

УДК 541.49+544.52+547.72+547.77

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) С (4Z)-4-[(2-ФУРИЛМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН]-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-3-ОНОМ

© 2023 г. В. Г. Власенко¹*, А. С. Бурлов², М. С. Милутка², Ю. В. Кошкин², А. И. Ураев², В. А. Лазаренко³, Н. И. Макарова², А. В. Метелица², А. А. Зубенко⁴, Д. А. Гарновский⁵

¹НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

⁵Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.06.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Синтезированы (4Z)-4-[(2-фурилметиламино)метилен]-5-метил-2-фенилпиразол-3-он (HL) и его комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) состава ML₂. Строение комплексов изучено методами С,Н,N-элементного анализа, ИК-спектроскопии, магнетохимических измерений и квантовой химии. Кристаллическая структура комплексов меди(II) и кобальта(II) определена методом РСА (CCDC № 2177619, 2177622 соответственно). Показано, что два депротонированных лиганда хелатно координированы к ионам металла атомом азота иминогруппы и кислорода гидроксильной группы лиганда. Геометрия окружения иона меди(II) соответствует искаженному плоскому квадрату, тогда как ион кобальта(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении. В ряду изученных соединений в случае комплекса Zn(II) в растворе CH₂Cl₂ наблюдалась флуоресценция с максимумом при 431 нм и квантовым выходом 0.29. Полученные енамины и комплексы металлов были исследованы на антибактериальную, протистостатическую и фунгистатическую активности. Показано, что все соединения не обладали фунгистатической и антибактериальной активностью, и только слабая протистостатическая активность фиксировалась для комплексов меди и цинка.

Ключевые слова: енамины, металлохелаты, спектроскопия ИК, ЯМР ¹H, УФ, фотоллюминесценция, РСА

DOI: 10.31857/S0132344X22600217, **EDN:** BNPJEG

Производные пиразола представляют собой огромный класс соединений, которые до настоящего времени являются предметом обширных исследований [1–10]. Большое внимание к этим соединениям обусловлено, прежде всего, их практической значимостью для медицины, ветеринарии и сельского хозяйства, так как они проявляют разнообразную биологическую активность. Производные пиразола обладают жаропонижающими и болеутоляющими свойствами [11–13], противораковыми [14, 15], антибактериальными [16], антимикробными [17] свойствами и входят в состав хорошо апробированных лекарственных препаратов (например, Целебрекс®, Виагра®).

Кроме биологических и фармацевтических приложений известно применение комплексов металлов на основе производных пиразола в качестве люминесцентных материалов. Получение новых

соединений, излучающих в синей области спектра и обладающих набором характеристик (монохроматичность, высокая фотостабильность, высокая яркость и др.) для их использования в качестве активных излучающих слоев в OLED, остается важной насущной проблемой. С этой целью были получены комплексы цинка с пиразолсодержащими лигандами, которые продемонстрировали в качестве эмиттеров в OLED высокую яркость и эффективность люминесценции [18–23]. Также в последнее время появились примеры создания OLED-устройств, излучающих в инфракрасной области спектра, на основе комплексов редкоземельных элементов с пиразолсодержащими лигандами [24].

Синтетическое манипулирование и функционализация пиразольного каркаса способствует получению большого числа разнообразных типов

координационных узлов [25–27], что позволяет проследить изменения многих физико-химических свойств указанных соединений в зависимости от их состава и структуры.

С этой целью, в продолжение наших предыдущих исследований структуры, спектральных и биологических свойств комплексов переходных металлов [1–10, 28–31], в настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении, спектральных свойствах нового пиразолсодержащего основания Шиффа (4Z)-4-[(2-фурилметиламино)метил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-она (HL), комплексов Cu (Ia), Ni (Ib), Co (Iv), Zn (Ir), Pd (Id) на его основе. Полученные соединения были исследованы также на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные растворители (бензол, метанол, хлористый метилен), 2-(аминометил)фуран ($\geq 99\%$), моногидрат ацетата меди ($\geq 98\%$), тетрагидрат ацетата никеля (98%), тетрагидрат ацетата кобальта ($\geq 98\%$), дигидрат ацетата цинка ($\geq 98\%$), ацетат палладия (98%) (Alfa Aesar) без предварительной очистки. 5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегид получали по методикам [32, 33].

Синтез HL. К раствору 2.02 г (10 ммоль) 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида в 10 мл бензола прибавляли раствор 0.97 г (10 ммоль) 2-(аминометил)фурана в 10 мл бензола. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 2 ч до полного отделения воды, охлаждали, добавляли 5 мл метанола. Выпавший осадок HL отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол : хлористый метилен (2 : 1). Белый порошок. Выход 2.40 г (87%).

Найдено, %: C 68.39; H 5.39; N 15.02.

Для $C_{16}H_{15}N_3O_2$

вычислено, %: C 68.31; H 5.37; N 14.94.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3219 (NH), 3160 (CH_2 метилфуран), 1681, 1667 (C=O), 1633, 1621, 1595, 1538, 1500, 1486, 1462, 1432, 1366, 1353, 1338, 1305, 1279, 1264, 1202, 1158, 1117, 1082, 1009, 991, 920, 820, 791, 757, 744, 694, 665, 625, 597, 567. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; δ , м.д.): 2.17 (с., 3H, CH_3), 4.67 (д., $J = 5.1$ Гц, 2H, CH_2), 6.42 (д., $J = 3.0$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^3$), 6.46 (т., $J = 2.4$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^4$), 7.08 (т., $J = 7.4$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фенил}}^4$), 7.35 (т., $J = 7.8$ Гц, 2H, H^3 и $\text{H}_{\text{фенил}}^5$), 7.68 (с., 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^5$), 7.97 (д., $J = 7.8$ Гц, 2H, H^2 и $\text{H}_{\text{фенил}}^6$), 8.10 (д., $J = 13.8$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{NH}$), 9.74–9.78 (м., 1H, $\text{CH}=\text{NH}$),

Синтез комплексов Ia–Id. К раствору 0.56 г (2 ммоль) лиганда HL в смеси 10 мл метанола и 5 мл хлористого метилена прибавляли растворы: 0.20 г (1 ммоль) моногидрата ацетата меди, 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля, 0.25 г (1 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта, 0.22 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка, 0.25 г (1 ммоль) ацетата палладия, соответственно, в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждении осадки комплексов отфильтровывали, промывали метанолом, перекристаллизовывали из смеси метанол–хлористый метилен (2 : 1) и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100°C .

