

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ 2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБАЛЬДЕГИДА С ГИДРАЗИДОМ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСОВ Cu(II) , Ni(II) НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2021 г. Ю. П. Туполова^а, Л. Д. Попов^{а,*}, С. А. Бородин^а, Г. С. Бородин^б, В. Г. Власенко^с,
Я. В. Зубавичус^д, И. Н. Щербаков^а, В. А. Четверикова^а, Е. В. Иванникова^е

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

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

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

^д Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Центр коллективного пользования «СКИФ», Кольцово, 630090 Россия

^е Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону, 344022 Россия

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2021 г.

После доработки 13 августа 2021 г.

Принято к печати 16 августа 2021 г.

Изучена комплексообразующая способность продукта конденсации 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдегида с гидразидом стеариновой кислоты с ионами Cu(II) и Ni(II) . В зависимости от природы металла и кислотного остатка образуются комплексные соединения различного состава и строения. Полученные соединения изучены спектральными методами, измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле. Проведено квантово-химическое моделирование возможных изомеров N' -ацилгидразона в растворе.

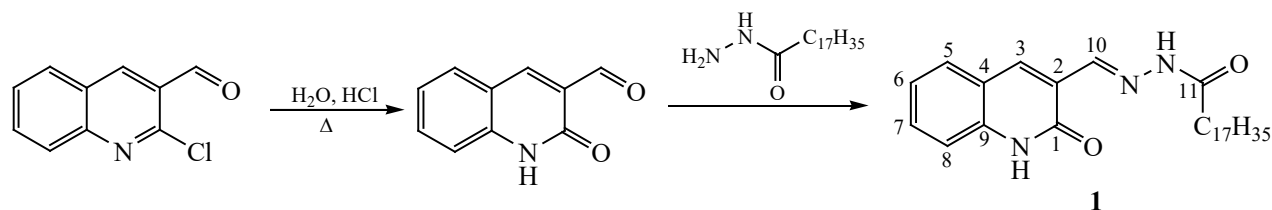
Ключевые слова: гидразон, спектроскопия ЯМР, рентгеновская спектроскопия поглощения, квантово-химический расчет, металлокомплексы, магнетохимия

DOI: 10.1134/S0044460X21090122

Полидентатные лигандные системы и комплексные соединения на их основе составляют перспективную область современной синтетической и прикладной химии переходных металлов, прежде всего, благодаря своим биологическим [1], магнитным [2–4], каталитическим и фотохимическим свойствам [5]. К таким лигандным системам следует отнести гидразоны на основе 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдегида. Хинолин и его производные являются природными антибиотиками и широко используются в качестве антибактериальных и противомаларийных препаратов [6–8]. Производные хинолин-2(1*H*)-она

проявляют противогрибковые, иммуносупрессивные, обезболивающие, противоопухолевые, противосудорожные и другие свойства [9–12]. Антибактериальная и противораковая активность была обнаружена и у ряда комплексов Cu(II) с гидразонами 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдегида [13, 14]. Кроме того, в последнее время интенсивно изучается возможность использования этих соединений в качестве ДНК интеркаляторов, которые используются при химиотерапии как средства, ингибирующие репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках [15]. Способность N' -ацилгидразонов 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдеги-

Схема 1.



да и их комплексов связываться с ДНК зависит от их строения, которое, прежде всего, определяется природой лигандной системы и металла-комплексобразователя [16–19].

Другой обширной областью исследования комплексов гидразонов карбонильных соединений является изучение их магнитных свойств. Эти комплексы представляют собой удобные модели для изучения природы обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в полиядерных координационных соединениях. Многочисленные исследования магнито-структурных корреляций биядерных комплексов переходных металлов, прежде всего меди(II), с гидразонами карбонильных соединений позволили сделать ряд важных обобщений, позволяющих получать соединения с прогнозируемыми структурой и магнитными свойствами [2, 20].

В рамках данного исследования был синтезирован продукт конденсации 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдегида и гидразида стеариновой кислоты и получены комплексы меди(II), никеля(II) на его основе (схема 1). Выбор данного гидразида обусловлен предположением, что введение протяженного алкильного фрагмента будет способствовать получению металлохелатов, растворимых в органических растворителях, что важно для ряда практических приложений.

Для соединения **1** возможно образование нескольких таутомерных форм, относительная устойчивость которых была установлена с помощью квантово-химического моделирования [уровень теории B3LYP/6-311++G**, влияние растворителя (ДМСО) учитывалось в рамках приближения PCM]. В целях оптимизации расчетного времени алкильный фрагмент C₁₇H₃₅ был заменен на бутильный, что достаточно для воспроизведения его σ-донорного характера. Оптимальные таутомерные формы и величины относительных энергий их образования представлены на рис. 1.

По результатам квантово-химического моделирования, наиболее устойчив как в газовой фазе, так и в растворе в ДМСО *E*-таутомер **A**, в котором атомы водорода локализованы на атомах азота гетероциклического и гидразонового фрагментов. Гидроксихинолиновый таутомер **B**, получающийся при 1,3-сигматропном сдвиге протона от гетероциклического атома азота, дестабилизирован в ДМСО относительно формы **A** на 8.9 ккал/моль, несмотря на достаточно прочную водородную связь OH...N_{гидр}. α-Гидроксиазинный таутомер **Г** дестабилизирован на 9.3 ккал/моль относительно формы **A**. Без учета влияния растворителя дестабилизация таутомеров **B** и **Г** относительно таутомера **A** несколько меньше (6.0 и 7.7 ккал/моль соответственно), но также значительна. Таким образом, не следует ожидать присутствия таутомеров **B** и **Г** в растворе. Единственный вариант второй формы, присутствующей в растворе, – это *Z*-таутомер **Б**, стабилизированный семичленной циклической внутримолекулярной водородной связью, для которого вычисленная относительно **A** дестабилизация в ДМСО составляет 2.2 ккал/моль.

