

УДК 541.49:47.785.51:544.163.3:543.428.3

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II) и Zn(II) 1-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕНАМИНО)БЕНЗИМИДАЗОЛИНОНА-2

© 2021 г. И. С. Васильченко^а, В. Г. Власенко^{б, *}, Т. А. Кузьменко^а, Л. Н. Диваева^а,
Г. С. Бородкин^а, С. И. Левченков^с, С. Б. Зайченко^а, Е. В. Коршунова^а,
Б. В. Чальцев^а, А. С. Бурлов^{а, **}

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

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

^сЮжный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: vgvlasenko@sfedu.ru

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

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Синтезированы и исследованы новые азометин 1-(2-гидроксибензилиденамино)бензимидазолин-2 и комплексы Cu(II), Co(II) и Zn(II) на его основе. Строение азометина и комплексов металлов установлено по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. Показано, что все комплексы имеют моноядерное строение с общей формулой M(HL)₂. Для комплекса меди наблюдается слабый обмен антиферромагнитного типа между ионами меди за счет образования межмолекулярных водородных связей N–H...O=C.

Ключевые слова: 1-аминобензимидазолон-2, азометины, металлокомплексы, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ЯМР ¹H, EXAFS, магнетохимия.

DOI: 10.31857/S1028096021100204

ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические соединения, содержащие бензимидазольный фрагмент, вызывают постоянный научный и практический интерес из-за их важной роли в каталитических и медицинских областях [1–3]. Азометиновые соединения N-аминоазолов и их комплексы металлов обладают широким спектром биологической и хемосенсорной активности [4–8]. Изучение координационной способности оснований Шиффа по отношению к ионам металлов, исследование их спектральных характеристик в последние годы является очень важной областью в разработке зондов молекул ДНК и химиотерапевтических препаратов [9–11], в качестве сенсоров для мониторинга клеточных процессов в живых организмах и флуоресцентных датчиков для отслеживания изменений концентраций ионов металлов [12]. Также производные пиразолов и бензимидазолов играют важную

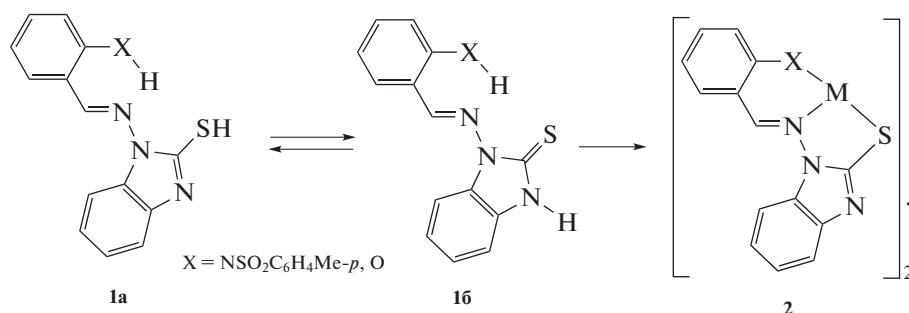
роль в разработке противораковых лекарств, эффективно подавляющих развитие новообразований [13, 14]. Особенно большое значение приобрели производные бензимидазолон-2 при создании различных фармакологических препаратов, являющихся ненуклеозидными ингибиторами обратной транскриптазы ВИЧ-1 [15]. Исследования этих соединений показали, что природа заместителей бензольного кольца бензимидазолон-2 фрагмента значительно влияет на активность против ВИЧ этого класса сильнодействующих антиретровирусных агентов [16–19].

Наличие в основаниях Шиффа N-аминоазолов нескольких донорных центров делает их перспективными моделями для изучения конкурентной координации металлов и позволяет получать моноядерные и полиядерные комплексы с различным лигандным окружением и геометрией хе-

латного узла, обладающих интересными магнитными характеристиками [20–22].

Ранее [23, 24] были получены альдимины 1-аминобензимидазолтиона-2 (**1**) и металлокомплексы **2** ($M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}$) на их основе. Было показа-

но, что в твердом виде и в растворе хлористого метилена исследованные альдимины существуют в тионном виде **1б** и образуют со всеми исследованными двухвалентными металлами биядерные комплексы типа **2**.



Представляет интерес исследование строения и комплексообразования кислородного аналога азометина **1**. В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования строения и свойств новых соединений: 1-(2-гидроксибензалиденамино)бензимидазолинона-2 (**3**) и его комплексов Cu(II), Co(II) и Zn(II) (**4a–4в**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для получения азометина **3** служили 2-гидроксибензальдегид (CAS 90-02-8) промышленного производства и синтезированный по описанным методикам [25, 26] 1-аминобензимидазолон-2.

