

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНА 2-АМИНОПИРИДИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДА И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2020 г. Л. Д. Попов^{a,*}, Е. А. Распопова^a, С. А. Бородкин^a, Ю. П. Туполова^a,
С. И. Левченков^{a,b}, И. Н. Щербаков^a

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2019 г.

После доработки 2 августа 2019 г.

Принято к печати 6 августа 2019 г.

Конденсацией 2-аминопиридин-3-карбальдегида с 1-гидразинофталазинном получен новый гетарилгидразон и изучена его комплексообразующая способность по отношению к ионам некоторых металлов. В зависимости от природы металла и кислотного остатка образуются комплексные соединения различного состава и строения.

Ключевые слова: гетарилгидразоны, 1-гидразинофталазин, квантово-химические расчеты, металло-комплексы, магнетохимия

DOI: 10.31857/S0044460X20030138

Гетарилгидразоны – продукты конденсации гетероциклических гидразинов и карбонильных соединений – обладают выраженной и разнообразной биологической активностью [1, 2], высокой комплексообразующей способностью [3], фотохромными свойствами [4, 5], электропроводностью [6], используются как эффективные аналитические реагенты на ионы металлов [2, 7, 8] и т. д. Присутствие в лиганде гетероароматического фрагмента существенно влияет как на строение комплексных соединений, так и на их магнитные, спектральные и другие свойства.

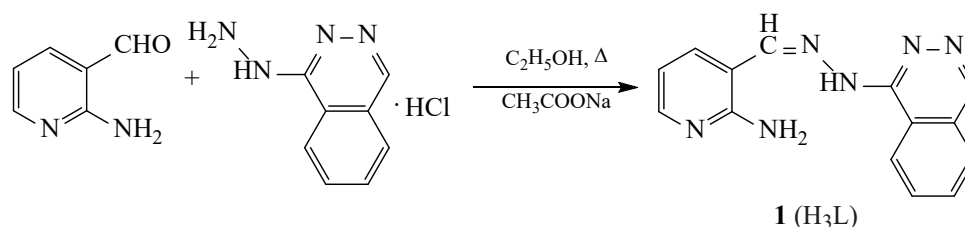
Для синтеза нового гетарилгидразона нами использован 2-аминопиридин-3-карбальдегид и 1-гидразинофталазин. Для 1-гидразинофталазина (гидралазина) и его производных характерна выраженная гипотензивная и противовоспалительная активность [9–12]. Гидразоны гидралазина образуют устойчивые металлокомплексы различ-

ного состава и строения [11–20]. Описаны немногочисленные примеры гидразинов 2-аминопиридин-3-карбальдегида, главным образом семи(тиосеми)карбазоны и их металлокомплексы [21–25], обладающие антибактериальной активностью.

Гидразон **1** получен конденсацией 2-аминопиридин-3-карбальдегида с гидрохлоридом 1-гидразинофталазина в этаноле в присутствии ацетата натрия (схема 1) и идентифицирован на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и электронной спектроскопии.

В спектре ЯМР ¹H соединения **1** в ДМСО-*d*₆ наблюдаются синглет группы NH₂ пиридинового фрагмента в области 7.22 м. д., несколько сигналов ароматических протонов в области 7.65–8.27 м. д., синглет протона азометиновой группировки в области 8.54 м. д. и синглет протона группы NH гидразинного фрагмента в области 12.13 м. д. Интенсивность сигналов при 7.22 и 12.13 м. д.

Схема 1.



при добавлении D₂O значительно уменьшается, что свидетельствует об их обменном характере и способности замещаться на ионы металла, что подтверждает их отнесение к группам NH₂ и NH. В ИК спектре соединения **1** в вазелиновом масле наблюдаются полосы валентных колебаний связей в группе NH₂ в области 3435 и 3377 см⁻¹ и в группах гидразиниметинового фрагмента NH при 3274 см⁻¹ и CH=N при 1627 см⁻¹. Полосы валентных колебаний связей C=C и CH=N гетероциклических фрагментов находятся в области 1500–1600 см⁻¹.

Для гидразона возможна реализация нескольких таутомерных форм, наиболее предпочтительными из которых представляются формы **1a** и **1б**, в которых образуется внутримолекулярная водородная связь (рис. 1).

Согласно данным квантово-химических расчетов, наиболее стабильна фталазонная форма **1a** как в газовой фазе, так и в этаноле (см. таблицу). Энергетическое преимущество формы **1a** достигается за счет образования внутримолекулярных водородных связей групп NH и NH₂ с азометиновыми атомами азота. Молекула имеет практически плоское строение. Преобладание фталазонной формы по сравнению с другими характерно и для большинства других фталазинилгидразонов [17].