Согласно спектру ЯМР ¹H соединения **1**, зарегистрированному в ДМСO-*d*₆, в растворе присутствуют две таутомерные формы **A**, **Б** в мольном отношении 55:45 соответственно. Таутомеры в растворе находятся в динамическом равновесии, так как при нагревании до 70°C часть сигналов двух форм коалесцирует. При охлаждении раствора вид спектра полностью восстанавливается. Полное отнесение сигналов сделано при помощи гомо- и гетероядерных двумерных методик ЯМР ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HMQC, ¹H-¹³C и ¹H-¹⁵N HMBC (см. Экспериментальную часть и табл. 1). Химические сдвиги сигналов ядер водорода и углерода таутомеров **A**, **Б** (δ_A и δ_Б, м. д.) и величины смещения Δ = δ_A – δ_Б, м. д., приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C (м. д.) в спектрах ЯМР соединения **1**

Положение	^1H				^{13}C		
	мультиплетность	δ_{A}	δ_{B}	Δ	δ_{A}	δ_{B}	Δ
$\beta\text{-CH}_2$	квинтет	1.58	1.55	+0.03	24.2	24.9	-0.7
$\alpha\text{-CH}_2$	т	2.64	2.18	+0.46	31.6	34.1	-2.5
3	с	8.30	8.36	-0.06	133.7	134.4	-0.7
5	д. д	7.74	7.79	-0.05	128.6	128.8	-0.2
6	т	7.17	7.18	-0.01	122.2	122.2	0.0
7	т. д	7.49	7.50	-0.01	130.8	130.9	-0.1
8	д	7.30	7.31	-0.01	115.0	115.0	0.0
10 ($\text{CH}=\text{N}$)	с	8.22	8.39	-0.17	137.5	140.5	-3.0
$\text{N}_{\text{гидр}}\text{H}$	с	11.30	11.42	-0.12	—	—	—
$\text{N}_{\text{хин}}\text{H}$	с	11.97	11.94	+0.03	—	—	—
1	—	—	—	—	160.9	160.9	0.0
4	—	—	—	—	118.9	119.0	-0.1
9	—	—	—	—	138.8	138.8	0.0
11	—	—	—	—	174.4	168.5	+5.9

Положение сигнала $\text{N}_{\text{хин}}\text{H}$ в области ~ 12 м. д. и малые изменения химических сдвигов ядер водорода и углерода в ароматическом фрагменте обоих изомеров свидетельствует о хинолоновой таутомерной форме гетероциклического фрагмен-

та (в спектре ЯМР ^1H хинолин-2(1*H*)-она сигнал протона NH располагается при 12.6 м. д.). Положение второго подвижного протона в области 11.0–11.5 м. д. характерно для гидразонов на основе гидразидов карбоновых кислот и ароматических аль-

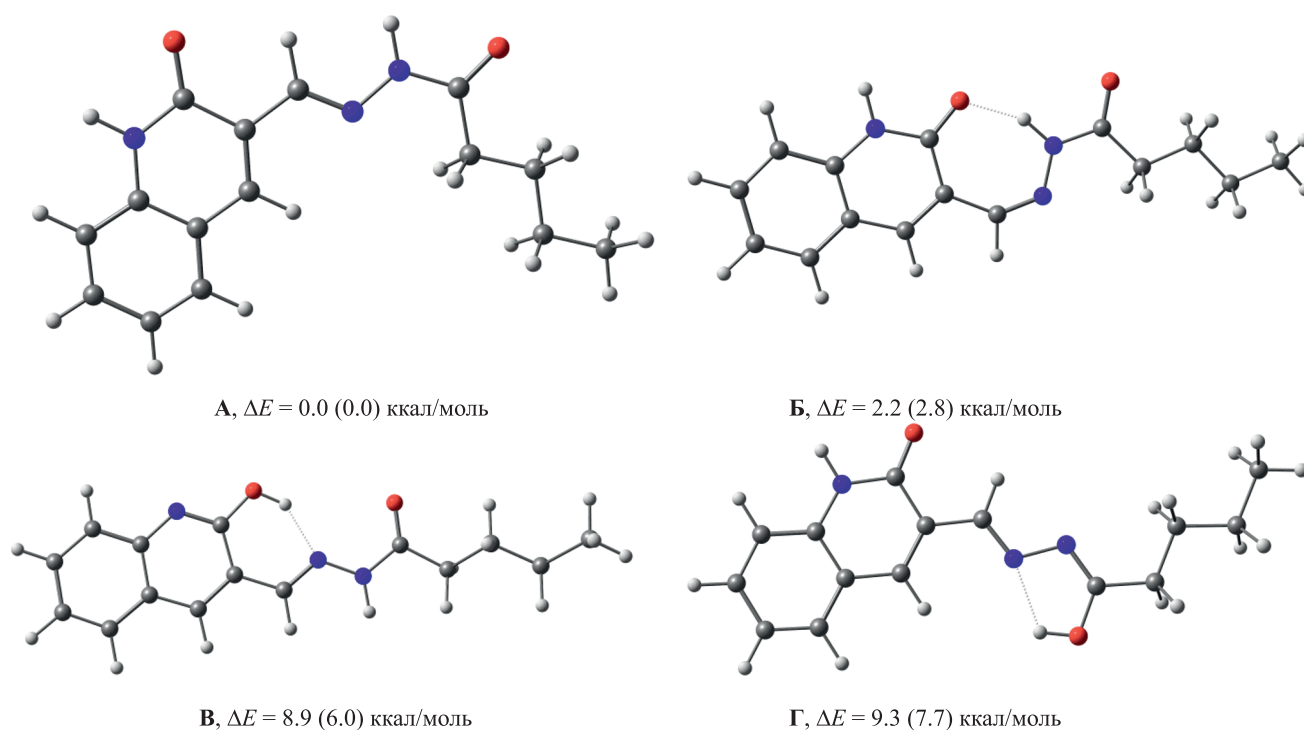


Рис. 1. Оптимизированные структуры таутомерных форм соединения **1**. В скобках приведены относительные энергии без учета растворителя.