Спектр ЯМР ¹H раствора лиганда **3** и комплекса цинка **4в** в ДМСО-*d*₆ записан на приборе UNITY-300 (Varian) в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии ²H в ДМСО-*d*₆.

Магнетохимические измерения проведены на SQUID-магнетометре MPMS-5S Quantum Design в интервале температур 2–300 К и магнитном поле 5 кЭ. ИК-спектры регистрировали на приборе Varian-Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения в порошке.

Рентгеновские спектры *K*-краев поглощения Cu, Co и Zn получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона,

нормирования на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения μ_0 , после чего проводилось 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. Полученный модуль фурье-трансформанты EXAFS с точностью до фазового сдвига соответствовал радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего иона металла. 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. Указанную нелинейную подгонку проводили с использованием пакета программ IFFEFIT [27]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [28]. 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.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [29, 30] и валентно-расщепленного базиса гауссовых функций, расширенного поляризационными *d*-функциями на тяжелых атомах 6-311++G(d,p) [31]. Использовалась программа Gaussian'09 [32]. Геометрию молекул оп-

тимизировали без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды [33] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию.

1-(2-Гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинон-2 (3)

Раствор 1.04 г (7 ммоль) 1-аминобензимидазола-2 [25, 26] и 0.75 мл (7 ммоль) 2-гидроксibenзальдегида в 15 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 3 ч. Выделяющийся после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуумном шкафу. Выход 1.350 г (76%). Получены бесцветные волокнистые кристаллы, температура плавления 261°C (из бутанола). Найдено: С 66.39; Н 4.16; N 16.49 мас. %. Для $C_{14}H_{11}N_3O_2$ вычислено: С 66.40; Н 4.38; N 16.59 мас. %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), химический сдвиг δ (м – мультиплет, с – синглет): 6.80–7.80 (8H, м, $C_{Ar}-H$), 9.92 (1H, с, HC=N), 10.33 (1H, с, NH), 11.21 м.д. (1H, с, OH). ИК-спектр, ν : 1601 (C=N), 1701 (C=O), 3144 (NH), 3430 cm^{-1} (OH).

Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]медь (4a)

К горячему раствору 0.25 г (1 ммоль) имина 3 в 10 мл бутанола добавляли горячий раствор 0.1 г (0.5 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) в 10 мл метанола. После кипячения реакционной смеси в течение 2 ч выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом и сушили в вакуумном шкафу при 100°C. Получен темно-зеленый

порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.322 г (51%). Найдено: С 59.23; Н 3.53; N 14.77 мас. %. Для $C_{28}H_{20}N_6O_4Cu$ вычислено: С 59.20; Н 3.55; N 14.79 мас. %. ИК-спектр, ν : 1618 (C=N), 1634 (C=O), 3171 cm^{-1} (NH).

Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]кобальт (4б)

Синтезировали по аналогичной методике с использованием тетрагидрата ацетата кобальта(II). Получен оранжевый порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.240 г (43%). Найдено: С 59.64; Н 3.56; N 14.85 мас. %. Для $C_{28}H_{20}N_6O_4Co$ вычислено: С 59.69; Н 3.58; N 14.92 мас. %. ИК-спектр, ν : 1620 (C=N), 1700 (C=O), 3177 cm^{-1} (NH), $\mu_{эф}$ = 4.85 μ_B (294 К).

Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]цинк (4в)

Синтезировали по аналогичной методике с использованием дигидрата ацетата цинка(II). Получен бледно-желтый порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.296 г (52%). Найдено: С 59.67; Н 3.56; N 14.89 мас. %. Для $C_{28}H_{20}N_6O_4Zn$ вычислено: С 59.69; Н 3.58; N 14.92 мас. %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), химический сдвиг δ : 6.62–7.52 (8H, м, $C_{Ar}-H$), 9.62 (1H, с, HC=N), 10.28 м.д. (1H, с, NH). ИК-спектр, ν : 1620 (C=N), 1662 (ν C=O), 3164 cm^{-1} (ν NH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе получен 1-салицилиден-иминобензимидазолон-2 (3), исследованы его строение в растворе ДМСО и твердой фазе, а также комплексообразование с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} .

