

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АЗОМЕТИНОВ И КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. М. С. Милутка^a, А. С. Бурлов^{a,*}, В. Г. Власенко^b, Ю. В. Кощненко^a,
Н. И. Макарова^a, А. В. Метелица^a, Е. В. Коршунова^a, А. Л. Тригуб^c,
А. А. Зубенко^d, А. И. Клименко^d

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

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

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

^d Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, 346421 Россия
*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2021 г.

После доработки 20 июля 2021 г.

Принято к печати 22 июля 2021 г.

Синтезирован ряд хлорзамещенных азометинов 2-гидроксibenзальдегидов и комплексов цинка(II) на их основе. Структура азометинов и комплексов цинка установлена методами элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и рентгеновской спектроскопии. Комплексы ZnL₂ имеют тетраэдрическое строение. В хлористом метиле комплексы проявляют слабые фотолюминесцентные свойства, тогда как для твердых комплексов квантовые выходы фотолюминесценции в 100 раз выше. Изучена биологическая активность азометинов и комплексов цинка.

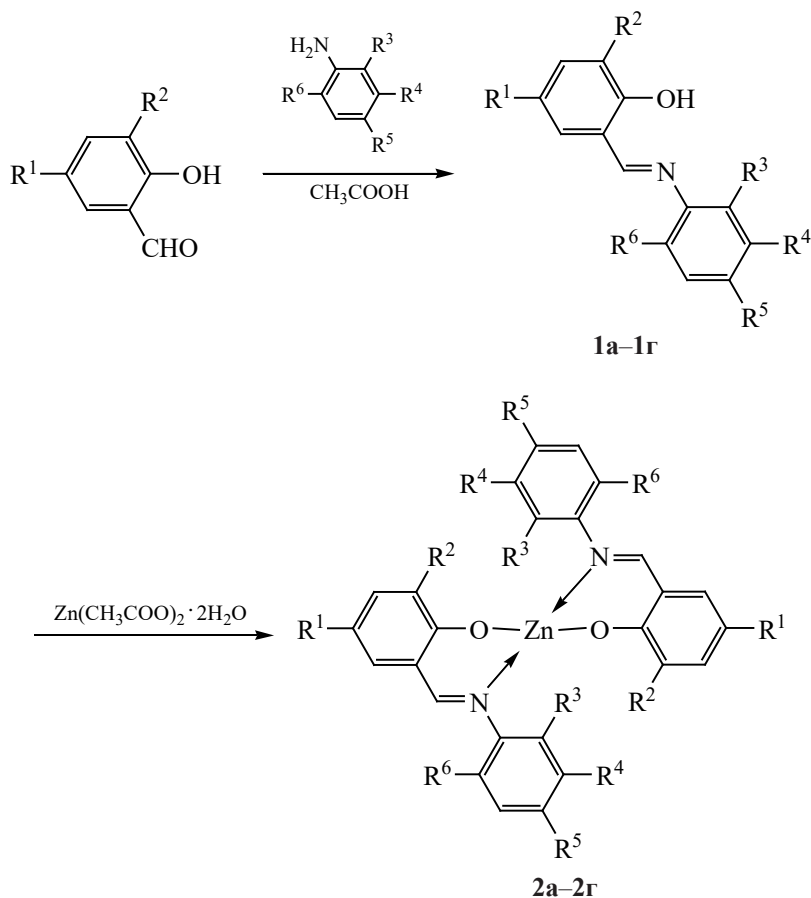
Ключевые слова: азометины, комплексы цинка, фотолюминесценция, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X21090146

Хелатообразующие азометиновые соединения и комплексы металлов на их основе привлекают постоянное внимание исследователей [1–12]. Это обусловлено их относительной синтетической доступностью, большой вариабельностью структур и целым рядом практически важных свойств. Азометины и комплексы металлов на их основе обладают широким спектром биологической активности [13–18], в том числе противогрибковой [19, 20], антибактериальной [21, 22], противомаларийной [23–25], противораковой [26–29], противовирусной [30, 31], что делает их востребованными в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве.