дегидов. Это позволяет предположить реализацию таутомера гидразона 2-оксохинолин-3-карбальдегида. Наибольшая разница химических сдвигов сигналов таутомеров в спектре ЯМР ^1H наблюдается для $\alpha\text{-CH}_2$ протонов алкильного заместителя (для которых она максимальна и составляет 0.46 м. д.), для протона азометинового фрагмента $\text{CH}^{\text{10}}=\text{N}$ и протона гидразинного фрагмента $\text{N}_{\text{гидр}}\text{H}$ (смещение -0.17 и -0.12 м. д. соответственно). В спектре ЯМР ^{13}C наибольшие изменения положения сигналов наблюдаются для ядер углерода C^{10} , C^{11} и $\alpha\text{-CH}_2$, что позволяет предположить, что различие между таутомерами, присутствующими в растворе, обусловлено конфигурацией гидразонного фрагмента.

В ИК спектре суспензии соединения **1** в вазелиновом масле наблюдаются полосы валентных колебаний группы NH в области 3198 см^{-1} и широкая полоса в диапазоне $2500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, характерная для групп OH и NH, участвующих в образовании водородных связей; валентные колебания карбонильной группы наблюдаются в виде двух близко лежащих интенсивных полос в области 1660 и 1680 см^{-1} ; полоса, отвечающая валентным колебаниям азометиновой $\text{C}=\text{N}$ связи, находится при 1620 см^{-1} . Полученные результаты ИК спектроскопии хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами и позволяют предположить реализацию таутомерной формы **A** в кристаллическом состоянии.

Для определения кислотно-основных свойств ацилгидразона **1** были зарегистрированы его электронные спектры поглощения в смеси растворителей H_2O –ДМСО при различных значениях pH

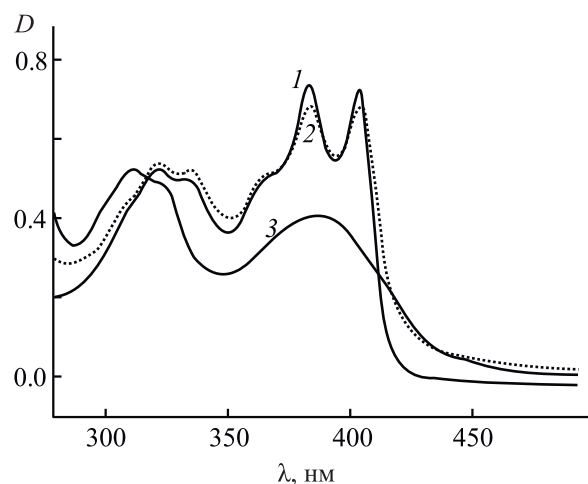


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М. раствора соединения **1** в смеси H_2O –ДМСО (1:1) в нейтральной (1), кислой (2, pH 2) и щелочной (3, pH 12) среде.

(рис. 2). В нейтральной и кислой средах спектры поглощения гидразона **1** практически совпадают. В щелочной среде спектр значительно изменяется: в длинноволновой области ($350\text{--}420\text{ нм}$) вместо двух полос поглощения наблюдается одна широкая полоса с меньшей интенсивностью, а коротковолновая полоса испытывает небольшое гипсохромное смещение на 10 нм. Полученные данные указывают на депротонирование гидразона **1** в щелочной среде (табл. 2).

Для исследования комплексообразующей способности гидразона **1** были синтезированы комплексные соединения с различными солями Cu(II) , Ni(II) (схема 2).

Схема 2.

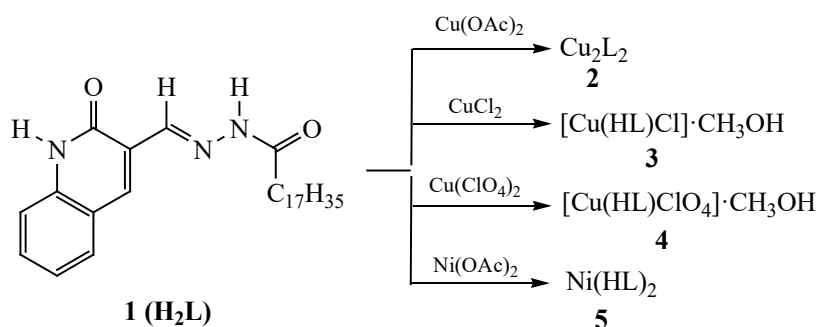


Таблица 2. Параметры электронных спектров поглощения соединения **1** при различных pH

Среда	λ_1 , нм	$\lg \epsilon$	λ_2 , нм	$\lg \epsilon$
pH 7	322	4.02	383	4.15
	338	4.01	404	4.15
pH 2	322	4.01	383	4.13
	338	4.00	404	4.13
pH 12	312	4.00	387	3.91
	328	3.99		

Состав и строение полученных соединений были установлены на основании элементного анализа, ИК, EXAFS спектроскопии и магнетохимии.

При взаимодействии соединения **1** с ацетатом Cu(II) в метаноле образуется комплекс Cu_2L_2 **2**, где L – дважды депротонированная форма гидразона. В ИК спектре комплекса **2**, по сравнению со спектром соединения **1**, исчезают полосы поглощения валентных колебаний групп NH и C=O хинолонового и гидразонового фрагментов, а также низкочастотное смещение полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ на 10 см^{-1} . Это указывает на тридентатную координацию лиганда с ионом Cu^{2+} в дважды депротонированной α -оксизинной форме (схема 3).

Измерение магнитной восприимчивости металлохелата **2** в температурном интервале 298–77.4 К показало, что эффективный магнитный момент комплекса уменьшается при понижении температуры, что свидетельствует о наличии в соединении антиферромагнитного обменного взаимодействия ($2J - 89\text{ см}^{-1}$) и указывает на биядерное строение комплекса. Данная величина параметра обмена хорошо согласуется с величиной параметра обменного взаимодействия ($2J - 116\text{ см}^{-1}$) для ранее

синтезированного комплекса меди(II) на основе продукта конденсации салицилового альдегида и гидразида стеариновой кислоты, в котором мостиковую функцию выполняет α -оксизинный атом кислорода гидразидного фрагмента [21, 22]. В этом случае обменный фрагмент не может иметь плоскую структуру; искажение обменного фрагмента уменьшает степень перекрывания магнитных орбиталей парамагнитных центров, вследствие чего уменьшается вклад антиферромагнитной составляющей в суммарный эффект обменного взаимодействия.