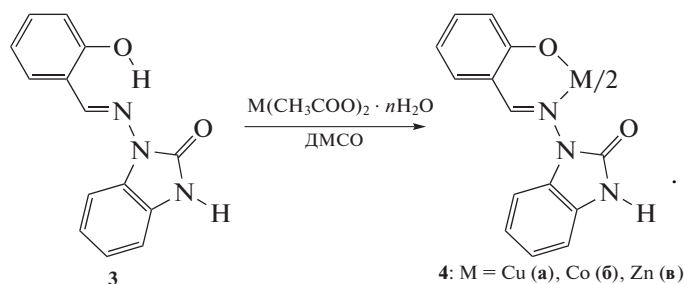
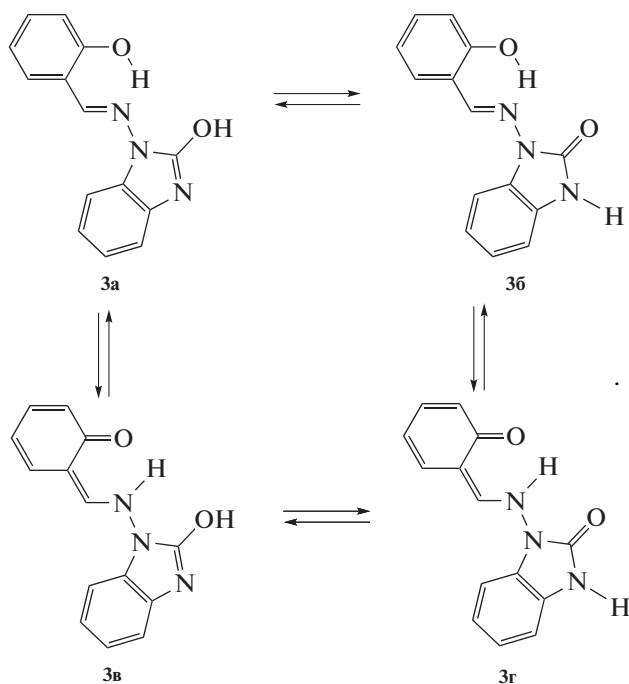


Таблица 1. Рассчитанные значения энергии E и относительная устойчивость Δ таутомеров **3а–3г** в газовой фазе (ГФ) и в растворе ДМСО

Таутомер	E , ат. ед. (ГФ)	Δ , ккал/моль (ГФ)	E , ат. ед. (ДМСО)	Δ , ккал/моль (ДМСО)
3б	–855.0476883	0	–855.0764083	0
3г	–855.0358246	7.4	–855.0699515	4.1
3а	–855.0231294	15.4	–855.0490305	17.2
3в	–855.0123382	22.2	–855.0459433	19.1

Для азометина **3**, так же, как и для его аналога **1**, можно ожидать образование нескольких таутомерных форм.



Для определения относительной устойчивости таутомерных форм соединения **3** был проведен квантово-химический расчет методом функционала плотности (табл. 1). На основании полученных расчетных данных о прототропной таутомерии в азометинах **3** установлено, что равновесие осуществляется в основном между енолиминной (**3б**) и кетоаминовой (**3г**) формами (в растворе ДМСО энергия составляет 4.1 ккал/моль), при котором осуществляется обратимый внутримолекулярный перенос протона, приводящий к перераспределению π -электронов в ароматической части молекулярной структуры соединения. Такой обратимый внутримолекулярный перенос протона, обусловленный электростатическими различиями между атомами кислорода и азота салицилидениминового фрагмента, может осуществляться через таутомерную цвиттерийную форму основания Шиффа. Существование таутомерного равновесия в растворах для салицилальдегидных

оснований Шиффа и их производных многократно подтверждено различными экспериментальными методами [34–37]. Также установлено, в том числе и методом рентгеноструктурного анализа, что большинство этих соединений кристаллизуются преимущественно в виде енолиминовых таутомеров [38, 39], хотя существует ряд примеров, подтверждающих наличие кетоаминовой формы в твердом состоянии, сосуществование как енол/кето-таутомеров в кристалле, так и некоторых десмотропных систем [40–43].

Наличие в ИК-спектре азометина **3** характерной полосы поглощения группы $C=O$ при 1701 см^{-1} , полосы поглощения группы NH бензимидазольного цикла при 3144 см^{-1} , а также полосы поглощения гидроксильной группы при 3430 см^{-1} позволяет приписать указанному соединению в твердом состоянии фенолиминную бензимидазолоновую таутомерную форму **3б**.

По данным спектроскопии ЯМР 1H сделан вывод о том, что азометиновое производное 1-аминобензимидазолин-2-она в растворе ДМСО также существует исключительно в фенолиминной бензимидазолоновой таутомерной форме **3б**. В пользу данного вывода свидетельствует синглетный характер сигнала протона группы $HC=N$ при $\delta_H = 9.92$ м.д. и наличие сигнала протона группы NH бензимидазольного цикла при $\delta_H = 10.33$ м.д. Согласно данным элементного анализа комплексы **4** имеют состав $M(HL)_2$, где H_2L – альдимин 1-аминобензимидазолинона-2.