Кристаллы комплексов, пригодные для РСА, выращивали из смеси метанол : хлористый метилен (2 : 1).

Бис{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}медь(II) (Ia). Коричневые кристаллы, выход 0.50 г (81%), $T_{\text{пл}} = 225\text{--}226^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 61.62; H 4.59; N 13.51; Cu 10.25.

Для $C_{32}H_{28}N_6O_4Cu$

вычислено, %: C 61.58; H 4.52; N 13.47; Cu 10.18.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3140 (CH_2 метилфуран), 1626 ($\text{CH}=\text{N}$), 1596, 1543, 1525, 1502, 1491, 1458, 1441, 1399, 1374, 1333, 1256, 1219, 1188, 1147, 1120, 1091, 1031, 1012, 905, 883, 816, 758, 734, 696, 650, 613, 597. $\mu_{\text{эфф}} = 2.10 \mu_B$ (294 K).

Бис{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}никель(II) (Ib). Зеленые кристаллы, выход 0.47 г (76%), $T_{\text{пл}} = 155\text{--}156^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 61.11; H 4.62; N 13.69; Ni 9.54.

Для $C_{32}H_{28}N_6O_4Ni$

вычислено, %: C 61.06; H 4.56; N 13.57; Ni 9.48.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3145 (CH_2 метилфуран), 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1598, 1549, 1531, 1504, 1465, 1374, 1315, 1183, 1148, 1087, 1013, 900, 821, 757, 731, 693, 623. $\mu_{\text{эфф}} = 3.12 \mu_B$ (294 K).

Бис{[4-[(E)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}кобальт(II) (Iv). Красно-коричневые кристаллы, выход 0.50 г (81%), $T_{\text{пл}} = 201\text{--}202^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 62.17; H 4.61; N 13.50; Co 9.60.

Для $C_{32}H_{28}N_6O_4Co$

вычислено, %: C 62.04; H 4.56; N 13.57; Co 9.51.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3144 (CH_2 метилфуран), 1621 ($\text{CH}=\text{N}$), 1596, 1586, 1531, 1501, 1456, 1372, 1260, 1190, 1145, 1120, 1034, 1011, 1003, 908, 885,

812, 753, 738, 693, 649, 612, 600, 567. $\mu_{\text{эфф}} = 4.26 \mu\text{B}$ (294 K).

Бис{[4-[(*E*)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}цинк(II) (Ir). Белые кристаллы, выход 0.54 г (86%), $T_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 61.48; H 4.59; N 13.50; Zn 10.52.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$

вычислено, %: C 61.40; H 4.51; N 13.43; Zn 10.44.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3111 (CH_2 метилфуран), 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1620, 1597, 1584, 1500, 1489, 1456, 1388, 1371, 1329, 1264, 1178, 1170, 1147, 1115, 1095, 1018, 974, 957, 901, 813, 756, 736, 721, 694, 611, 597. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 2.24 (с., 3H, CH_3), 4.50 (с., 2H, CH_2), 6.10 (д., $J = 3.3$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^3$), 6.17 (т., $J = 2.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^4$), 7.13 (т., $J = 7.4$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фенил}}^4$), 7.33–7.38 (м., 3H, H^3 и $\text{H}_{\text{фенил}}^5$, $\text{H}_{\text{фурил}}^5$), 7.78 (д., $J = 7.5$ Гц, 2H, H^2 и $\text{H}_{\text{фенил}}^6$), 8.36 (с., 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Бис{[4-[(*E*)-2-фурилметилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-ил]окси}палладий(II) (Id). Светло-коричневый порошок, выход 0.55 г (82%), $T_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 57.70; H 4.30; N 12.58.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}$

вычислено, %: C 57.62; H 4.23; N 12.60.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1627 ($\text{CH}=\text{N}$), 1597, 1538, 1520, 1497, 1462, 1443, 1377, 1333, 1186, 1146, 1120, 1088, 1013, 915, 889, 820, 752, 695, 662, 600. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 2.21 (с., 3H, CH_3), 4.59 (с., 2H, CH_2), 6.10 (д., $J = 3.0$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^3$), 6.17 (т., $J = 2.6$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фурил}}^4$), 7.25 (т., $J = 7.2$ Гц, 1H, $\text{H}_{\text{фенил}}^4$), 7.41 (т., $J = 7.8$ Гц, 2H, H^3 и $\text{H}_{\text{фенил}}^5$), 7.57–7.60 (м., 3H, H^2 и $\text{H}_{\text{фенил}}^6$, $\text{H}_{\text{фурил}}^5$), 7.80 (с., 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Элементный анализ на C, H, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проведен весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. 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 Varian Unity-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$. Химические сдвиги ядер ^1H приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 см^{-1}

методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея при комнатной температуре. В качестве эталона для калибровки использовали $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали в растворе 2.0×10^{-5} М на спектрофотометре Agilent 8453, фотолюминесцентные (ФЛ) спектры записывали в растворе 5.0×10^{-6} М на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Все спектры получали для растворов в дихлорметане (CH_2Cl_2 , “хч” для спектроскопии, Acros Organics) при комнатной температуре. Квантовый выход флуоресценции определяли относительно стандарта 3-метокси-7Н-бенз[де]антрацен-7-она в толуоле ($\Phi_{\text{Fl}} = 0.1$ при возбуждении 365 нм) [34].