Взаимодействие соединения **1** с хлоридом и перхлоратом меди(II) приводит к образованию комплексов $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **3**, **4**, где HL – монодепротонированная форма соединения **1** (схема 4).

Такой характер координации подтверждается результатами исследования данных металлохелатов методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах комплексов **3** и **4**, так же как и в спектре соединения **1**, присутствует полоса поглощения валентных колебаний NH группы в области $\sim 3200\text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп C=O и C=N, претерпевают

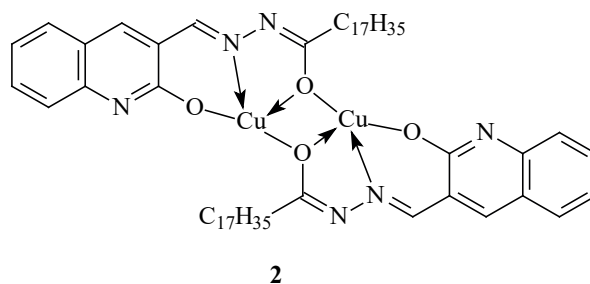
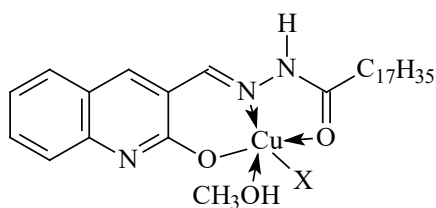
Схема 3.

Схема 4.



X = Cl (**3**), ClO₄ (**4**).

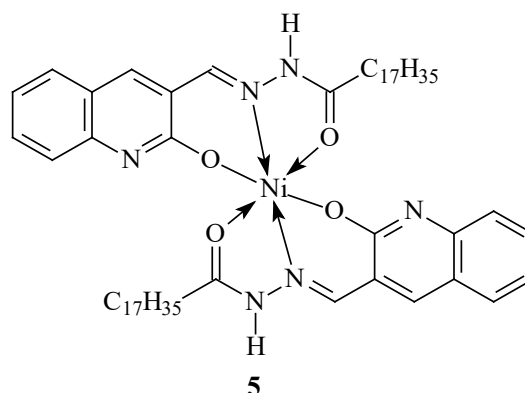
низкочастотное смещение на 20–50 см⁻¹. Присутствие в комплексах **3** и **4** молекулы метанола подтверждается широкой полосой поглощения в области 3380–3450 см⁻¹. Кроме того, в ИК спектре комплекса **4** зарегистрирована высокоинтенсивная полоса поглощения в области 1120 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям перхлорат-иона.

Мономерное строение комплексов **3** и **4** подтверждается отсутствием обменного взаимодействия между ионами меди в температурном интервале 298–77.4 К. Ранее на основании данных РСА было установлено, что при координации ацилгидразонов в кето-форме димеризация мономерных фрагментов реализуется только через феноксидные атомы кислорода с образованием биядерных комплексов [23–25]. Мы предполагаем, что электронная пара у атома азота гетероциклического фрагмента затрудняет димеризацию через α-атом кислорода в хинолиновом цикле, вследствие чего образуются мономерные комплексы.

При взаимодействии соединения **1** с ацетатом никеля(II) образуется комплекс **5** металл–лиганд (1:2), на что указывают данные элементного анализа. Величина $\mu_{\text{эф}}$ (3.04 М. Б.) близка к чисто спиновой для двух неспаренных электронов при октаэдрическом координационном окружении иона никеля(II). В ИК спектре комплекса **5** присутствует полоса поглощения валентных колебаний группы NH в области 3124 см⁻¹, а полосы поглощения валентных колебаний групп C=O и C=N претерпевают низкочастотное смещение на 20–30 см⁻¹ по сравнению с их положением в спектре соединения **1**. Эти данные указывают на то, что лиганд в комплексе **5** находится в монодепротонированной тридентатной ONO форме (схема 5).

На такое строение комплекса **5** также указывают результаты электронной спектроскопии. В электронных спектрах диффузного отражения

Схема 5.



комплекса **5** зарегистрированы три малоинтенсивные полосы, соответствующие по энергии переходам $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (^3F) (λ_{max} 1220 нм), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (^3F) (λ_{max} 899 нм), $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (^3P) (λ_{max} 494 нм), которые характерны для октаэдрической координации иона Ni²⁺.

Более точный вывод о строении комплексов **3** и **5** был сделан на основании данных рентгеновской спектроскопии поглощения. Локальное атомное строение комплексов **3** и **5** определено из анализа XANES и EXAFS *K*-краев поглощения этих соединений. На рис. 3а, г приведены нормированные XANES Cu *K*-края комплекса **3** и Ni *K*-края комплекса **5** и их первые производные $d\mu/dE$ (μ -массовый коэффициент поглощения), на рис. 3б, г показаны соответствующие модули Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS *K*-краев поглощения исследованных комплексов.

Оба спектра XANES соединений **3** и **5** содержат предкраевые пики *A* очень малой интенсивности, обусловленные появлением в спектрах *p*–*d*-смешивания АО металла в комплексе. Интенсивности пиков *A* зависят как от вида поглощающего атома, уменьшаясь по мере заполнения 3*d*-оболочки металла, так и от симметрии их окружения. При октаэдрическом или плоско-квадратном окружении поглощающего атома интенсивность предкраевой полосы *A* обусловлена только очень слабыми запрещенными квадрупольными электронными переходами 3*d*→1*s*.