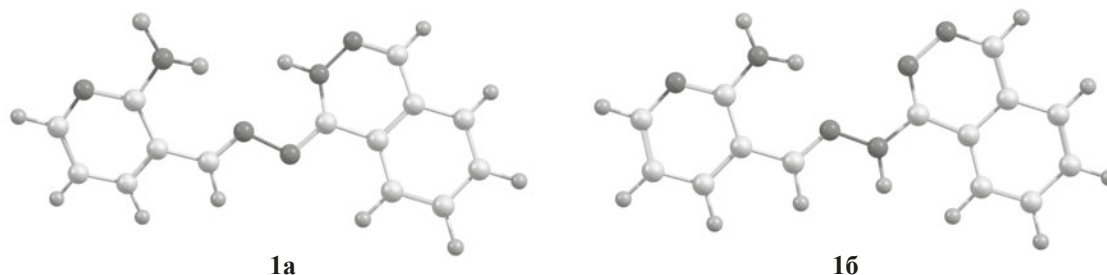
В электронном спектре поглощения гидразона **1** в этаноле наблюдается серия полос, наиболее

интенсивной из которых является полоса при $\lambda = 391$ нм ($\lg \epsilon = 4.61$) (рис. 2). При добавлении в раствор соляной кислоты происходит гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы, сопровождающийся гиперхромным эффектом, и появляются две полосы при 364 и 380 нм, что свидетельствует о протонировании атомов азота молекулы. На наш взгляд, протонирование происходит по атому азота фталазинового фрагмента. В коротковолновой части спектра также наблюдаются изменения: исчезает полоса при 269 нм и появляются две новых полосы при 256 и 309 нм.

В сильнощелочной среде в сравнении с нейтральной средой не наблюдается существенных изменений спектра, лишь появляется небольшое плечо в длинноволновой области при 430 нм, что свидетельствует о слабом депротонировании гидразона.

Для интерпретации ЭСП был выполнен квантово-химический расчет спектров наиболее устойчивых таутомеров. Данные расчетов удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, что подтверждает существование полученного соединения **1** в этанольном растворе в форме **1a**. Самая высокоинтенсивная длинноволновая полоса поглощения, отвечающая π – π -переходам в гетероциклических фрагментах, по данным расчетов, должна находиться при 389 нм. В экспериментальных спектрах она находится при 391 нм.

Многие гидразоны обладают сольватохромией, поэтому нами были сняты ЭСП в растворителях с


 Рис. 1. Общий вид наиболее устойчивых конформеров соединения **1** по данным расчетов.

Полная энергия и относительная устойчивость таутомерных форм соединения **1** в вакууме и в этаноле

Форма	E , а.е.		ΔE , ккал/моль	
	вакуум	этанол	вакуум	этанол
1a	–869.4200213	–869.4429378	0.00	0.00
1б	–869.4034041	–869.437028	10.43	3.71

различной полярностью (рис. 3). Как видно, наибольшее влияние на ЭСП гидразона **1** оказывают ДМСО и формамид, имеющие наибольшую диэлектрическую проницаемость. Это связано с возможным π – π -взаимодействием между молекулами гидразона **1** и растворителя.

Наличие в молекуле гидразона **1** нескольких донорных центров, подвижных протонов, связанных системой сопряженных связей, позволяет предположить образование устойчивых металлокомплексов. Комплексообразующая способность соединения **1** была изучена как в растворах, так и в конденсированном состоянии.

При добавлении солей двухвалентных металлов к спиртовому раствору гидразона **1** (H_3L) в разных соотношениях $M:H_3L$, мы наблюдали смещение полос в ЭСП и образование новых. В присутствии перхлората кобальта(II), никеля(II) и железа(II) наблюдаются две изобестические точки в области 420 и 320 нм, что свидетельствует о равновесии в

растворе как минимум двух форм, скорее всего лиганда и комплекса (рис. 4).

Иная картина наблюдается при добавлении перхлората меди(II) (рис. 5). В данном случае изобестических точек в ЭСП не наблюдается, что свидетельствует о более сложном равновесии в растворах (три и более форм).

Мы попытались установить состав образующегося в этаноле комплекса на примере соли никеля(II) методом изомольных серий. Максимальное поглощение в ЭСП имеет комплекс состава $M:H_3L = 1:2$, что позволяет предположить участие в координации лиганда к иону металла в монодепротонированной форме.

Препаративно выделен ряд комплексов гидразона **1** с медью(II), никелем(II), кобальтом(II) и цинком(II) разного состава (схема 2).