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала Пердю, Бурке и Эрнцехофа PBE0 [35, 36] и корреляционно-согласованного поляризационного валентно-расщепленного базиса Данинга cc-pVDZ [37]. Использовали программу Gaussian’03 [38]. 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 [39] с использованием параметров для растворителя (CH_2Cl_2).

РСА. Интенсивности дифракционных отражений для Ia и Ib измерены на синхротронной станции “Белок/РСА” НИЦ “Курчатовский институт”, используя двухкоординатный CCD детектор Rayonix Sx165 ($T = 100$ K, ϕ -сканирование с шагом 1.0°) [40, 41]. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы XDS, а учет поглощения рентгеновского излучения по программе XSCALE [42]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Модели структур определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения остальных атомов водорода в соединениях Ia и Ib рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [43].

Структуры Ia и Ib депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2177619,

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур Ia и Ib

Параметр	Значение	
	Ia	Ib
Брутто-формула	C ₃₂ H ₂₈ N ₆ O ₄ Cu	C ₃₂ H ₂₈ N ₆ O ₄ Co
<i>M</i>	624.14	619.53
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	17.207(3)	8.8100(18)
<i>b</i> , Å	16.484(3)	11.480(2)
<i>c</i> , Å	21.443(4)	14.480(3)
α , град	90	105.28(3)
β , град	104.24(3)	97.16(3)
γ , град	90	91.62(3)
Объем, Å ³	5895(2)	1398.8(5)
<i>Z</i>	8	2
ρ (выч.), г/см ³	1.411	1.476
μ , мм ⁻¹	0.888	0.895
<i>F</i> (000)	2600.0	646.0
Размер кристалла, мм	0.15 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.05 × 0.05
Длина волны	$\lambda = 0.7454$	$\lambda = 0.79312$
Диапазон по 2 θ , град	5 до 62.002	5.768 до 76.97
Диапазон индексов	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Собранные рефлексы	32246	19362
Независимые рефлексы (<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma})	7998 (0.0355, 0.0291)	8764 (0.0522, 0.0641)
Данные/ограничения/параметры	7998/0/390	8764/0/390
GOOF	1.050	1.099
<i>R</i> факторы (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.040, <i>wR</i> ₂ = 0.113	<i>R</i> ₁ = 0.044, <i>wR</i> ₂ = 0.127
<i>R</i> факторы (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0511, <i>wR</i> ₂ = 0.1205	<i>R</i> ₁ = 0.0560, <i>wR</i> ₂ = 0.1317
Электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.95/–0.99	0.55/–0.81

2177622 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Антибактериальную активность оценивали с использованием штаммов *Staphylococcus aureus* 6538 Р и *Escherichia coli* F 50 (полевые изоляты из коллекции Ростовской областной ветеринарной лаборатории) методом диффузии в агар, описанным в [44, 45]. Фуразолидон использовали в качестве эталонного продукта. Уровень антибактериальной активности определяли по размеру зон ингибирования роста.

Изучение фунгистатической активности новых веществ проводили на культуре грибов рода

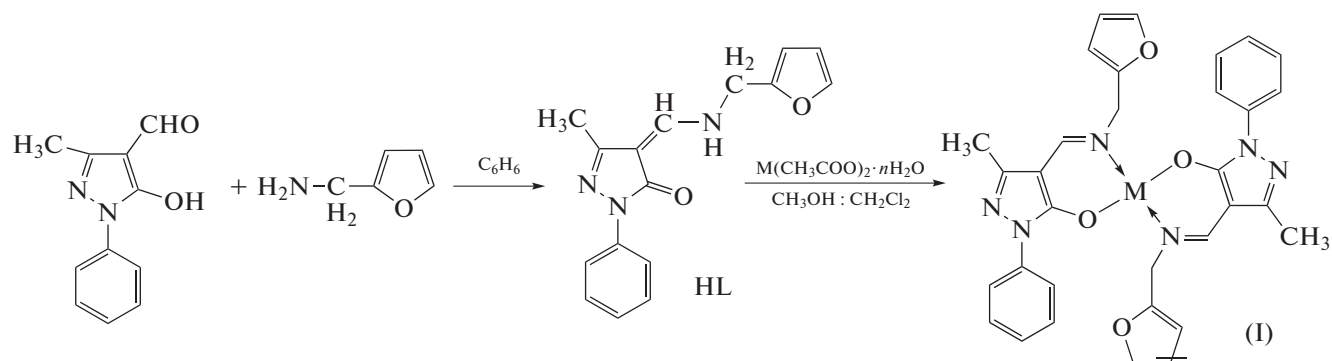
Penicillium, вида *Penicillium italicum* Wehmer (1894) (полевой изолят) из коллекции микромицетов лаборатории микотоксикологии ФГБНУ Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института по методике [44]. Препаратом сравнения служил фундазол.

Протистоцидную активность изучали на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят), коллекция лаборатории паразитологии СКЗНИВИ. Протистоцидную активность изучали методом серийных разведений по методике [44–46] на культуре простейших вида *Colpoda steinii*. Препаратом сравнения служил хлорохин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение работ [1–10, 28–31] по исследованию структуры и свойств новых хелатных комплек-

сов, содержащих пиразольный фрагмент, осуществлен синтез HL и комплексов металлов ML_2 ($M = Cu, Ni, Co, Zn, Pd$) на его основе (схема 1).



$M = Cu$ (Ia), Ni (Iб), Co (Iв), Zn (Ir), Pd (Id)

Схема 1.