В ИК-спектрах комплексов **4**, полученных на основе имида, исчезает широкая полоса поглощения $\nu O-H$ (3430 см^{-1}) и проявляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп $\nu C=O$ ($1634, 1700$ и 1662 см^{-1}), $\nu N-H$ ($3171, 3177$ и 3164 см^{-1}) для комплексов меди, кобальта и цинка соответственно.

Величина эффективного магнитного момента для комплекса кобальта **4б** составляет $\mu_{эф} = 4.85\ \mu_B$ (294 К), она характерна для высокоспиновых тетраэдрических комплексов $Co(II)$ и не меняется с понижением температуры, что в совокупности с

данными элементного анализа позволяет приписать ему мооядерное строение с составом $\text{Co}(\text{HL})_2$.

Согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии комплекс цинка **4в** также имеет аналогичное с $\text{Zn}(\text{HL})_2$ мооядерное строение. В спектре ЯМР ^1H этого комплекса исчезает сигнал протона OH -группы лиганда, синглетный сигнал протонов $\text{CH}=\text{N}$ -групп смещается в сильное поле и проявляется при 9.62 м.д. Сигнал протонов NH бензимидазольного фрагмента лиганда незначительно смещается до 10.28 м.д. В ИК-спектре комплекса **4в** исчезают полосы поглощения около 3430 см^{-1} , соответствующие OH -группе лиганда, полоса поглощения $\nu\text{CH}=\text{N}$ смещается по сравнению с **3** в высокочастотную область на 19 см^{-1} , а полоса поглощения $\nu\text{C}=\text{O}$ смещается в низкочастотную область на 39 см^{-1} . Такое поведение спектроскопических (ИК и ЯМР ^1H) характеристик свидетельствует о депротонировании лиганда **3** и образовании хелатной структуры **4в**. Понижение частоты валентных колебаний связи $\nu\text{C}=\text{O}$ в комплексе меди **4а** по сравнению с положением этой полосы в спектрах азотетина **3** и данные элементного анализа позволяют предположить реализацию в данном соединении мооядерного строения состава $\text{Cu}(\text{HL})_2$, аналогичного комплексам кобальта и цинка **4б**, **4в**.

Подтверждением этого вывода является магнетохимическое исследование комплекса **4а** в интервале температур 300–30 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **4а** (рис. 1) хорошо описывается в рамках изотропной модели Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [44, 45]: $2J = -4.6\text{ см}^{-1}$, $g = 2.06$, среднеквадратичная ошибка $R = 0.84\%$. Близкие значения параметра магнитного обмена были ранее зафиксированы в мооядерных комплексах меди, молекулы которых объединены в димеры, связанные водородными связями, посредством молекул ассоциированного метанола [46, 47]. Ниже 30 К наблюдается существенное отклонение экспериментальных значений от теоретической зависимости; можно предположить, что имеет место фазовый переход второго рода и комплекс является слабым антиферромагнетиком. На основании ИК-спектров и данных магнетохимических измерений можно утверждать, что молекулы комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ **4а** образуют димеры за счет межмолекулярных водородных связей $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Локальное атомное строение комплексов **4а**–**4в** определено по данным рентгеновской спектроскопии K -краев поглощения Cu , Co и Zn : XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) и EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Struc-

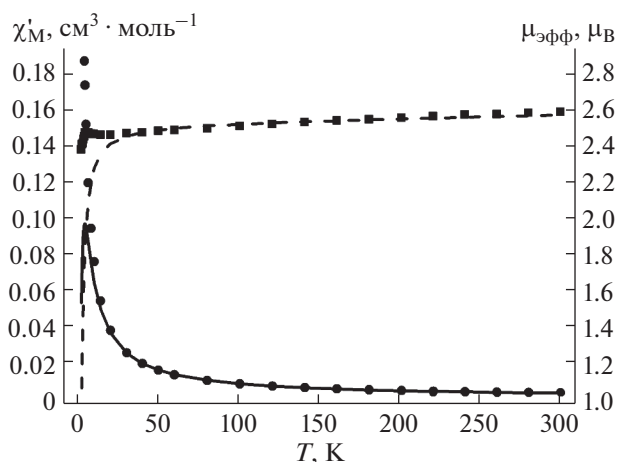


Рис. 1. Температурная зависимость χ'_M (●) и $\mu_{\text{эфф}}$ (■) комплекса **4а**; линии соответствуют теоретической зависимости.

ture). На рис. 2 приведены нормированные спектры XANES и соответствующие модули фурье-трансформанты спектров EXAFS для комплексов **4а**–**4в**, на вставке к рис. 2а показаны также первые производные $d\mu/dE$, где μ – массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения.