При взаимодействии гидразона **1** и ацетата меди в соотношении 1:1 выделен комплекс **2**, элементный анализ которого соответствует формуле

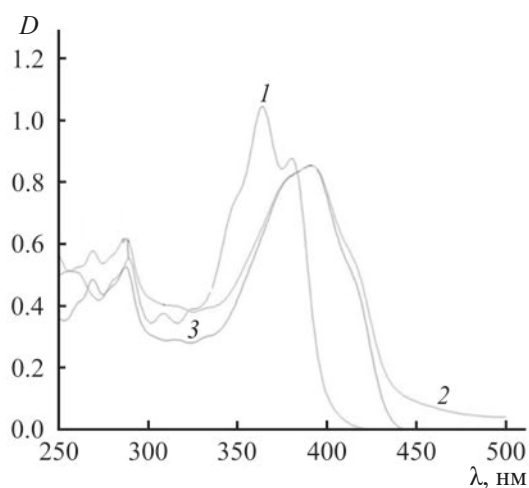


Рис. 2. Электронные спектры поглощения раствора гидразона **1** ($c = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) в водно-спиртовом растворе в кислой (1), щелочной (2) и нейтральной (3) средах.

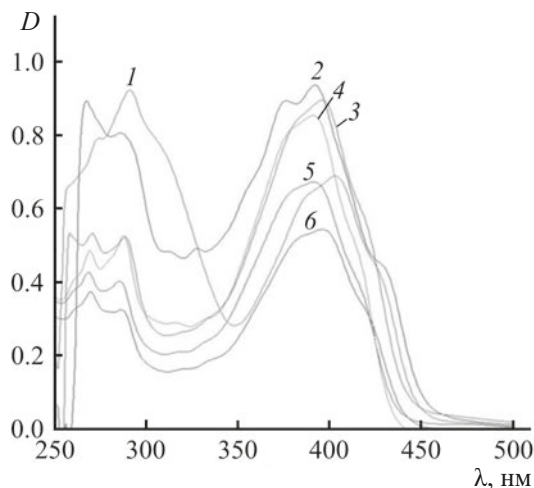
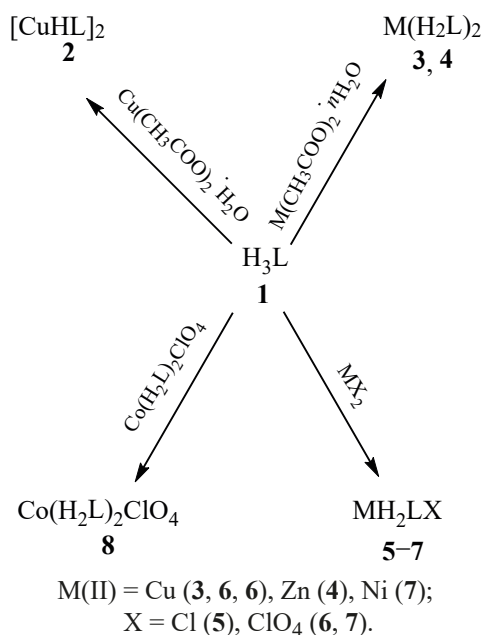


Рис. 3. Электронные спектры поглощения гетарил-гидразона **1** в растворителях различной полярности. 1 – ДМСО, 2 – 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 3 – формамид, 4 – этанол, 5 – ацетонитрил, 6 – 1,4-диоксан.

Схема 2.



$CuHL$ (HL – дважды депротонированная форма лиганда). В ИК спектре комплекса **2** в области $3100\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, в отличие от ИК спектра гидразона **1**, наблюдается лишь одна полоса, а не три. Полосы поглощения связи $C=N$ гидразонного и фталазинного фрагментов смещаются на $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Это свидетельствует о том, что эти группы участвуют в координации с ионом металла.