Строение HL установлено согласно данным элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР 1H и квантово-химических расчетов. Соединения данного типа могут существовать в различных таутомерных формах и *E,Z*-изомерах [25, 27, 47]. Аминопроизводные альдегидов и кетонов пиразол-5-она в растворе могут существовать как в виде кето-аминной (А), так и енол-иминной форм (Б) с возможностью реализации таутомерных переходов. Проведенные квантово-химические рас-

четы HL методом DFT показали, что наиболее предпочтительной является кето-аминная форма А как в газовой фазе, так и в растворе CH_2Cl_2 (схема 2). Рассчитанная энергия таутомерного перехода для HL в газовой фазе оказалась очень близкой к значению $\Delta = 6.99$ ккал/моль (B3LYP/6-31G(d,p)), полученному для аналогичного N,N,O-тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа [3].

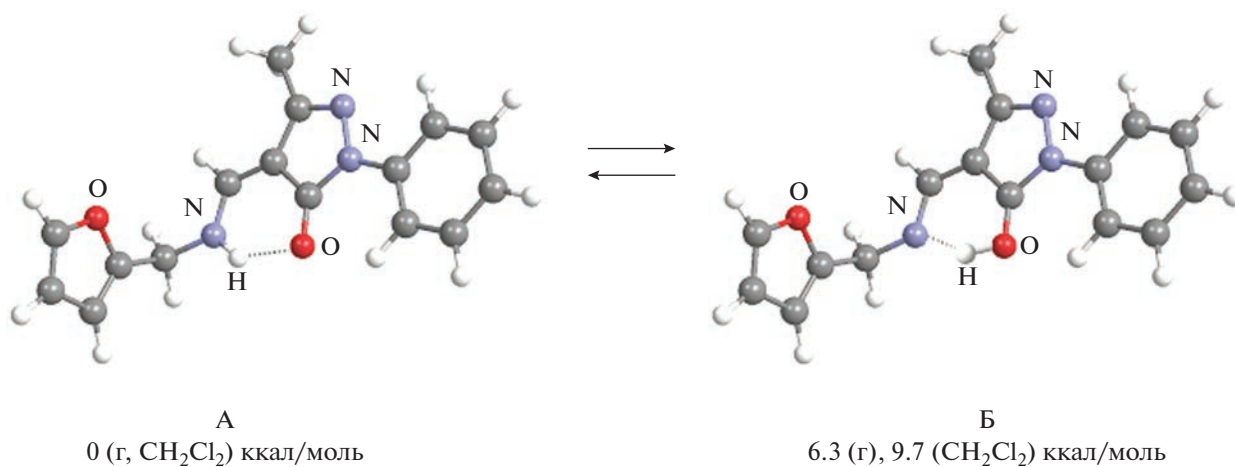


Схема 2.

Кето-аминная форма HL подтверждается также данными спектроскопии ИК и ЯМР 1H этого соединения. В ИК-спектре HL наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3219 см^{-1} $\nu(NH)$ и 1681 и 1667 см^{-1} $\nu(C=O)$, соответствующие колебаниям винилогической амидной груп-

пировки $C(=O)-CH=NR$ [9]. В спектре ЯМР 1H HL проявляются сигналы протонов при 8.10 м.д. ($\underline{CH}-NH$) и при 9.74–9.78 м.д. ($CH-\underline{NH}$).

Комплексы металлов Ia–Id имеют, согласно данным элементного анализа, состав ML_2 . В их ИК спектрах исчезают полосы поглощения νNH

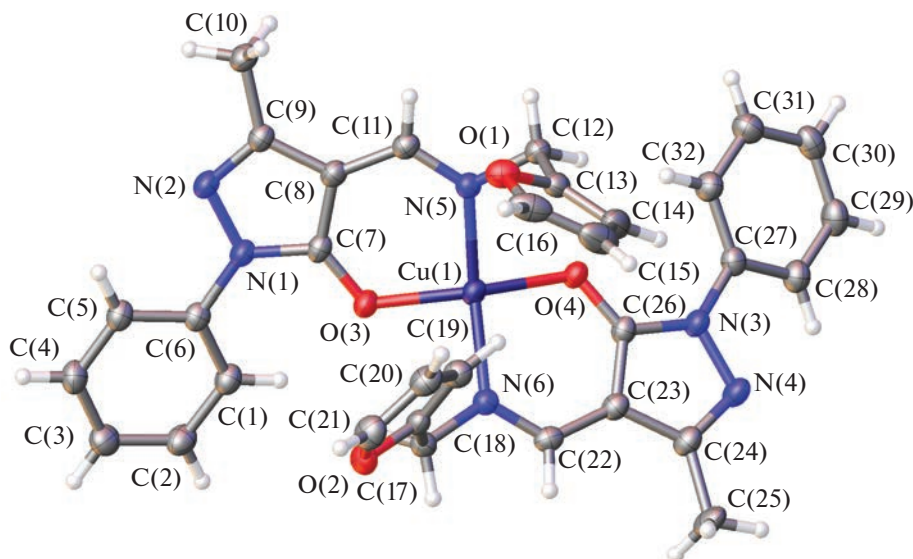


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Ia в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений на уровне вероятности 50%.

и $\nu\text{C}=\text{O}$ HL и появляются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ в области 1626 см^{-1} ($\text{M} = \text{Cu}$, Ia), 1633 см^{-1} ($\text{M} = \text{Ni}$, I6), 1621 см^{-1} ($\text{M} = \text{Co}$, Iв), 1620 см^{-1} ($\text{M} = \text{Zn}$, Ir), 1627 см^{-1} ($\text{M} = \text{Pd}$, Id), свидетельствующие об образовании хелатных структур I с HL [4, 9, 25–27, 48] и указывая о переходе кето-аминной формы лиганда А в депротонированную енолят-иминную форму при координации с ионами металла. Подтверждением этому являются спектры ЯМР ^1H комплексов Zn (Ir) и Pd (Id), в которых исчезают сигналы $\text{CH}-\text{NH}$ и $\text{NH}-\text{CH}$

протонов HL, а появляются сигналы группы $\text{CH}=\text{N}$ при 8.36 и 7.80 м.д. соответственно.