Энергетические и структурные особенности спектров XANES K -края поглощения, включающие пики до ~ 10 – 15 эВ перед краем, непосредственно область края и до ~ 50 эВ после края, обусловлены многими факторами: они чувствительны к степени окисления поглощающего атома из-за эффектов экранирования $1s$ -дырки, химическому составу, количественным характеристикам координационного окружения иона металла и симметрии координационного полиэдра. Предкраевые особенности возникают из-за квадрупольных электронных переходов $1s \rightarrow 3d$ атомных орбиталей металла, которые дают очень слабую интенсивность рентгеновских спектров поглощения из-за низкой вероятности перехода. Однако в случае симметрии окружения, отличной от идеально октаэдрической или плоско-квадратной (при отсутствии центра инверсии), эти запрещенные электрические дипольные переходы могут быть интенсивными из-за смешивания атомных $3d$ – $4p$ -орбиталей металла [48–50].

Спектры XANES комплекса **4а** характеризуются наличием малоинтенсивного предкраевого пика A при 8973.6 эВ и интенсивного пика B при 8981.2 эВ непосредственно на $\text{Cu}K$ -крае поглощения. Наличие такого интенсивного и хорошо разрешимого пика B в спектре XANES характерно для плоско-квадратного координационного центра в комплексах и обусловлено проявлением ва-