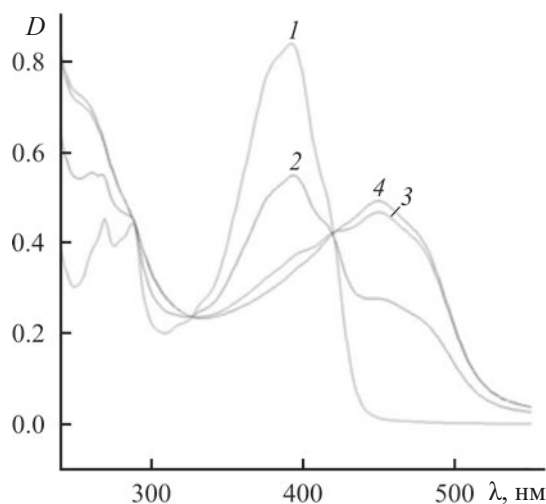
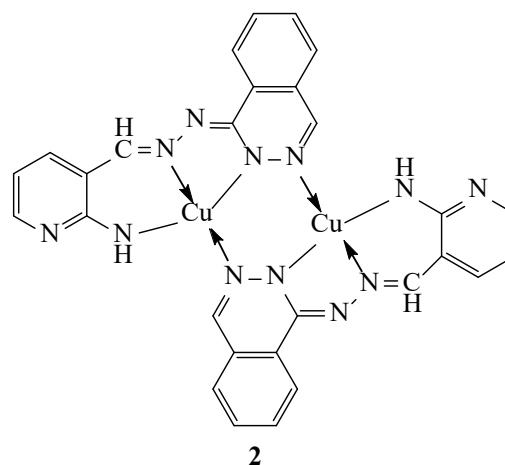


Рис. 4. Спектр поглощения гидразона **1** в присутствии перхлората кобальта(II) при разных соотношениях $M:H_3L$. **1** – гидразон **1**, **2** – 1:2, **3** – 1:1, **4** – 1.5:1.

Схема 3.



Комплекс **2** парамагнитен; в расчете на 1 ион меди величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 1.23$ М. Б. (298 К) понижается до 0.55 М. Б. при 77.4 К. Рассчитанная величина обменного параметра $2J = -401\text{ см}^{-1}$ ($g = 2.15$, молярная доля парамагнитной примеси $f = 0.07$) свидетельствует о сильном антиферромагнитном взаимодействии между ионами меди в биядерной молекуле. Величина $2J$ в комплексе **2** близка к величинам обменного параметра в комплексах меди(II) с фталазинилгидразонами производных салицилового альдегида, в которых димеризация осуществляется через атомы фталазинового фрагмента с образованием шестичленного цикла $Cu-N-N'(N''-N''')-Cu$ (схема 3) [18].

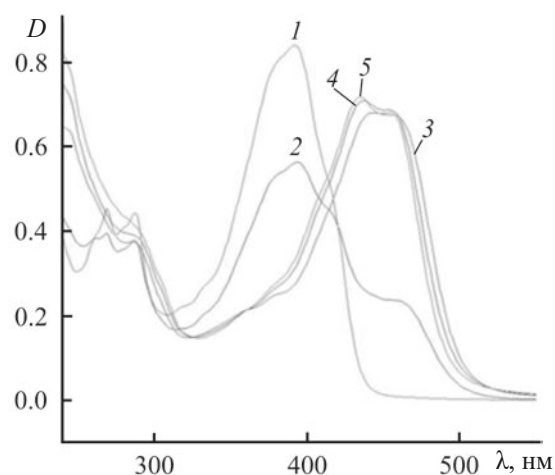
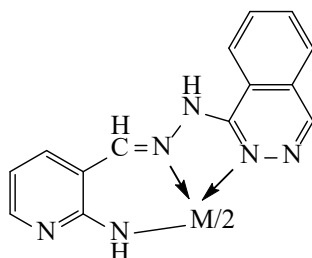


Рис. 5. Спектр поглощения гидразона **1** в присутствии перхлората меди(II) при разных соотношениях $M:H_3L$. **1** – гидразон **1**, **2** – 1:2, **3** – 1:1, **4** – 1.5:1, **5** – 2:1.

Схема 4.



3, 4

M = Cu (3), Zn (4).

При взаимодействии ацетатов меди(II) и цинка(II) с гидразоном **1** в соотношении 1:2 были выделены комплексы $M(H_2L)_2$ **3** и **4** (схема 4). В ИК спектрах комплексов **3** и **4** наблюдаются две широкие полосы поглощения групп NH в области 3250–3450 cm^{-1} и понижение частоты валентных колебаний азометиновой связи на 15–30 cm^{-1} .

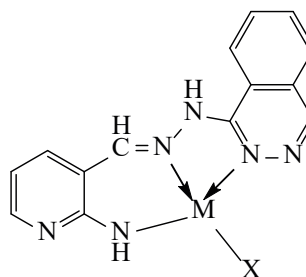
Медный комплекс **3** парамагнитен; величина эффективного магнитного момента 2.02 М. Б. (298 К) не изменяется при понижении температуры, что свидетельствует о моноядерном строении металлохелата.

Спектр ЯМР цинкового комплекса **4** снять не удалось, поскольку он практически нерастворим в большинстве органических растворителей, включая ДМСО.