В спектре XANES Cu *K*-края поглощения комплекса **3** видна особенность В, характерная для плоско-квадратного координационного центра в

Таблица 3. Параметры локального атомного окружения ионов меди и никеля в комплексах **3** и **5**, полученные из многосферной подгонки EXAFS *K*-краев поглощения^a

Соединение	<i>n</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	КС	$\mathcal{R}$, %
3	31	1.97	0.0043	N/O	1.1
	1	2.23	0.0043	Cl	
5	42	2.04	0.0030	N/O	1.0
	2	2.12	0.0030	N/O	

^a *R* – межатомные расстояния ($\Delta R = 1.0\text{--}2.0$ Å), σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, $\mathcal{R}$ – функция качества подгонки, *n* – число атомов в различных координационных сферах, КС – координационная сфера.

комплексах и отвечающего проявлению вакантной p_z -АО металла (ось *z* перпендикулярна плоскости). Хорошо видно, что первая производная $d\mu/dE$ имеет несколько максимумов, что свидетельствует о расщеплении вакантных *p* орбиталей меди в поле

окружения лиганда. Проявление компонента В, наряду с очень малой интенсивностью предкраевых пиков А, позволяет заключить, что в комплексе меди **3** ион металла имеет плоскостное атомное окружение.

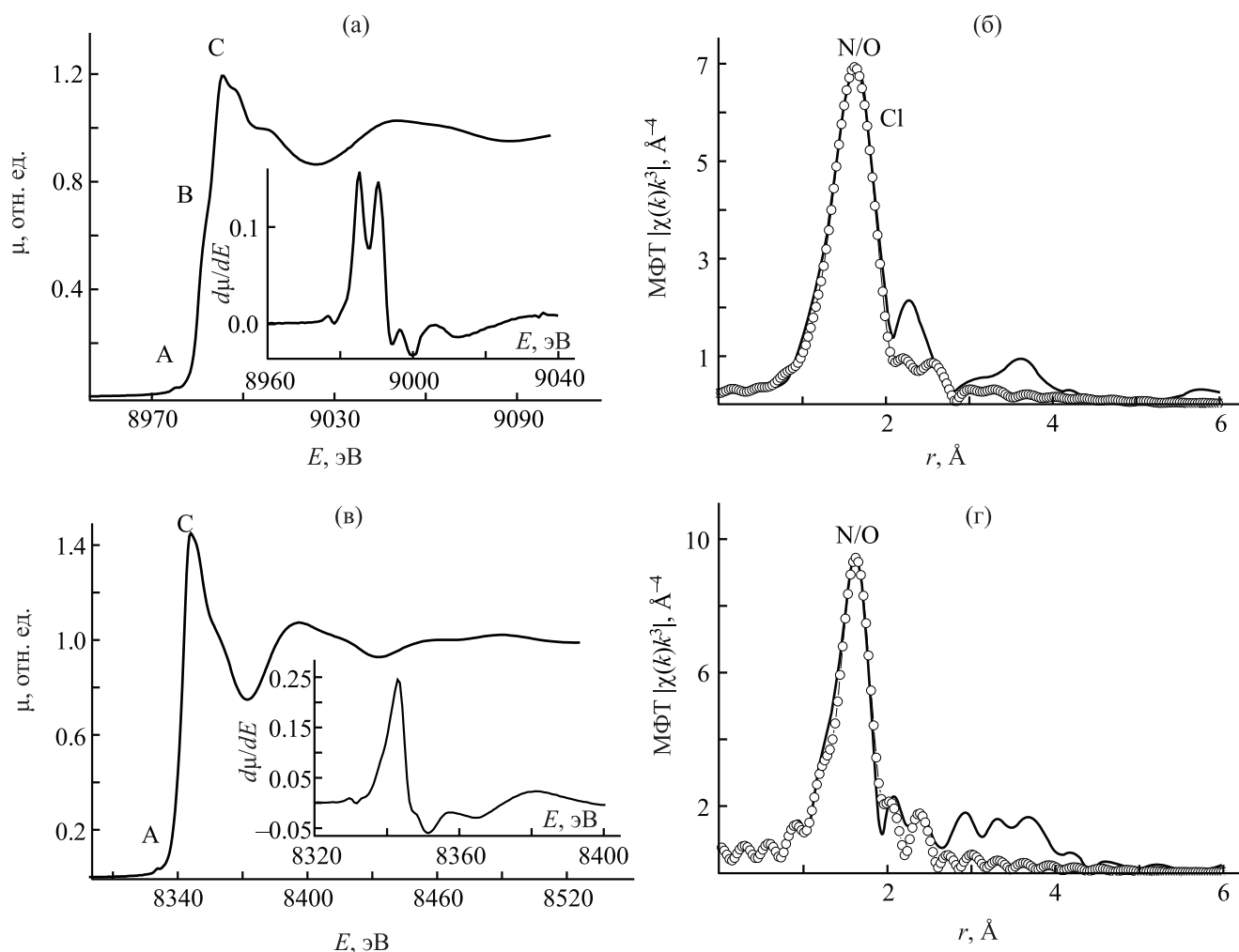


Рис. 3. Нормированные спектры XANES Cu *K*-края комплекса **3** (а) и Ni *K*-края комплекса **5** (в), их первые производные $d\mu/dE$ (на вставках), МФТ EXAFS Cu *K*-края поглощения комплекса **3** (б) и Ni *K*-края комплекса **5** (г).

В спектре XANES Ni K-края комплекса **5** имеется малоинтенсивный предкраевой пик А, а сам край не имеет никаких особенностей, что видно из его первой производной, представляющей узкий одиночный максимум. Из совокупности этих признаков можно утверждать о высокой симметрии окружения иона никеля в этом комплексе и о реализации октаэдрического координационного центра.

Такое качественное описание локального строения в комплексах **3** и **5** на основе рассмотрения XANES нашло подтверждение при анализе EXAFS K-краев поглощения этих соединений, при котором получены количественные характеристики структуры ближайшего атомного окружения поглощающих ионов металлов. В табл. 3 приведены количественные данные о параметрах ближайших координационных сфер в комплексах **3** и **5**, полученных в результате аппроксимации теоретически рассчитанных спектров EXAFS к экспериментальным кривым.