Комплексы Ia–Iв парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф}} = 2.10\text{ мВ}$ ($\text{M} = \text{Cu}$), 3.12 мВ ($\text{M} = \text{Ni}$), 4.26 мВ ($\text{M} = \text{Co}$) при 294 К и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует об их мономерном строении.

Окончательный вывод о строении комплексов Ia и Iв сделан на основании данных РСА, их молекулярные структуры показаны на рис. 1, 2, основные геометрические параметры для них приведены в табл. 2.

Комплекс Ia (рис. 1) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе C2/c . Два депротонированных лиганда HL хелатно координированы к иону меди(II) атомами N азометиновой связи и O альдегидной компоненты циклов. Геометрия окружения иона меди(II) соответствует искаженному плоскому квадрату. Оба шестичленных хелатных кольца практически компланарны пятичленным пиразольным циклам (углы между плоскостями $1.138(5)^\circ$ и $1.740(5)^\circ$). В пиразольных фрагментах лигандов фенильные кольца повернуты разнонаправлено относительно пятичленных пиразольных гетероциклов на $19.152(7)^\circ$ и $20.152(7)^\circ$. Пятичленные фурильные фрагменты образуют с шестичленными хелатными циклами существенно разные углы $75.508(5)^\circ$ и $85.316(5)^\circ$. Полученные расстояния $\text{Cu}\cdots\text{O}$ $1.9312(14)$, $1.9459(13)\text{ Å}$ и $\text{Cu}\cdots\text{N}$ $1.9762(16)$, $1.9706(16)\text{ Å}$ близки к значениям аналогичных длин связей в структурно подобном комплексе меди(II) с 4-[(бензиламино)фенилметил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-оновыми лигандами $\text{Cu}\cdots\text{O}$ $1.916(1)$, $1.922(1)\text{ Å}$ и $\text{Cu}\cdots\text{N}$ $1.973(2)$,

Таблица 2. Длины связей и валентные углы между ними для комплексов Ia и Iв

M = Cu, Co	Ia	Iв
Длина связи, Å		
M–O(3)	1.9312(14)	1.9538(13)
M–O(4)	1.9459(13)	1.9389(13)
M–N(5)	1.9762(16)	1.9900(14)
M–N(6)	1.9706(16)	1.9898(15)
Угол, град		
O(3)MO(4)	150.113(57)	107.368(55)
N(5)MN(6)	151.173(66)	120.396(55)
N(5)MO(4)	91.181(59)	117.748(57)
O(4)MN(6)	96.621(61)	98.673(57)
N(5)MO(3)	95.726(60)	100.269(54)
O(3)MN(6)	91.203(59)	112.309(52)

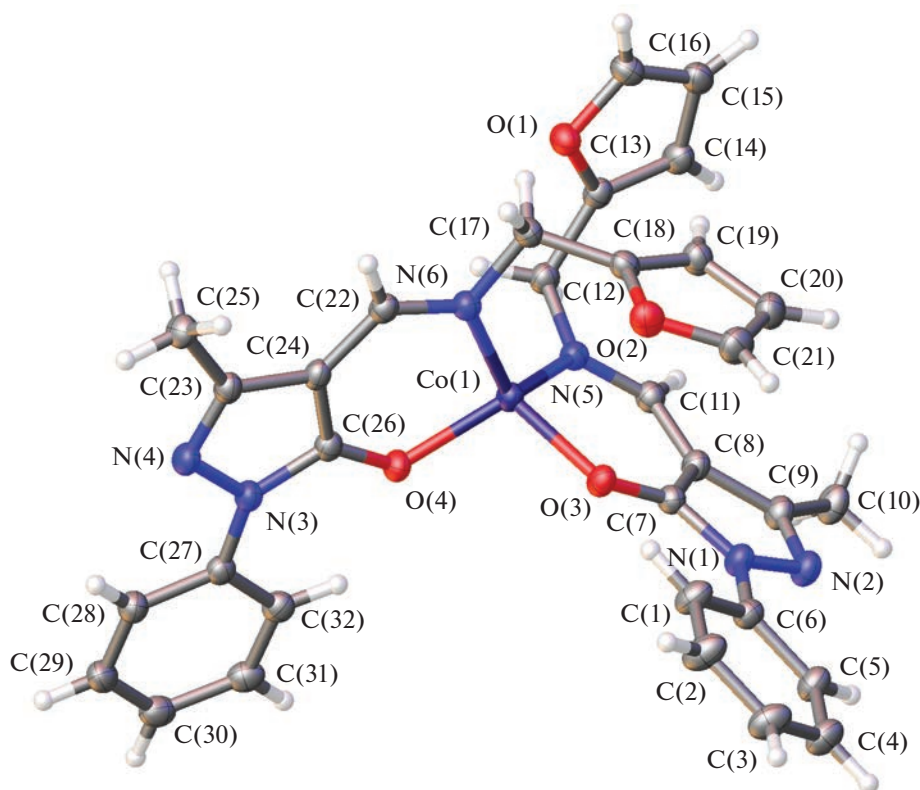


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса Ib в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений на уровне вероятности 50%.

1.984(2) Å соответственно [49]. Существенных водородных связей или π -взаимодействий между соседними молекулами комплекса не обнаружено.