При взаимодействии гидразона **1** с хлоридом меди(II) в соотношении 1:1 выделен комплекс CuH_2LCl **5**. В ИК спектре комплекса **5** наблюдаются две полосы поглощения валентных колебаний групп NH в области 3264 и 3229 cm^{-1} . Полоса поглощения группы $CH=N$ смещается в коротковолновую область на 10 cm^{-1} , а частота одной из полос циклической группы $C=N$ увеличивается на 10 cm^{-1} по сравнению со спектром гидразона **1**. Магнетохимическое измерение показало, что комплекс парамагнитен, $\mu_{эфф} = 1.93$ М. Б. (298 К) практически не изменяется при понижении температуры до 77.4 К, что свидетельствует об отсутствии магнитного обменного взаимодействия и о моноядерном строении комплекса.

При взаимодействии гидразона **1** с перхлоратами меди(II) и никеля(II) в соотношении 1:2 были выделены комплексы $M(H_2L)ClO_4$ **6** и **7**. В ИК спектрах комплексов **6** и **7** наблюдаются аналогичные изменения, как и в ИК спектре комплекса **5**.

Схема 5.



5–7

M = Cu, X = Cl (**5**); M = Cu, X = ClO_4 (**6**);
M = Ni, X = ClO_4 (**7**).

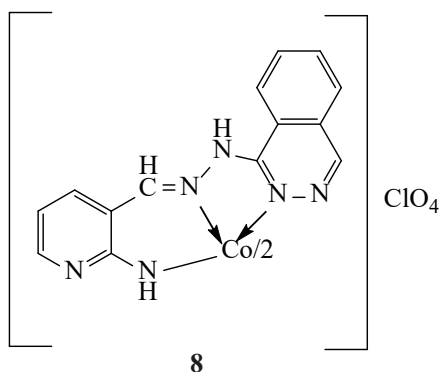
О наличии перхлорат-иона в составе комплексов свидетельствует появление широкой высокоинтенсивной полосы поглощения в области 1090–1120 cm^{-1} .

Магнетохимические измерения показали, что медный комплекс **6** парамагнитен, $\mu_{эфф} = 1.97$ М. Б. (298 К) не изменяется при понижении температуры до 77.4 К, что свидетельствует об образовании моноядерного комплекса. Комплекс никеля **7** диамагнитен, что доказывает образование металлокомплекса с плоским строением хелатного узла. Спектр ЯМР никелевого комплекса снять не удалось, так как он практически нерастворим в большинстве органических растворителей, включая ДМСО. На основании приведенных выше данных комплексам **5–7** можно приписать предположительно следующее строение (схема 5).

При взаимодействии гидразона **1** с перхлоратом кобальта неожиданно был выделен комплекс $Co(H_2L)_2ClO_4$ **8**, в котором в процессе комплексообразования произошло окисление $Co(II)$ до $Co(III)$, скорее всего, кислородом воздуха. Это предположение подтверждается данными магнетохимических измерений. Комплекс **8** диамагнитен, что однозначно свидетельствует об образовании металлохелата с ионом трехвалентного кобальта.

В спектре ЯМР ^1H комплекса **8** в $DMCO-d_6$ наблюдается синглет протона группы NH гидразинного фрагмента в области 11.46 м. д., в области 5.88 м. д. наблюдается синглет группы NH, связанной с пиридиновым фрагментом. Оба сигнала исчезают при добавлении D_2O вследствие их обменного характера. Сигнал протона группы $CH=N$, по сравнению со спектром гидразона **1**, смещается

Схема 6.



на 0.3 м. д. в слабое поле и проявляется в области 8.85 м. д. Сигналы ароматических протонов (8H) регистрируются в области 6.3–8.3 м. д.

Низкоспиновое состояние кобальта в комплексе **8** подтверждают две полосы поглощения в спектре диффузного отражения в области 530 и 1427 нм, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ и $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$, которые характерны для иона Co^{3+} , находящегося в сильном поле лиганда [26].

С учетом вышеизложенного, координационный полиэдр иона кобальта(II) представляет собой искаженный октаэдр, и такому комплексу можно приписать строение **8** (схема 6).

Таким образом, синтезированы новый гетарил-гидразон и металлокомплексы на его основе. Показано, что в зависимости от условий синтеза образуются как мооядерные, так и биядерные металлохелаты. Мооядерные комплексы меди и никеля имеют, предположительно, плоское строение хелатного узла, а кобальта – октаэдрическое, причем в процессе комплексообразования происходит окисление $Co(II)$ до $Co(III)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240C в Лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker (300 МГц). ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR для образцов в вазелиновом масле в области 400–4000 cm^{-1} . Электронные спектры сняты на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм.

Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов определяли относительно-

ным методом Фарадея в интервале температур 77.4–300 К при напряженности магнитного поля 9000 Э. Установку калибровали по комплексу $Hg[Co(CNS)_4]$. Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплексов интерпретировали в рамках модели изолированного обменного кластера Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [27, 28]. Параметр $2J$ антиферромагнитного обменного взаимодействия рассчитывали с помощью модифицированного уравнения Блини–Бауэрса (1) [29], учитывающего присутствие в комплексе некоторой доли парамагнитной примеси.

$$\chi'_M = \frac{2N_A g^2 \beta^2}{3kT}$$

$$\cdot \left[(1-f) \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} + f \cdot S(S+1) \right] + N_\alpha. \quad (1)$$

Здесь χ'_M – молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля [27]; f – мольная доля парамагнитной примеси; N_α – температурно-независимый парамагнетизм.

Расчетные методы. Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [30] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризационными d -функциями на тяжелых атомах 6-311G(d). Использовали программу Gaussian'09 [31]. Оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциально энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [32] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [33].

Для синтеза гидразона **1** использовали коммерчески доступные гидрохлорид 1-гидразинофталазина (Alfa Aesar) и 2-аминопиридин-3-карбальдегид (Aldrich).

Фталазинилгидразон 2-аминопиридин-3-карбальдегида (1). К горячей суспензии 0.88 г

(4.5 ммоль) гидрохлорида 1-гидразинофталазина в 15 мл этанола добавляли раствор 0.55 г (4.5 ммоль) 2-аминопиридин-3-карбальдегида в 5 мл этанола. Смесь нагревали 10 мин и добавляли 0.41 г (4.5 ммоль) безводного ацетата натрия. Полученную смесь кипятили 5 ч, затем выливали в 50 мл дистиллированной воды. Желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом, затем перекристаллизовывали из бутан-1-ола. Выход 0.93 г (78%), желтые кристаллы, т. пл. 232°C. ИК спектр (вазелин), ν , см^{-1} : 3435 (NH_2), 3377 (NH_2), 3274 (NH), 1627 ($\text{CH}=\text{N}$), 1577 ($\text{C}=\text{N}$), 1527, 1333, 1252, 1142, 753, 659, 612, 467. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.22 с (2H, NH_2), 7.65–7.78 м (5H), 7.97 д (1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.6$), 8.07 с (1H), 8.27 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$), 8.54 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.13 с (1H, NH). Найдено, %: С 63.90; Н 4.0; N 32.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 63.66; Н 4.54; N 31.80.

Общая методика синтеза комплексов состава 1:1. К кипящей суспензии гидразона **1** 0.1 г (0.4 ммоль) в 5 мл метанола добавляли раствор соответствующей соли металла в 5 мл метанола (0.4 ммоль). Смесь кипятили 5 ч. Осадок отделяли, промывали кипящим метанолом и сушили в вакууме.

Комплекс CuHL (2). Выход 89%, зеленый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3460 (NH), 1605 ($\text{CH}=\text{N}$), 1566 ($\text{C}=\text{N}$), 1506, 1339, 1243, 1146, 756, 664, 607, 458. Найдено, %: С 42.5; Н 3.2; Cu 19.9; N 26.0. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_{12}$. Вычислено, %: С 42.99; Н 3.07; Cu 19.51; N 25.79.

Комплекс CuH_2LCl (5). Выход 59%, зеленый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3264 (NH), 3229 (NH), 1638 ($\text{CH}=\text{N}$), 1587 ($\text{C}=\text{N}$), 1490, 1465, 1353, 1328, 1262, 1212, 1095, 1021, 748, 690, 575. Найдено, %: С 46.7; Н 2.9; Cl 9.9; Cu 17.0; N 23.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClCuN}_6$. Вычислено, %: С 46.41; Н 3.06; Cl 9.79; Cu 17.54; N 23.20.

Комплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})\text{ClO}_4$ (6). Выход 53%, темно-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3321 (NH), 3277 (NH), 1642 ($\text{CH}=\text{N}$), 1598 ($\text{C}=\text{N}$), 1554, 1409, 1237, 1118, 1100 (ClO_4), 1063, 1040, 926, 875, 777, 759, 664, 621, 574. Найдено, %: С 39.2; Н 2.8; Cl 8.0; Cu 14.5; N 20.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClCuN}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 39.45; Н 2.60; Cl 8.32; Cu 14.91; N 19.71.