Как видно из рис. 3б, МФТ комплекса **3** имеет основной пик при r 1.60 Å, обусловленный рассеянием фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере. Также в МФТ можно заметить проявление плеча на основном пике со стороны больших расстояний, которое особенно хорошо видно при увеличении нижнего значения интервала интегрирования при Фурье-преобразовании спектра EXAFS этого соединения. Исходя из предложенной модели строения этого комплекса, установлено, что первая координационная сфера содержит три атома кислорода/азота на среднем расстоянии около 1.97 Å и одного атома хлора на большем расстоянии (2.23 Å). Последующие полосы в МФТ связаны с координационными сферами большего радиуса, куда попадают различные атомы лигандов (в основном углерода).

МФТ комплекса **5** имеет узкий основной пик при r 1.63 Å высокой амплитуды (рис. 3г). В результате проведенных расчетов модельных спектров EXAFS показано, что ближайшее окружение ионов никеля в комплексе **5** состоит из 6 атомов азота/кислорода, четыре из которых имеют близкие расстояния около 2.05 Å, а два расстояния немного длиннее (около 2.11 Å).

Значения факторов Дебая–Уоллера для обоих комплексов имеют типичные значения для координационных сфер таких радиусов и составов. Полученные количественные данные о ближайшем окружении ионов меди и никеля в комплексах **3** и **5** находятся в хорошем соответствии с выводами, сделанными из анализа спектров XANES этих соединений.

Таким образом, нами получен новый полиденатный гетарилметиленгидразид стеариновой кислоты, который в ДМСО находится в виде двух таутомерных форм. В зависимости от иона металла-комплексобразователя и аниона полученное соединение образует комплексы различного строения и состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Unity 300. ИК спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000 см⁻¹. Электронные спектры регистрировали на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм. Спектры диффузного отражения регистрировали на приборе Varian Cary 5000 с использованием приставки Internal DRA 2500 в области 400–1500 нм.

Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов определяли относительным методом Фарадея в интервале температур 77.4–300 К при напряженности магнитного поля 9000 Э. Калибровку установки проводили по стандарту Hg[Co(CNS)₄]. Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплексов интерпретировали в рамках модели изолированного обменного кластера Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [26, 27]. Параметр $2J$ антиферромагнитного обменного взаимодействия рассчитывали с помощью модифицированного уравнения Блини–Бауэрс (1) [28], учитывающего присутствие в комплексе некоторой доли парамагнитной примеси.

$$\chi'_M = \frac{2N_A g^2 \beta^2}{3kT} \left[(1-f) \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} + f \cdot S(S+1) \right] + N_a \quad (1)$$

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

Рентгеновская спектроскопия поглощения.

Рентгеновские Cu и Ni K-края поглощения соединений регистрировали на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва) [29]. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения μ_0 [30], после чего проводили Фурье-преобразование выделенного EXAFS (χ)-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2.5 до 12–13 Å⁻¹ с весовой функцией k^3 . Полученный модуль Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS с точностью до фазового сдвига соответствовал радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего иона металла. Точные значения параметров ближайшего окружения иона меди или никеля 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 производили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [31]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [32], используя кристаллографические данные модельных соединений с близкой атомной структурой из базы данных КСБ.

Расчетные методы. Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [33] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризационными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G**. Использовалась программа Gaussian'09 [34]. Оптимизацию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непре-

рывной поляризуемой среды (PCM) [35] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [36].

В работе использовали коммерчески доступные 2-хлорхинолин-3-карбальдегид, гидразид стеариновой кислоты и соли металлов (Aldrich).

N'-[(E)-(2-Оксо-1H-хинолин-3-ил)метилен]октадекангидразид (1). К горячей суспензии 1.73 г (0.01 моль) 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбальдегида [37] в 20 мл бутанола добавляли 2.99 г (0.01 моль) гидразида стеариновой кислоты. Через 10 мин образовался желтый раствор, который кипятили 3 ч и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристализовывали из бутан-1-ола. Выход 2.94 г (65%), желтые кристаллы, т. пл. 150°C. ИК спектр (вазелин), ν , см⁻¹: 3198 (NH), 2500–3100 (ОН или NH), 1680 (C=O), 1660 (C=O), 1620 (CH=N), 1564, 1554, 1500, 1436, 1260, 1220, 1101, 950, 900, 751, 701, 648, 607, 529, 467. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): форма **1A** (55%), 0.82 т (3H, CH₃, ³*J*_{HH} 7.0), 1.17–1.33 м (28H, 14CH₂), 1.58 квинтет (2H, β-CH₂, ³*J*_{HH} 7.0), 2.64 т (2H, α-CH₂, ³*J*_{HH} 7.0), 7.17 т (1H, H⁶, ³*J*_{HH} 7.8), 7.30 д (1H, H⁸, ³*J*_{HH} 7.8), 7.49 т. д (1H, H⁷, ³*J*_{HH} 7.8, ³*J*_{HH} 1.2), 7.74 д. д (1H, H⁵, ³*J*_{HH} 7.8, ³*J*_{HH} 1.2), 8.22 с (1H, CH=N), 8.30 с (1H, H³), 11.30 с (1H, N_{гидр}H), 11.97 с (1H, N_{хин}H); форма **1B** (45%), 0.82 т (3H, CH₃, ³*J*_{HH} 7.0), 1.17–1.33 м (28H, 14CH₂), 1.55 квинтет (2H, β-CH₂, ³*J*_{HH} 7.0), 2.18 т (2H, α-CH₂, ³*J*_{HH} 7.0), 7.18 т (1H, H⁶, ³*J*_{HH} 7.8), 7.31 д (1H, H⁸, ³*J*_{HH} 7.8), 7.50 т. д (1H, H⁷, ³*J*_{HH} 7.8, ³*J*_{HH} 1.2), 7.79 д. д (1H, H⁵, ³*J*_{HH} 7.8, ³*J*_{HH} 1.2), 8.36 с (1H, H³), 8.39 с (1H, CH=N), 11.42 с (1H, N_{гидр}H), 11.94 с (1H, N_{хин}H). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C , м. д.: форма **1A**, 13.8 (CH₃), 22.0 (π-CH₂), 24.2 (β-CH₂), 28.4–29.0 м (12CH₂), 31.2 (ο-CH₂), 31.6 (α-CH₂), 115.0 (C⁸), 118.9 (C⁴), 122.2 (C⁶), 125.5 (C²), 128.6 (C⁵), 130.8 (C⁷), 133.7 (C³), 137.5 (C¹⁰), 138.8 (C⁹), 160.9 (C¹), 174.4 (C¹¹); форма **1B**, 13.8 (CH₃), 22.0 (π-CH₂), 24.9 (β-CH₂), 28.4–29.0 м (12CH₂), 31.2 (ο-CH₂), 34.1 (α-CH₂), 115.0 (C⁸), 119.0 (C⁴), 122.2 (C⁶), 125.3 (C²), 128.8 (C⁵), 130.9 (C⁷), 134.4 (C³), 140.5 (C¹⁰), 138.8 (C⁹), 160.9 (C¹), 168.5 (C¹¹). Найдено, %: C 74.30; H 9.20; N 9.40. C₂₈H₄₃N₃O₂. Вычислено, %: C 74.13; H 9.55; N 9.26.