Комплексы металлов с основаниями Шиффа находят применение в гомогенном и гетерогенном катализе. Например, комплексы меди N-(2-гидроксibenзилиден)арил(алкил)аминов используются в качестве катализаторов эпоксидирования и окисления олефинов [32–34]. Комплексы цинка, кадмия, бериллия и др. с азометиновыми лигандами, проявляющие фотолюминесцентные свойства, могут быть использованы при изготовлении электролюминесцентных устройств, например, в качестве эмиссионных слоев OLED [35, 36–38]. Они обладают термической стабильностью, высокими электронно-транспортными свойствами, легко субли-

Схема 1.



$R^1 = R^5 = \text{Cl}, R^2 = R^3 = R^4 = R^6 = \text{H}$ (**a**); $R^1 = R^4 = R^5 = \text{Cl}, R^2 = R^3 = R^6 = \text{H}$ (**б**); $R^1 = R^2 = R^5 = \text{Cl}, R^3 = R^4 = R^6 = \text{H}$ (**в**);
 $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = \text{Cl}, R^3 = R^6 = \text{H}$ (**г**).

мируются при формировании пленок. Наиболее востребованы люминесцентные соединения, излучающие в диапазоне 400–450 нм, – основные составляющие синих, красных и белых излучателей в оптоэлектронике [39–41]. На основе комплексов цинка с N-(2-гидроксibenзилиден)ариламинами изготовлены OLED устройства различных конфигураций, которые продемонстрировали изменение характеристик яркости в зависимости от структуры комплексов [35, 36–38].

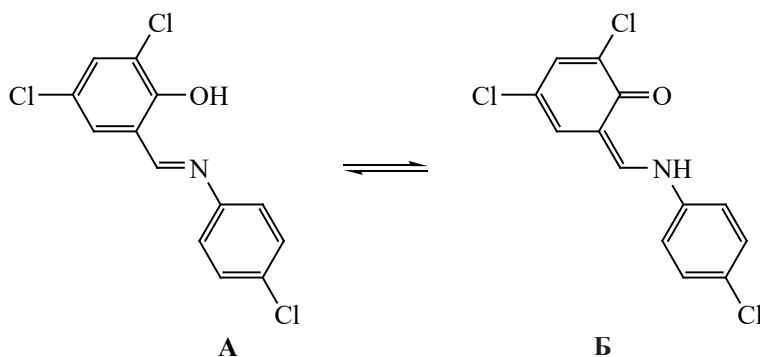
Ранее получена серия обладающих фотолюминесцентными свойствами, $\lambda_{\text{фл}}$ 465–541 нм, комплексов цинка с бидентатными азометиновыми лигандами – N-[2-гидрокси-3-метокси(метил)-бензилиден]-2,4,6-триметилиминами [42]. На их основе изготовлены три различные OLED устрой-

ства, одно из которых имело максимальную яркость около 8000 кд/м² при 17 В, а для двух других яркость составила 2500 и 3000 кд/м² соответственно. Синтез новых азометиновых комплексов цинка, обладающих фото- и электролюминесцентными свойствами, по-прежнему актуален.

Нами получена серия хлорзамещенных азометинов и комплексов цинка(II) на их основе, изучены фотолюминесцентные свойства и биологическая активность этих соединений. Азометины **1a–г** получали конденсацией замещенных 2-гидроксibenзальдегидов и аминов в ледяной уксусной кислоте (схема 1).

Азометины **1a–г** – мелкокристаллические вещества от светло-желтого до оранжевого цвета с т. пл. от 122 до 172°C. Их строение установлено

Схема 2.



на основании элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК спектрах соединений **1a–г** наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ в области $1615\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ $1277\text{--}1278\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H азометинов **1a, б, г** присутствуют сигналы протонов, соответствующих их структурам. Сигналы протонов фенольных групп OH проявляются в виде синглета в интервале $12.36\text{--}13.57$ м. д., а сигналы протонов групп $\text{CH}=\text{N}$ – в интервале $8.52\text{--}8.92$ м. д. В спектре ЯМР ^1H азометина **1в** наряду с сигналом протона группы OH при 12.70 м. д. и сигнала протона группы $\text{CH}=\text{N}$ при 8.91 м. д. появляются сигнал протона группы NH хиноидной формы при 14.11 м. д. и сигнал протона при атоме углерода в группе $\text{CH}-\text{NH}$ при 9.00 м. д. Как известно [43, 44], для N -(2-гидроксibenзил-иден)арилиминов возможна бензоидно-хиноидная таутомерия (схема 2), обусловленная переносом протона от атома кислорода к атому азота. Таким образом, на основании проявления в спектре ЯМР ^1H сигналов протонов групп OH , $\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}-\text{NH}$ и анализа их интегральных интенсивностей в растворе в ДМСО предполагается существование смеси бензоидного (**A**) и хиноидного (**B**) таутомеров азометина **1в** в соотношении 1:1.