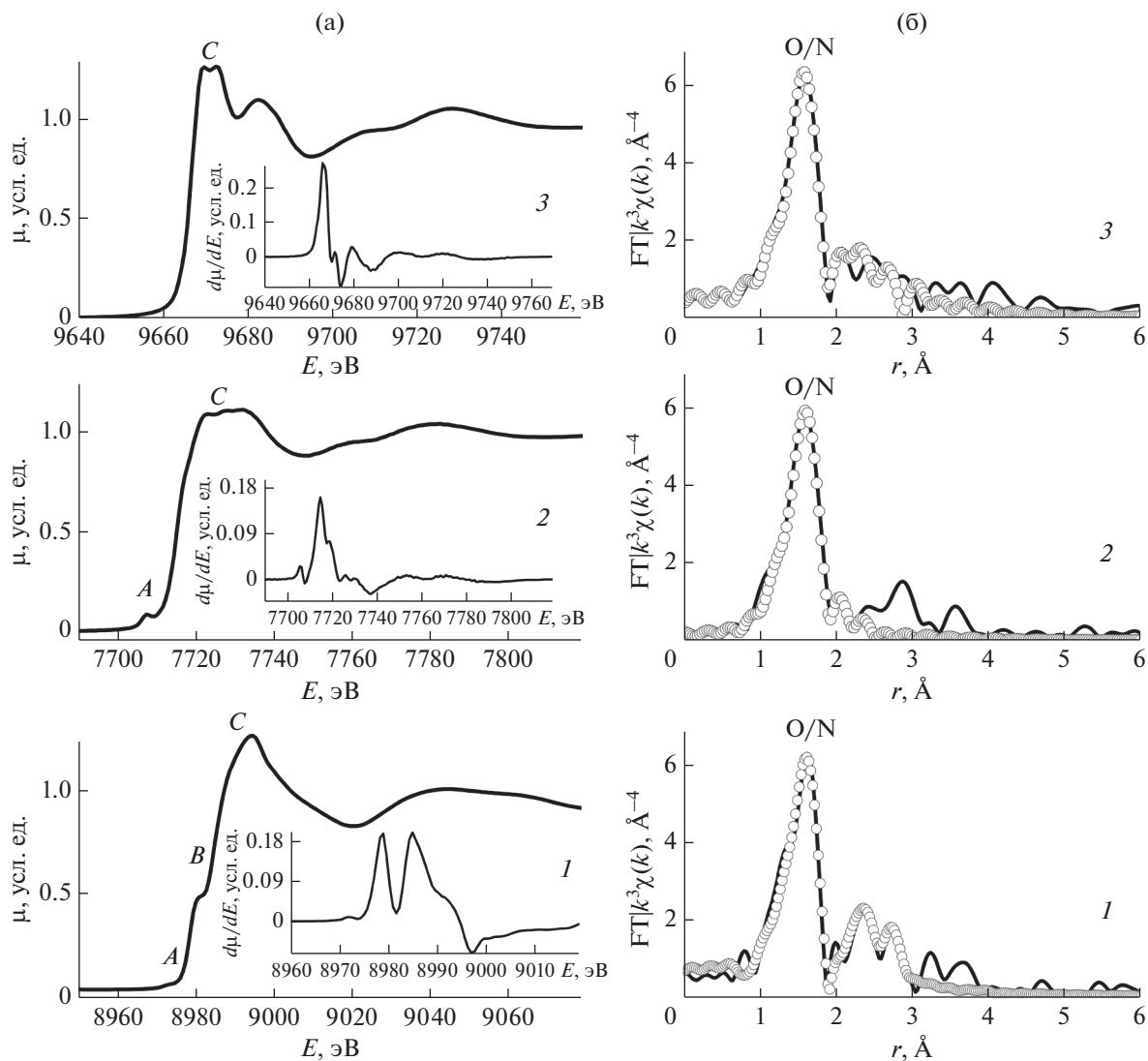


Рис. 2. Нормированные спектры XANES и их первые производные $d\mu/dE$ (на вставке) (а) и соответствующие модули фурье-трансформанты спектров EXAFS K -краев поглощения Cu (1), Co (2) и Zn (3) соединений **4a–4в** (б): сплошные линии – экспериментальные данные, пустые кружки – теория.

кантной атомной орбитали металла p_z (ось z перпендикулярна плоскости N_2O_2). Проявление компоненты B наряду с очень малой интенсивностью предкраевого пика A в рентгеновском CuK -спектре поглощения позволяет заключить, что в комплексе **4a** ион меди имеет плоско-квадратное атомное окружение. Этот вывод подтверждает и рассмотрение первой производной $d\mu/dE$ спектра XANES этого соединения, которая имеет несколько хорошо разрешимых максимумов, обусловленных расщеплением p -орбиталей меди в поле, образованном плоско-квадратным окружением атомов ближайшей координационной сферы.

Интенсивность предкраевого пика A при 7707.7 эВ в спектре XANES комплекса **4б** значи-

тельно выше, что указывает на несимметричное окружение иона кобальта, способствующее значительному смешиванию атомных орбиталей $3d$ – $4p$ металла. Первая производная $d\mu/dE$ спектра XANES этого соединения представляет собой широкий максимум, имеющий особенности в виде дополнительного плеча. Такие особенности характерны для тетраэдрических комплексов кобальта(II) [51, 52].

В спектре XANES комплекса **4в** отсутствует предкраевой пик в силу заполнения $3d$ -оболочки Zn(II). Однако положение ZnK -края при ~ 9667 эВ, определяемого по максимуму $d\mu/dE$, уширение этого максимума и наличие дополнительного высокоэнергетического плеча указывает, что ионы

Zn(II) в этом комплексе могут иметь тетраэдрическое окружение.

Такое качественное описание локального строения на основе рассмотрения спектров XANES нашло свое подтверждение при анализе спектров EXAFS *K*-краев поглощения, который позволил получить количественные характеристики структуры ближайшего атомного окружения ионов Cu(II), Co(II) и Zn(II) в комплексах **4a–4в**. На рис. 2б показаны модули фурье-трансформанты спектров EXAFS *K*-края поглощения этих соединений. На всех кривых наблюдается основной пик при $r = 1.61 \text{ \AA}$, обусловленный рассеянием фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере из атомов азота и кислорода лигандов. Остальные пики соответствуют следующим координационным сферам, содержащим различные атомы лигандов, в основном атомы углерода. В результате произведенных расчетов модельных спектров EXAFS установлено, что ближайшее окружение ионов металлов в комплексе **4a–4в** состоит из двух атомов азота и двух атомов кислорода со средними расстояниями Cu–O/N около 1.98 \AA , Co–O/N около 2.01 \AA и Zn–O/N около 2.03 \AA . Полученные значения факторов Дебая–Валлера типичны для координационной сферы такого радиуса и состава – около $0.0038–0.0045 \text{ \AA}^2$. Среднее расстояние Cu–O/N близко к соответствующему значению 2.005 \AA в комплексе меди **2**, определенному по данным рентгеноструктурного анализа: Cu–O(1) $1.899(1) \text{ \AA}$, Cu–O(2) $1.939(2) \text{ \AA}$, Cu–N(1) $1.970(2) \text{ \AA}$, Cu–N(2) $2.212(2) \text{ \AA}$ [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании совокупности экспериментальных данных ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии установлено, что комплексы Co(II) и Zn(II) 1-(2-гидроксибензилиденамино)бензимидазолинона-2 в отличие от димерных комплексов на основе альдиминов 1-аминобензимидазолтиона-2 имеют мономерное строение с общей формулой $M(\text{HL})_2$. Молекулы комплекса Cu(II) образуют димеры за счет образования межмолекулярных водородных связей $\text{N–H}\cdots\text{O}=\text{C}$, между ионами меди в данном соединении наблюдается слабый обмен антиферромагнитного типа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госу-

дарственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wright J.B.* // Chem. Rev. 1951. V. 48. P. 397. <https://doi.org/10.1021/cr6015a002>
2. Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam: Elsevier, 2004. V. 1. P. 125.
3. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III / Eds. Katritsky A.R., Ramsden C.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Amsterdam: Elsevier, 2008. V. 4. P. 143.
4. *Küçükgüzel Ş.G., Çikla-Süzgün P.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 830. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.033>
5. *Singh K., Barwa M.S., Tyagi P.* // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. № 1. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
6. *Bagihalli G.B., Avaji P.G., Patil S.A., Badami P.S.* // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. № 12. P. 2639. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.013>
7. *Yu J.-W., Wang Y., Wang Y.-B., Wang C.-F.* // J. Chem. Res. 2013. V. 37. № 3. P. 164. <https://doi.org/10.3184/174751913X13605940678869>
8. *Ko K.C., Wu J.-S., Kim H.J., Kwon P.S., Bartsch R.A., Lee J.Y., Kim J.S.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 11. P. 3165. <https://doi.org/10.1039/C0CC05421F>
9. *Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. S157. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>
10. *Sankarganesh M., Dhavethu Raja J., Sakthikumar K., Vijay Soloman R., Rajesh J., Athimoolam S., Vijayakumar V.* // Bioorg. Chem. 2018. V. 81. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.08.006>
11. *Karale B.K., Rindhe S.S., Rode M.A.* // Indian J. Pharm. Sci. 2015. V. 77. № 2. P. 230. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.156619>
12. *Yu C., Fu Q., Zhang J.* // Sensors. 2014. V. 14. P. 12560. <https://doi.org/10.3390/s140712560>
13. *Reddy T.S., Kulhari H., Reddy V.G., Bansal V., Kamal A., Shukla R.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 101. P. 790. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.031>
14. *Qiao X., Ma Z.-Y., Shao J., Bao W.-G., Xu J.-Y., Qiang Z.-Y., Lou J.-S.* // Biometals. 2014. V. 27. P. 155. <https://doi.org/10.1007/s10534-013-9696-1>
15. *Monforte A.-M., Rao A., Logoteta P., Ferro S., Luca L.D., Barreca M.L., Iraci N., Maga G., Clercq E.D., Pannecoque C., Chimirri A.* // Bioorg. Med. Chem. 2008. V. 16. P. 7429. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.06.012>
16. *Theberge C.R., Bednar R.A., Bell I.M., Corcoran H.A., Fay J.F., Hershey J.C., Johnston V.K., Kane S.A., Mosser S., Salvatore C.A., Williams T.M., Zartman C.B., Zhang X.F., Graham S.L., Vacca J.P.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18. P. 6122. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.10.019>
17. *Wang W., Cao H.P., Wolf S., Camacho-Horvitz M.S., Holak T.A., Dömling A.* // Bioorg. Med. Chem. 2013.