Комплекс 2. К горячей суспензии 0.100 г (0.22 ммоль) гидразона **1** в 10 мл метанола приливали горячий раствор 0.044 г (0.22 ммоль) моногидрата ацетата меди в 10 мл метанола. Сразу наблюдалось выпадение осадка. Смесь кипятили 4 ч, осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 0.079 г (70%), зеленый аморфный порошок, т. пл. > 250°C. ИК спектр (вазелин), ν , см⁻¹: 1610 (CH=N), 1562, 1514, 1438, 1397, 1355, 1151, 969, 787, 755, 741, 646, 517. Найдено, %: C 65.00; H 7.90; Cu 12.50; N 8.40. C₅₆H₈₂Cu₂N₆O₄. Вычислено, %: C 65.28; H 8.02; Cu 12.33; N 8.16.

Комплекс 3 получен аналогично из дигидрата хлорида меди(II). Через 3 сут осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 0.072 г (56%), зеленые кристаллы, т. пл. > 250°C. ИК спектр (вазелин), ν , см⁻¹: 3187 (NH), 1648 (C=O), 1603 (CH=N), 1558, 1497, 1418, 1379, 1245, 1200, 1161, 974, 877, 793, 757, 613, 501, 475. Найдено, %: C 59.90; H 8.00; Cl 6.00; Cu 10.60; N 7.40. C₂₉H₄₆ClCuN₃O₃. Вычислено, %: C 59.67; H 7.94; Cl 6.07; Cu 10.89; N 7.20.

Комплекс 4 получен аналогично из перхлората меди(II). Через 3 сут осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 0.083 г (58%), зеленые кристаллы, т. пл. > 250°C. ИК спектр (вазелин), ν , см⁻¹: 3222 (NH), 1632 (C=O), 1602 (CH=N), 1561, 1420, 1383, 1195, 1137, 1120 (ClO₄), 982, 874, 792, 758, 622, 503, 469. Найдено, %: C 54.10; H 6.90; Cl 5.70; Cu 9.70; N 6.60. C₂₉H₄₆ClCuN₃O₇. Вычислено, %: C 53.78; H 7.16; Cl 5.47; Cu 9.81; N 6.49.

Комплекс 5 получен аналогично из тетрагидрата ацетата никеля(II). Через сутки осадок отфильтровывали и промывали горячим метанолом. Выход 0.065 г (61%), коричневые кристаллы, т. пл. > 250°C. ИК спектр (вазелин), ν , см⁻¹: 3124 (NH), 1652 (C=O), 1600 (CH=N), 1524, 1355, 1273, 1237, 1154, 1060, 953, 777, 752, 708, 574, 482. Найдено, %: C 69.50; H 8.70; Ni 6.40; N 9.00. C₅₆H₈₂NiN₆O₄. Вычислено, %: C 69.92; H 8.59; Ni 6.10; N 8.74.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туполова Юлия Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1214-6408>

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

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгеноспектральные исследования выполнены при финансовой поддержке Южного федерального университета (проект № ВнГр/2020-01-ИФ). Исследование выполнено с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» и «Высокопроизводительные вычисления» Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shakhdofa M.M.E., Shtaiwi M.H., Morsy N., Abdel-rassel T.M.A. // Main Group Chem. 2014. Vol. 13. P. 187. doi 10.3233/MGC-140133
2. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 6. С. 403; Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. N 6. P. 401. doi 10.1134/S1070328410060011
3. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д., Панков И.В. // Коорд. хим. 2017. Т. 43. № 1. С. 3; Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Popov L.D., Pankov I.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. N 1. P. 1. doi 1134/S1070328417010055
4. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Панков И.В., Посохова С.В. // Коорд. хим. 2019. Vol. 45. № 3. С. 131; Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P., Popov L.D., Pankov I.V., Posokhova S.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 3. P. 163. doi 10.1134/S1070328419030060
5. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В., Кошчиенко Ю.В., Левченков С.И. // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 7. С. 391; A.S. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Chal'tsev B.V., Koshchienko Yu.V., Levchenkov S.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 7. P. 439. doi 10.1134/S1070328421070010
6. Duh P.-D., Wu S.-C., Chang L.-W., Chu H.-L., Yen W.-J., Wang B.-S. // Food Chem. 2009. Vol. 114. N 1. P. 87. doi 10.1016/j.foodchem.2008.09.020
7. Paritala H., Firestine S.M. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009. Vol. 19. N 6. P. 1584. doi 10.1016/j.bmcl.2009.02.016