С целью подтверждения этого предположения проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности для определения относительной устойчивости в ДМСО двух таутомерных форм **A** и **B** азометина **1в**. Из данных расчетов установлено, что энергия хиноидной формы таутомера **B** всего на 0.66 ккал/моль ниже, чем энергия бензоидной формы **A**, что указывает на существование таутомерного равновесия комплекса **1в** в ДМСО.

Бисхелатные комплексы цинка **2a–г** синтезировали кипячением в смеси метанол–хлороформ (1:1) азометина **1a–г** и метанольного раствора дигидрата ацетата цинка в мольном отношении 2:1 (схема 1). Комплексы **2a–г** – желтые мелкокристаллические вещества с высокими температурами плавления, от 262 до $>290^\circ\text{C}$. Согласно данным элементного анализа, комплексы цинка **2a–г** имеют состав ZnL_2 . В ИК спектрах комплексов цинка полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ наблюдаются при $1599\text{--}1606\text{ см}^{-1}$, смещаясь в низкочастотную область на $9\text{--}16\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходными азометинами **1a–г**, тогда как полосы поглощения $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ смещаются в высокочастотную область на $25\text{--}42\text{ см}^{-1}$ до $1301\text{--}1319\text{ см}^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H комплексов **2a–г** исчезают сигналы протонов групп OH азометинов **1a–г**, а сигналы протонов в группах $\text{CH}=\text{N}$ по сравнению с азометинами незначительно сдвигаются на $0.06\text{--}0.48$ м. д. в сильное поле и проявляются при $8.46\text{--}8.53$ м. д. Изменения, наблюдаемые в спектрах комплексов **2a–г**, по сравнению с исходными азометинами, характерны для образования хелатных структур [19, 20, 42, 45, 46].

В спектре ЯМР ^1H комплекса цинка **2в** исчезают сигналы протонов групп OH и NH лиганда **1в**, и координация атома цинка, как и в других комплексах **2a, б, г**, осуществляется с бензоидной формой, о чем свидетельствует вид и характер ЯМР ^1H и ИК спектров.

Локальное атомное строение ближайшего атомного окружения ионов цинка в комплексах **2a–г** установлено по данным рентгеновской спектроскопии из анализа XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure – околороговая тонкая структура рентге-