Комплекс Ib (рис. 2) кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ и имеет близкое к Ia строение координационного узла. Как и для Ia в комплексе Ib осуществляется координация хелатно двух депротонированных лигандов HL через атомы N и O аминного и альдегидного фрагментов лиганда с образованием шестичленных хелатных циклов. Исходя из значений углов между связями (табл. 2) для комплекса Ib характерно образование искаженного тетраэдрического координационного окружения вокруг иона кобальта(II). Углы между плоскостями шестичленных хелатных колец и пиразольного гетероцикла близки и составляют 4.745(5)° и 4.648(5)°, тогда как углы поворота фенильных заместителей относительно пятичленных пиразольных колец меньше, чем в Ia, и составляют 6.845(5)° и 11.048(6)° соответственно. Пятичленные фурильные гетероциклы образуют с шестичленными хелатными кольцами углы 87.504(5)° и 82.16(5)°, не сильно отличаюсь от значений в Ia. Как углы между связями, так и длины связей в Ib близки к полученным значениям в аналогичном комплексе кобальта(II) с 4-[(бензил-

амино)фенилметиле]-5-метил-2-фенилпиразол-3-оновыми лигандами (Co...O 1.925(2), 1.931(2) Å и Co...N 1.993(2), 1.996(2) Å) [50]. Так же как и для Ia, водородных связей или π -взаимодействий между соседними молекулами комплекса Ib не обнаружено.

ЭСП соединений HL и Ia–Id в CH_2Cl_2 при комнатной температуре приведены на рис. 3. В спектральном диапазоне 240–500 нм ЭСП лиганда HL характеризуется тремя полосами поглощения с максимумами при 261, 300 и 357 нм соответственно (рис. 3). Отнесение полос ЭСП HL проведено на основе расчетов TD-DFT для оптимизированной структуры соединения с учетом эффектов сольватации. Для HL рассчитаны характеристики синглет-синглетных электронных переходов и проведено их отнесение для наблюдаемых полос в экспериментальном ЭСП. Расчетные значения максимумов ЭСП ($\lambda_{\text{теор}}$), обусловленных основными электронными синглет-синглетными переходами между граничными МО, соответствующие силы осцилляторов для данных переходов и экспериментальные значения максимумов полос ЭСП ($\lambda_{\text{эксп}}$) для HL приведены в табл. 3. На рис. 4 показаны энергетическая диаграмма, вид изопо-

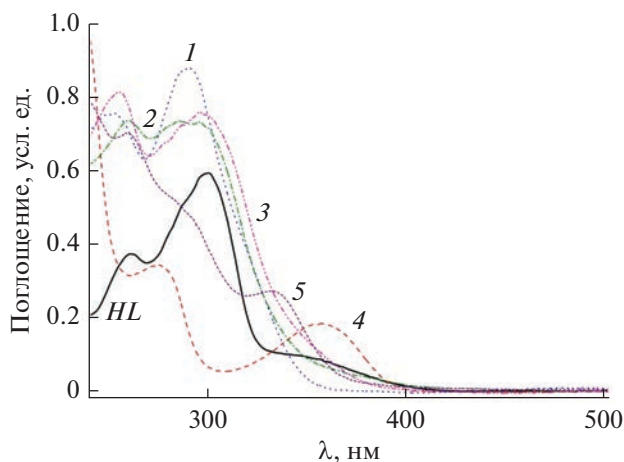


Рис. 3. ЭСП растворов HL и комплексов Ia (1), Ib (2), Ic (3), Id (4), Ie (5) в CH_2Cl_2 ($c = 2 \times 10^{-5}$ М, $l = 1$ см, $T = 293$ К).

верхностей граничных МО и указаны основные электронные переходы для HL.

Согласно расчетам, длинноволновая полоса поглощения HL с низкой интенсивностью при 357 нм может быть отнесена за счет электронного перехода ВЗМО $\rightarrow$ НСМО, имеющего низкую силу осциллятора $f = 0.02$. Этот переход имеет характер $\pi-\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с фенильного кольца на пиразольный фрагмент молекулы. Основной максимум ЭСП HL при 300 нм определяется одним очень сильным переходом

Таблица 3. Рассчитанные $\lambda_{\text{теор}}$ и экспериментальные $\lambda_{\text{эксп}}$ максимумы ЭСП, вклады отдельных электронных переходов и силы осцилляторов f для HL, полученные из TD-DFT расчетов

$\lambda_{\text{эксп}}$, нм	$\lambda_{\text{теор}}$, нм	Электронные переходы (вклады, %)	f
357	343.19	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО (94%)	0.02
300	293.78	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО (77%)	0.35
	284.00	ВЗМО-4 $\rightarrow$ НСМО (92%)	0.04
261	268.97	ВЗМО-2 $\rightarrow$ НСМО (76%)	0.33
	260.12	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (50%) ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (22%)	0.17
	254.74	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+2 (44%) ВЗМО $\rightarrow$ НСМО+1 (42%)	0.25

ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО и более слабым ВЗМО-4 $\rightarrow$ НСМО. Первый из них имеет характер $\pi-\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с фенильного кольца на фурановый фрагмент молекулы. Полоса поглощения при 261 нм в ЭСП HL определяется несколькими электронными переходами между ВЗМО и НСМО + 1, НСМО + 2, имеющие характер $\pi-\pi^*$ -внутрилигандного переноса заряда с пиразольного фрагмента молекулы на фенильное кольцо.

Природа металла оказывает существенное влияние на абсорбционные свойства исследуемых комплексных соединений Ia–Id. ЭСП координационных соединений Ia–Iv на основе меди(II), никеля(II) и кобальта(II) характеризуются двумя полосами поглощения с максимумами при 253–260 нм ($\epsilon = 36820\text{--}40730$ л/моль см) и при 291–296 нм ($\epsilon = 36750\text{--}44320$ л/моль см), которые по интенсивности в ~ 2 раза выше в сравнении с лигандом HL (рис. 3). Для комплекса цинка Ic, в отличие от лиганда HL, наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 275 нм ($\epsilon = 17240$ л/моль см) и 357 нм ($\epsilon = 9250$ л/моль см). Удвоенная интенсивность длинноволновой полосы поглощения комплекса цинка Ic в сравнении с соответствующим поглощением лиганда соотносится с его строением ZnL_2 . Максимум длинноволновой полосы поглощения комплекса палладия Id смещен гипсохромно на 25 нм в сравнении с цинковым комплексом (рис. 3).