Комплекс $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})\text{ClO}_4$ (7). Выход 68%, красный аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3312 (NH), 3267 (NH), 1634 ($\text{CH}=\text{N}$), 1599 ($\text{C}=\text{N}$), 1542, 1504, 1342, 1258, 1129, 1098 (ClO_4), 1048, 954, 894, 759, 666, 624, 578. Найдено, %: С 39.5; Н 2.8; Cl 8.3; N 19.5; Ni 14.3. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClNiN}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 39.72; Н 2.63; Cl 8.41; N 19.94; Ni 13.93.

Комплексы состава 1:2 были получены аналогично при соотношении $\text{M}:1 = 1:2$.

Комплекс $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2$ (3). Выход 64%, коричневый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3405 (NH), 3327 (NH), 1600 ($\text{CH}=\text{N}$), 1538, 1492, 1329, 1281, 1240, 1160, 1090, 1034, 943, 749, 667, 597. Найдено, %: С 57.5; Н 4.1; N 28.9; Cu 11.2. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CuN}_{12}$. Вычислено, %: С 57.01; Н 3.73; N 28.48; Cu 10.77.

Комплекс $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2$ (4). Выход 55%, оранжевый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3392 (NH), 3338 (NH), 1614 ($\text{CH}=\text{N}$), 1546, 1488, 1336, 1254, 1093, 1017, 948, 760, 603, 574. Найдено, %: С 56.5; Н 4.1; N 28.6; Zn 11.3. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_{12}\text{Zn}$. Вычислено, %: С 56.83; Н 3.72; N 28.39; Zn 11.05.

