren H., Linert W.* // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021. Vol. 3. N. 8. P. 3436. doi 10.1021/acsaeml.1c00402
21. *Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A., Minaev B.F., Ivaniuk K., Stakhira P., Ågren H., Linert W.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2019. Vol. 123. N 18. P. 11850. doi 10.1021/acs.jpcc.9b02171
22. *Lu X.-H., Xia Q.-H., Zhan H.-J., Yuan H.-X., Ye C.-P., Su K.-X., Xu G.* // *J. Mol. Catal. (A).* 2006. Vol. 250. P. 62. doi 10.1016/j.molcata.2006.01.055
23. *Bunce S., Cross R.J., Farrugia L.J., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J.* // *Polyhedron.* 1998. Vol. 17. P. 4179. doi 10.1016/S0277-5387(98)00226-5
24. *Payne J., McKeown P., Mahon M.F., Emanuels-son E.A.C., Jones M.D.* // *Polym. Chem.* 2020. Vol. 11. P. 2381. doi 10.1039/d0py00192a
25. *Jones M.D., Davidson M.G., Keir C.G., Hughes L.M., Mahon M.F., Apperley D.C.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. P. 635. doi 10.1002/ejic.200801049
26. *Милутка М.С., Бурлов А.С., Власенко В.Г., Коциенко Ю.В., Макарова Н.И., Метелица А.В., Коршунова Е.В., Тригуб А.Л., Зубенко А.А., Клименко А.И.* // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. Вып. 9. С. 1426. doi

- 10.31857/S0044460X21090146; *Milutka M. S., Burlov A. S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Korshunova E.V. Trigub A.L. Zubenko A.A., Klimenko A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91 P. 1706. doi.org/10.1134/S1070363221090140
27. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Milutka M.S., Mal'tsev E.I., Dmitriev A.V., Lypenko D.A., Nekrasova N.V., Kolodina A.A., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Lazarenko V.A., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Garnovskii D.A.* // Appl. Organomet. Chem. 2021. Vol. 35. N 2. P. e6107. doi 10.1002/aoc.6107
28. *Zhi-Qiang Feng, Xiao-Li Yang, Yuan-Feng Ye.* // Sci. World J. Vol. 2013. N 956840. doi 10.1155/2013/956840
29. *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
30. *Newville M.* // J. Synchrotron Rad. 2001. Vol. 8. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290
31. *Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C.* // Phys. Rev. 1995. Vol. 52. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
32. *Фетисов Л.Н., Зубенко А.А., Бодряков А.Н., Бодрякова М.А.* // Международный паразитологический симпозиум Современные проблемы общей и частной паразитологии, 2012. С.70.
33. *Садиков Г.Г., Ткачев В.В., Анцышклина А.С., Сергиенко В.С., Гарновский А.Д.* // ЖХХ. 2005. Т. 50. № 11. С. 1806; *Sadikov G.G., Tkachev V.V., Antsyshkina A.S., Sergienko V.S., Garnovskii A.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 50. P. 1689.

Zinc(II) Complexes with Azomethine Compounds Based on 2,4,6-Trimethylaniline and Halogen-Substituted 2-Hydroxybenzaldehyde

M. S. Milutka^a, A. S. Burlov^{a,*}, V. G. Vlasenko^b, Ju. V. Koshchienko^a, E. V. Korshunova^a, A. I. Uraev^a, A. L. Trigub^c, A. A. Zubenko^d, A. I. Klimenko^d, A. N. Gusev^e

^a Scientific Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^c National Research Center "Kurchatov Institute," Moscow, 123182 Russia

^d North Caucasian Zonal Research Veterinary Institute, Novocherkassk, 346421 Russia

^e Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Received March 25, 2022; revised June 6, 2022; accepted June 10, 2022

A number of azomethine compounds of 2,4,6-trimethylaniline with halogen-substituted 2-hydroxybenzaldehyde and their zinc(II) complexes were synthesized. Structure of azomethines and zinc complexes was established by elemental analysis, IR, ¹H NMR, and X-ray spectroscopy data. All complexes ZnL₂ have a tetrahedral structure. The photoluminescent properties of azomethines and zinc complexes in methylene chloride solution and in solid form were studied. It was found that the quantum yields of azomethines significantly enhanced with compare with zinc complexes (0.45–2.02%) and lies in the range of 4.66–12.16%. It was observed that there was little difference between average photoluminescence lifetimes for azomethines and their complexes, which are in the range of values from 2.00 to 2.87 ns. Biological activity of the azomethines and zinc complexes was studied.

Keywords: azomethines, zinc complexes, photoluminescence, biological activity