Комплекс цинка Ic проявляет ФЛ свойства в растворах CH_2Cl_2 при комнатной температуре, демонстрируя синее свечение с максимумом полосы испускания при 431 нм (рис. 5). Квантовый выход флуоресценции составляет 0.29. Сравнительный анализ спектра поглощения соединения Ic со спектром возбуждения наблюдаемой флуоресценции демонстрирует их хорошее совпадение, свидетельствующее о принадлежности наблюдаемой ФЛ к координационному соединению. В аналогичных условиях для лиганда HL и координационных соединений Ia–Iv и Id ФЛ не зафиксирована. Таким образом, природа металла оказывает существенное влияние и на флуоресцентные свойства полученных комплексных соединений.

Полученный енамин HL и комплексы d -металлов Ia–Id были исследованы на антибактериальную, протистостатическую и фунгистатическую активности. Найдено, что енамин HL и все комплексы Ia–Id не обладали фунгистатической активностью в отношении *Penicillium italicum* и антибактериальной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

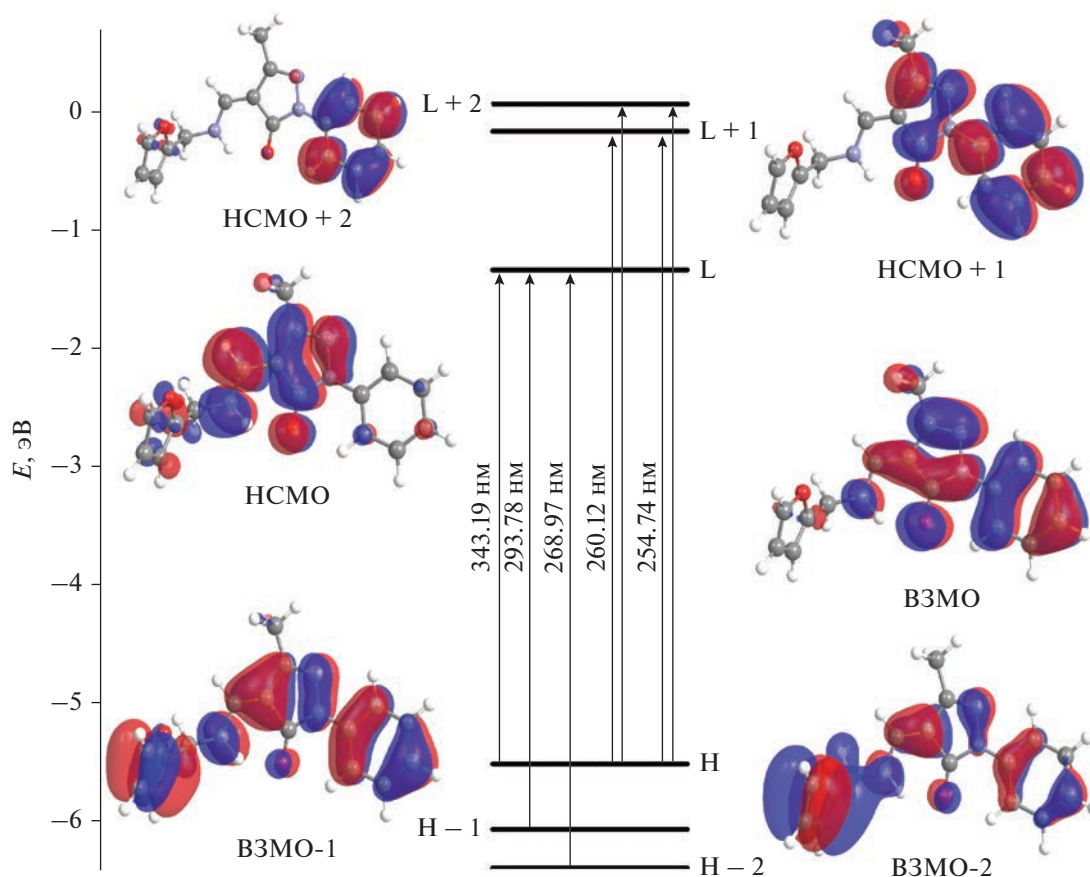


Рис. 4. Энергетическая диаграмма, вид изоповерхностей граничных МО и основные электронные переходы для HL.

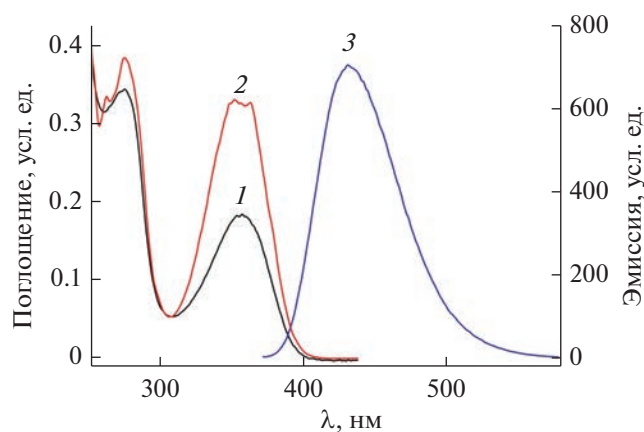


Рис. 5. ЭСП комплекса Ir (1), его спектры возбуждения ФЛ (2, $\lambda_{\text{погл}} = 450$ nm) и эмиссии ФЛ (3, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ nm) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре.