Комплекс $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2\text{ClO}_4$ (8). Выход 63%, красный аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3602 (NH), 3546 (NH), 3068, 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1596 ($\text{C}=\text{N}$), 1493, 1258, 1239, 1099 (ClO_4), 1043, 890, 785, 747, 687, 622, 599. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 5.88 с (1H, NH), 6.39 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 7.51 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 7.62 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$), 7.71–7.75 м (2H), 8.02 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), 8.14 с (1H), 8.27 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$), 8.85 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 11.46 с (1H, NH). Найдено, %: С 49.3; Н 3.0; Cl 5.0; Co 8.3; N 24.9. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClCoN}_{12}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 49.10; Н 3.24; Cl 5.18; Co 8.60; N 24.54.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» и «Высокопроизводительные вычисления» Южного федерального университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popr F.D.* // Eur. J. Med. Chem. 1989. Vol. 24. N 3. P. 313. doi 10.1016/0223-5234(89)90016-0
2. *Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O., Ammireddy V.R.* // E-Journal of Chemistry. 2012. Vol. 9. P.1288.
3. *Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А.* // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 7. С. 697; *Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N., Tupolova Yu.P., Lukov V.V., Kogan V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 7. P. 643. doi 10.1070/RC2009v078n07ABEH0003890
4. *Первова И.Г., Мелкозеров С.А., Слепухин П.А., Липунова Н.Г., Барачевский В.А., Липунов И.Н.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 817; *Pervova I.G., Melkozzerov S.A., Slepukhin P.A., Lipunova N.G., Barachevskii V.A., Lipunov I.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 5. P. 987. doi 10.1134/S1070363210050221
5. *Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D., Bushkov A.Ya.* // Mendeleev Commun. 1991. Vol. 1. N 2. P. 72. doi 10.1070/MC1991v001n02ABEH000044.
6. *Lygaitis R., Getantis V., Grazulevicius J.V.* // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. N 4. P. 770. doi 10.1039/B702406C
7. *Usegi K., Sik L.J., Nishioka H., Kumagai T., Nagahiro T.* // Microchem J. 1994. Vol. 50. N 1. P. 88. doi 10.1006/mchj.1994.1062
8. *Singh R.B., Jain P., Singh R.P.* // Talanta. 1982. Vol. 29. N 2. P. 77. doi 10.1016/0039-9140(82)80024-6
9. *Reece P.A.* // Med. Res. Rev. 1981. Vol. 1. N 1. P. 73. doi 10.1002/med.2610010105
10. *Arce C., Segura-Pacheco B., Perez-Cardanes E., Taja-Chayeb L., Candelaria M., Duecnas-Gonzalez A.* // J. Transl. Med. 2006. Vol. 4. N 1. P. 10. doi 10.1186/1479-5876-4-10
11. *Коган В.А., Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н.* // Рос. хим. ж. 2009. Т. 53. Вып. 1. С. 86; *Kogan V.A., Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 12. P. 2767. doi 10.1134/S1070363209120354
12. *El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Abd-Elgawad M.M.A.* // Spectrochim. Acta (A). 2012. Vol. 98. P. 307. doi 10.1016/j.saa.2012.08.034
13. *Bakale R.P., Ganesh N.N., Mangannavar C.V., Muchchandi I.S., Shcherbakov I.N., Frampton Ch., Gudasi K.B.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 73. P. 38. doi 10.1016/j.ejmech.2013.11.037
14. *Hollo B., Magyar J., Zivkovic-Radovanovic V., Vuckovic G., Tomic Z.D., Szilagyi I.M., Pokol G., Meszaros Szecsenyi K.M.* // Polyhedron. 2014. Vol. 80. P. 142. doi 10.1016/j.poly.2014.03.007
15. *Nfor E.N., Husian A., Majoumo-Mbe F., Njan I.N., Offiong O.E., Bourne S.A.* // Polyhedron. 2013. Vol. 63. P. 207. doi 10.1016/j.poly.2013.07.028
16. *Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Александров Г.Г., Старикова З.А., Луков В.В., Коган В.А.* // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 109; *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Aleksandrov G.G., Starikova Z.A., Lukov V.V., Kogan V.A.* // J. Struct. Chem. 2015. Vol. 56. N 1. P. 102. doi 10.1134/S002247661501012X
17. *Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Туполова Ю.П., Бурлов А.С., Александров Г.Г., Луков В.В., Коган В.А.* // Коорд. хим. 2011. Т. 37. № 7. С. 483; *Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P., Burlov A.S., Aleksandrov G.G., Lukov V.V., Kogan V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. Vol. 37. N 7. P. 483. doi 10.1134/S1070328411060078
18. *Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Власенко В.Г., Цатурян А.А., Белобородов С.С., Ионоу А.М., Коган В.А.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 1693; *Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N., Vlasenko V.G., Tsatutyan A.A., Beloborodov S.S., Ionov A.M., Kogan V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 10. P. 1970. doi 10.1134/S1070363214100193
19. *Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Минин В.В., Каймакан Э.Б., Туполова Ю.П., Коган В.А.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 2040; *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Minin V.V., Kaimakan E.B., Tupolova Yu.P., Kogan V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 12. P. 2501. doi 10.1134/S1070363210120170
20. *Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Зубенко А.А., Мелкозерова И.Е., Луков В.В., Коган В.А.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 1535; *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Tupolova Yu.P., Zubenko A.A., Melkozzerova I.E., Lukov V.V., Kogan V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 9. P. 1853. doi 10.1134/S1070363210090239
21. *Chary M.R., Padmaja N., Ravinder M., Srihari. S.* // Orient. J. Chem. 2010. Vol. 26. N 3. P. 1159.
22. *Ramachary M., Padmaja N., Ravinder M., Srihari S.* // J. Pharm. Chem. 2009. Vol. 3. N 3. P. 75.
23. *Swamy J.R., Swamy B.* // Orient. J. Chem. 1993. Vol. 9. N 1. P. 38.
24. *Swamy B., Swamy J.R.* // Orient. J. Chem. 1990. Vol. 6. N 2. P. 95.
25. *Rao G.R., Chary M.T., Mogilaiah K., Swamy B., Sreenivasulu* // J. Indian Chem. Soc. 1989. 66. N 1 P. 61.
26. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 154.
27. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магне-

- тохимия. СПб: Наука, 1994. 276 с.
28. Ракитин Ю.В. // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 10. С. 132.
 29. Bleaney B., Bowers K.D. // Proc. R. Soc. London (A). 1952. Vol. 214. N 1119. P. 451. doi 10.1098/rspa.1952.0181
 30. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
 31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., G. Scalmani V.B., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., A.F. Izmaylov, Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
 32. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
 33. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.

Synthesis and Some Physical-Chemical Properties of 2-Aminopyridine-3-carbaldehyde and Metal Complexes with Phalazinyl Hydrazone

L. D. Popov^{a,*}, E. A. Raspopova^a, S. A. Borodkin^a, Yu. P. Tupolova^a,
S. I. Levchenkov^{a,b}, and I. N. Shcherbakov^a

^a Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
Rostov-on-Don, 344006 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Received August 2, 2019; revised August 2, 2019; accepted August 6, 2019

A new hetarylhydrazone was obtained by condensation of 2-aminopyridine-3-carbaldehyde with 1-hydrazinophthalazine and its complexing ability with respect to ions of certain metals was studied. Depending on the nature of the metal and the acid residue, complex compounds of various compositions and structures were formed.

Keywords: hetarylhydrazones, 1-hydrazinophthalazine, quantum chemical calculations, metal complexes, magnetochemistry