- V. 21. P. 3982.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.06.020>
18. *Omura H., Kawai M., Shima A., Iwata Y., Ito F., Masuda T., Ohta A., Makita N., Omoto K., Sugimoto H., Kikuchi A., Iwata H., Ando K.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008. V. 18. P. 3310.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.04.032>
 19. *Berry J.F., Ferraris D.V., Duvall B., Hin N., Rais R., Alt J., Thomas A. G., Rojas C., Hashimoto K., Slusher B.S., Tsukamoto T.* // *ACS Med. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 839. <https://doi.org/10.1021/ml300212a>
 20. *Zhang R., Wang Q., Li Q., Ma C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. № 8. P. 2762.
<https://doi.org/10.1016/j.jca.2008.12.017>
 21. *Yu H.-X., Ma J.-F., Xu H.-G., Li S.-L., Yang J., Liu Y.-Y., Cheng Y.-X.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691. № 16. P. 3531.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.05.002>
 22. *Mamedov V.A., Zhukova N.A., Sinyashin O.G.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.001>
 23. *Васильченко И.С., Кузьменко Т.А., Шестакова Т.Е., Борисенко Р.Н., Диваева Л.Н., Бурлов А.С., Борисенко Н.И., Уфлянд И.Е., Гарновский А.Д.* // *Коорд. химия.* 2005. Т. 31. № 10. С. 786.
 24. *Vasilchenko I.S., Lyssenko K.A., Kuz'menko T.A., Uraev A.I., Garnovskii D.A., Divaeva L.N., Burlov A.S.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 397.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.09.030>
 25. *Kornet M. J., Beaven W., Varia T.* // *J. Heterocyclic Chem.* 1985. V. 22. № 4. P. 1089.
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570220433>
 26. *Пожарский А.Ф., Нанавян И.М., Кузьменко В.В., Чернышев А.И., Орлов Ю.В., Клоев Н.А.* // *Химия гетероциклических соединений.* 1989. № 11. С. 1486.
 27. *Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* 2001. № 8. P. 96.
<https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
 28. *Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 2995.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
 29. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
 30. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
 31. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 724.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1674902>
 32. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
 33. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
 34. *Минкин В.И., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А.* Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1977.
 35. *Minkin V.I.* // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 661.
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198961040661>
 36. *Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J., Katritzky A.R., Denisko O.V.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2000. V. 76. P. 157.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(00\)76005-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(00)76005-3)
 37. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Co-ord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85032-Y](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85032-Y)
 38. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 3. С. 211.
 39. *Власенко В.Г., Бурлов А.С., Кузьменко Т.А., Козаков А.Т., Никольский А.В., Тригуб А.Л., Левченков С.И.* // *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 12. С. 2034.
 40. *Rubčić M., Užarević K., Halasz I., Bregović N., Mališ M., Đilović I., Kokan Z., Stein R.S., Dinnebier R.E., Tomišić V.* // *Chem.-Eur. J.* 2012. V. 18. P. 5620.
<https://doi.org/10.1002/chem.201103508>
 41. *Juribašić M., Bregović N., Stilinović V., Tomišić V., Cindrić M., Šket P., Plavec J., Rubčić M., Užarević K.* // *Chem.-Eur. J.* 2014. V. 20. P. 17333.
<https://doi.org/10.1002/chem.201403543>
 42. *Domínguez O., Rodríguez-Molina B., Rodríguez M., Ariza A., Farfán N., Santillan R.* // *New J. Chem.* 2011. V. 35. P. 156.
<https://doi.org/10.1039/C0NJ00179A>
 43. *Dominiak P.M., Grech E., Barr G. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2003. V. 9. P. 963.
<https://doi.org/10.1002/chem.200390118>
 44. *Kahn O.* *Molecular Magnetism.* N.Y.: VCH Publishers, 1993. 380 p.
 45. *Bleaney B., Bowers K.D.* // *Proc. R. Soc. A.* 1952. V. 214. № 1119. P. 451.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0181>
 46. *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Lukov V.V., Minin V.V., Starikova Z.A., Ivannikova E.V., Tsaturyan A.A., Kogan V.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 405. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.05.032>
 47. *Левченков С.И., Попов Л.Д., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Уголкина Е.А., Александров Г.Г., Старикова З.А., Щербаков И.Н., Ионов А.М., Коган В.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 9. С. 1238.
 48. *Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 6297.
<https://doi.org/10.1021/ja964352a>
 49. *Leto D.F., Jackson T.A.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 6179.
<https://dx.doi.org/10.1021/ic5006902>
 50. *Chandrasekaran P., Stieber S.C.E., Collins T.J., Que L., Jr., Neese F., DeBeer S.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 11070.
<https://doi.org/10.1039/C1DT11331C>
 51. *Uchikoshi M., Shinoda K.* // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. P. 945.
<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>
 52. *Adak S., Haril M., Daemen L., Fohtung E., Nakotte H.* // *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 2017. V. 214. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.11.011>

Local Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu(II), Co(II), and Zn(II) 1-(2-Hydroxybenzylidenamino)benzimidazolinone-2 Complexes

I. S. Vasilchenko¹, V. G. Vlasenko^{2,*}, T. A. Kuzmenko¹, L. N. Divaeva¹, G. S. Borodkin¹, S. I. Levchenkov³, S. B. Zaichenko¹, E. V. Korshunova¹, B. V. Chaltsev¹, A. S. Burlov^{1,**}

¹*Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

²*Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

³*Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

**e-mail: vgvlasenko@sfnu.ru*

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

New azomethine 1-(2-hydroxybenzylidenamino)benzimidazolinone-2 and Cu(II), Co(II) and Zn(II) complexes based on it were synthesized and studied. The structure of azomethine and metal complexes was found by elemental analysis, IR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, and magnetochemistry. All complexes were shown to have a mononuclear structure with the general formula $M(HL)_2$. For the copper complex, a weak exchange of antiferromagnetic type between copper ions was observed due to the intermolecular N–H···O=C hydrogen bonds.

Keywords: 1-aminobenzimidazolone-2, azomethines, metal complexes, infrared spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, EXAFS, magnetochemistry.