При изучении протистоцидных свойств обнаружено, что енамин HL и комплексы никеля (Ib) и кобальта (Iв) не проявили протистоцидную активность, а активность комплексов меди (Ia) и

цинка (Iг) в отношении *Colpoda steinii* была в 32 раза слабее активности хлорохина.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uraev A.I., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. et al. // Polyhedron. 2020. V. 188. P. 114623. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114623>
2. Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Lyssenko K.A. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114763. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114763>

3. Гарновский Д.А., Власенко В.Г., Александров Г.Г. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 295 (Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 596).
<https://doi.org/10.1134/S0132344X18050031>
4. Uraev A.I., Lyssenko K.A., Vlasenko V.G. et al // Polyhedron. 2018. V. 146. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.018>
5. Ураев А.И., Коробов М.С., Попов Л.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 2. С. 277 (Uraev A.I., Korobov M.S., Popov L.D. et al // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 252).
<https://doi.org/10.1134/S1070363217020165>
6. Гарновский Д.А., Александров Г.Г., Макарова Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1078 (Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G., Makarova N.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1077).
<https://doi.org/10.1134/S0036023617080071>
7. Гарновский Д.А., Антишкينا А.С., Макарова Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1670 (Garnovskii D.A., Antsyshkina A.S., Makarova N.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1528).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120116>
8. Бурлов А.С., Кошчиенко Ю.В., Власенко В.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1732 (Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 2379).
<https://doi.org/10.1134/S1070363216100224>
9. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Лифинцева Т.В. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 429 (Burlov A.S., Vlasenko V.G., Lifintseva T.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 485).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420070015>
10. Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.065>
11. Ying-Xin Zou, Xu Feng, Zhi-Yong Chu et al. // Regul. Toxic. Pharm. 2019. V. 103. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.01.018>
12. Micieli G., Manzoni G.C., Granella F. et al. // Drug-Induced Headache. Advances in Applied Neurological Sciences / Eds Diene H.C., Wilkinson M. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. V. 5. P. 20.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-73327-7_5
13. Ribeiro N., Roy S., Butenko N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 174. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.05.011>
14. Parvarinezhad S., Salehi M., Malekshah R.E. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. Iss. 3. P. e6563.
<https://doi.org/10.1002/aoc.6563>
15. Venkateswarlu K., Ganji N., Daravath S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 171. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.06.048>
16. Poormohammadi E.B., Behzad M., Abbasi Z. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1205. P. 127603,
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127603>
17. Jayarajan R., Vasuki G., Rao P.S. // Org. Chem. Int. 2010. V. 2010. Art. 648589.
<https://doi.org/10.1155/2010/648589>
18. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Dmitriev A.V. et al. // Synth. Metals. 2015. V. 203. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.028>
19. Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Makarova N.I. et al. // Synth. Metals. 2016. V. 220. P. 543.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.025>
20. Минкин В.И., Цивадзе А.Ю., Бурлов А.С. и др. Патент РФ № 2470025 // Б.И. № 35. 20.12.2012.
21. Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. № 8. P. 3436.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00402>
22. Гусев А.Н., Брага Е.В., Крюкова М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 232 (Gusev A.N., Braga E.V., Kryukova M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 251).
<https://doi.org/10.1134/S107032842004003X>
23. Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 18. P. 11850.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02171>
24. Barkanov A., Zakharova A., Vlasova T. et al. // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. P. 8393.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06721-4>
25. Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 401. P. 213069.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213069>
26. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2909.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.013>
27. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
28. Ураев А.И., Ниворожский А.В., Бондаренко Г.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1892 (Uraev A., Nivorozhkin A., Bondarenko G. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. V. 49. P. 1863).
<https://doi.org/10.1007/BF02494925>
29. Ураев А.И., Коршунов О.Ю., Ниворожский А.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 575 (Uraev A.I., Korshunov O.Y., Nivorozhkin A.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 4. P. 521).
<https://doi.org/10.1134/S0036023609040068>
30. Nivorozhkin A.L., Uraev A.I., Bondarenko G.I. et al. // Chem. Commun. 1997. № 18. P. 1711.
<https://doi.org/10.1039/a704879c>
31. Ураев А.И., Ниворожский А.Л., Курбатов В.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2386 (Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Divaeva L.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 11. P. 2523).
<https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000012379.96546.bb>
32. Порай-Кошиц Б.А., Квитко И.Я. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 12. С. 4050 (Porai-Koshits B.A., Kvitko I.Ya. // Zh. Obshch. Khim. 1962. V. 32. P. 4050).
33. Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А. // Журн. орган. химии. 1964. Т. 34. № 9. С. 3005 (Kvitko I.Ya., Porai-Koshits B.A. // Zh. Org. Khim. 1964. V. 34. P. 3005).
34. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. С. 336.
35. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1396>
36. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>

37. Woon D.E., Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1358.
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision A.1. Pittsburgh (PA, USA): Gaussian, Inc., 2003.
39. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
40. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
41. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Tech. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
42. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
44. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al. // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.034>
45. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al. // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.020>
46. Фетисов Л.Н., Зубенко А.А., Бодряков А.Н., Бодрякова М.А. // Междунар. паразитологический симп. "Современные проблемы общей и частной паразитологии". 2012. С. 70.
47. Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. et al. // Adv. Heterocycl. Chem. 2000. V. 76. P. 157.
48. Chatziefthimiou S.D., Lazarou Y.G., Hadjoudis E. et al. // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. P. 23701.
<https://doi.org/10.1021/jp064110p>
49. Feng Bao, Juan Feng, Seik Weng Ng // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m2393.
<https://doi.org/10.1107/S1600536805033805>
50. Rong-Ming Ma, Shao-Fa Sun, Seik Weng Ng // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m2711.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806038049>