8. Andaloussi M., Moreau E., Masurier N., Lacroix J., Gaudreault R.C., Chezal J.M., Laghdach A.E., Canitrot D., Debiton E., Teulade J.C., Chavignon O. // *Eur. J. Med. Chem.* 2008. Vol. 43. N 11. P. 2505. doi 10.1016/j.ejmech.2008.02.017
9. Chen Y.-L., Fang K.-C., Sheu J.-Y., Hsu S.-L., Tzeng C.-C. // *J. Med. Chem.* 2001. Vol. 44. N 14. P. 2374. doi 10.1021/jm0100335
10. Hewawasam P., Fan W., Knipe J., Moon S.L., Boisard C.G., Gribkoff V.K., Starrett J.E. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. Vol. 12. N 13. P. 1779. doi 10.1016/S0960-894X(02)00240-8
11. Kaschula C.H., Egan T.J., Hunter R., Basilico N., Parapini S., Taramelli D., Pasini E., Monti D. // *J. Med. Chem.* 2002. Vol. 45. N 16. P. 3531. doi 10.1021/jm020858u
12. Muruganantham N., Sivakumar R., Anbalagan N., Gunasekaran V., Leonard J. T. // *Biol. Pharm. Bull.* 2004. Vol. 27. N 10. P.1683. doi 10.1248/bpb.27.1683
13. Bhat I.H., Tabassum S. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2009. Vol. 72. N 5. P. 1026. doi 10.1016/j.saa.2008.12.037
14. Uma V., Kanthimathi M., Weyhermuller T., Nair B.U. // *J. Inorg. Biochem.* 2005. Vol. 99. N 12. P. 2299. doi 10.1016/j.jinorgbio.2005.08.011
15. Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N 11. P. 815. doi 10.1021/cr400135x
16. Raja D.S., Bhuvanesh N.S.P., Natarajan K. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 17. N 2. P. 223. doi 10.1007/s00775-011-0844-1
17. Liu Z.-C., Wang B.-D., Yang Z.-Y., Li Y., Qin D.-D., Li T.-R. // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44. N 11. P. 4477. doi 10.1016/j.ejmech.2009.06.009
18. Kurdekar G.S., Puttanagouda S.M., Kulkarni N.V., Budagumpi S., Revankar V.K. // *Med. Chem. Res.* 2011. Vol. 20. N 4. P. 421. doi 10.1007/s00044-010-9330-5
19. Karekal M.R., Biradar V., Mathada M.B.H. // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2013. Vol. 22. P. 16. doi 10.1155/2013/315972
20. Луков В.В., Коган В.А., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д. // *Коорд. хим.* 2015. Т. 41. № 1. С. 3; Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 41. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070328415010054
21. Луков В.В. Дис. ... докт. хим. наук. Ростов-на-Дону, 2000.
22. Луков В.В., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Посохова С.В., Коган В.А. // *Коорд. хим.* 2001. Т. 27. № 2. С. 148; Lukov V.V., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Posokhova S.V., Kogan V.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. Vol. 27. N 2. P. 135. doi 10.1023/A:1009587502176
23. Шульгин В.Ф., Конник О.В., Работягов К.В., Еременко И.Л., Нефедов С.Е., Эллерт О.Г., Щербаков В.М., Стручков Ю.Т., Новоторцев В.М. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39. № 3. С. 450.
24. Шульгин В.Ф., Конник О.В., Работягов К.В., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г., Щербаков В.М., Еременко И.Л., Нефедов С.Е., Стручков Ю.Т. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39. № 9. С. 1486.
25. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.В. // *Коорд. хим.* 2007. Т. 33. № 3. С. 216; Popov L.D., Tupolova Yu.P., Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. Vol. 33. N 3. P. 208. doi 10.1134/S1070328407030098
26. Коган В.А., Луков В.В. // *Коорд. хим.* 1997. Т. 23. № 1. С. 13.
27. Iskander M.F., Khalil T.E., Werner R., Haase W., Svoboda I., Fuess H. // *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. N 8. P. 949. doi 10.1016/S0277-5387(00)00340-5
28. Iskander M.F., El-Sayed L., Salem N.M.H., Haase W., Linder H.J., Foro S. // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23. N 1. P. 23. doi 10.1016/j.poly.2003.09.022
29. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)*. 2009. Vol. 603. N 1–2. P. 95. doi 10.1016/j.nima.2008.12.167
30. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.И., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, СО, 1988. 306 с.
31. Newville M. // *J. Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8. Part 2. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290
32. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M. J. // *Phys. Rev. (B)*. 1995. Vol. 52. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
33. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
34. 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., Izmaylov A.F., 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.

35. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
36. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
37. Bazine I., Cheraiet Z., Bensengueni R., Bensouici Ch., Boukhari A. // J. Het. Chem. 2020. Vol. 57. N 5. P. 2139. doi 10.1002/jhet.3933

Structure and Properties of the Condensation Product of 2-Oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde with Stearic Acid Hydrazide and Its Complexes with Cu(II) and Ni(II)

Yu. P. Tupolova^a, L. D. Popov^{a,*}, S. A. Borodkin^a, G. S. Borodkin^b, V. G. Vlasenko^c,
Ya. V. Zubavichus^d, I. N. Shcherbakov^a, V. A. Chetverikova^a, and E. V. Ivannikova^e

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

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

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

^d Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Center for Collective Use "SKIF",
Kol'tsovo, 630090 Russia

^e Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, 344022 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Received July 28, 2021; revised August 13, 2021; accepted August 16, 2021

The complexing ability of the condensation product of 2-oxo-1,2-dihydroquinoline-3-carbaldehyde with stearic acid hydrazide in relation to Cu(II) and Ni(II) ions was studied. Complex compounds of various compositions and structures were formed depending on the nature of the metal and acid residue. The obtained compounds were studied by spectral methods, the temperature dependence of the magnetic susceptibility in a constant magnetic field was measured. Quantum-chemical modeling of possible isomers of *N'*-acylhydrazone in solution was carried out.

Keywords: hydrazone, NMR spectroscopy, EXAFS spectroscopy, quantum-chemical calculation, metal complexes, magnetochemistry