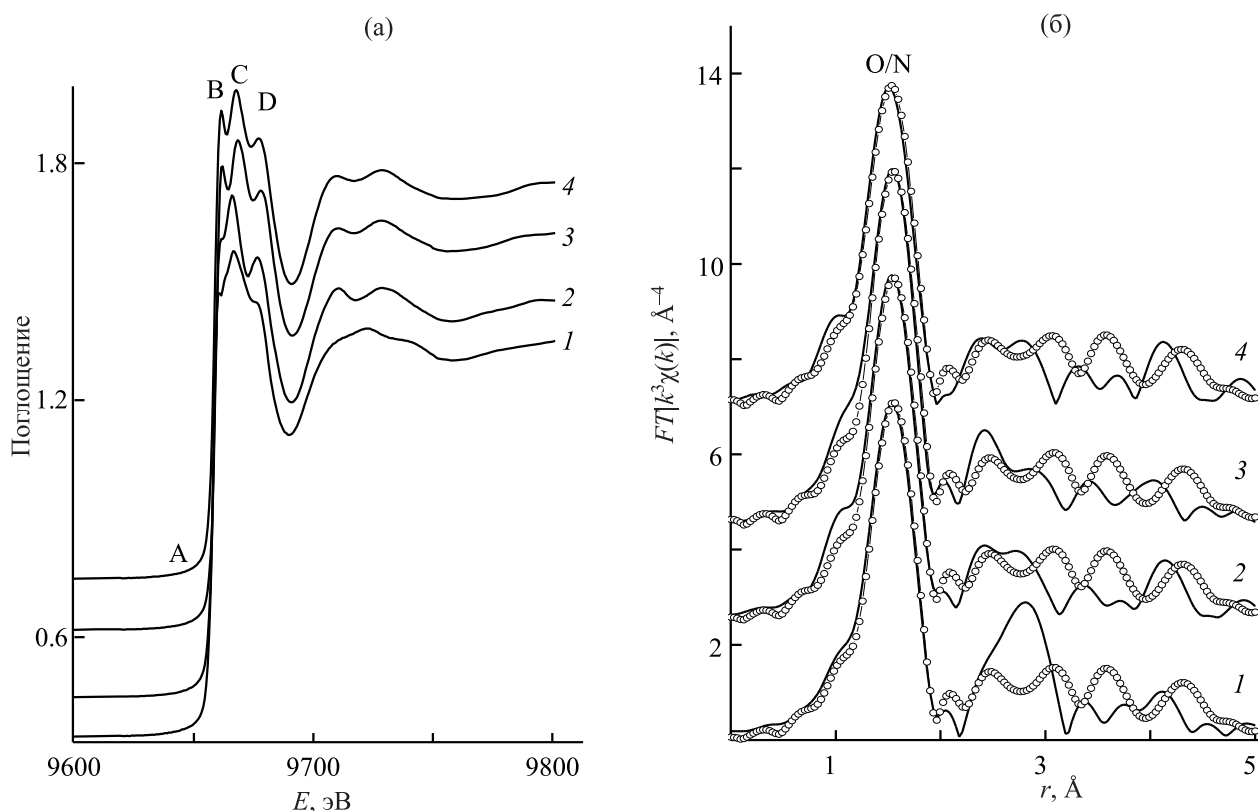


Рис. 1. Нормированные спектры XANES (а) и МФТ EXAFS (б) Zn K-краев поглощения комплексов **2a** (1), **2б** (2), **2в** (3), **2г** (4), сплошная линия – экспериментальные данные, светлые кружки – теория.

новского спектра поглощения) и EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) Zn K-краев поглощения. На рис. 1 показаны нормированные спектры XANES и соответствующие модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS для полученных соединений. Можно отметить, что положение и форма Zn K-краев поглощения комплексов **2a–г** очень близки, указывая на одинаковое окружение ионов цинка в этих соединениях. В спектрах XANES (рис. 1а) комплексов **2a–г** отсутствует предкраевой пик А из-за заполненной 3d-орбитали Zn(II). Наличие нескольких максимумов В, С и D обычно указывает на смешанный состав ближайшего окружения ионов цинка (в нашем случае – атомы кислорода и азота).

Количественные характеристики координационного полиэдра в комплексах **2a–г** получены из анализа EXAFS Zn K-краев поглощения. На рис. 1б показаны МФТ EXAFS этих соединений. Все

МФТ имеют основной пик при r 1.51–1.53 Å, который соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере из атомов азота и кислорода лигандов. Пики МФТ при больших значениях r связаны с последующими координационными сферами, включающими различные атомы лигандов, в основном атомы углерода. В результате произведенных расчетов модельных спектров EXAFS установлено, что ближайшее окружение ионов цинка в комплексах **2a–г** одинаково и состоит из двух атомов азота и двух атомов кислорода со средними расстояниями $\text{Zn} \cdots \text{O}$ около 1.92 Å, $\text{Zn} \cdots \text{N}$ около 2.01 Å (табл. 1). Полученные факторы Дебая–Уоллера около 0.0032 Å² типичны для таких расстояний $\text{Zn} \cdots \text{O/N}$ в близких по строению координационных соединениях [47].

Проведено сравнительное исследование электронных спектров азометинов **1a–г** и комплексов цинка **2a–г**, снятых при комнатной температуре в хлористом метиле и в твердом состоянии. Элек-

Таблица 1. Параметры^a локального атомного окружения в комплексах цинка(II)^b **2a–г**, полученные из анализа EXAFS Zn K-краев поглощения

Комплекс	Связь	r , Å	σ^2 , Å ²	Q , %
2a	Zn–O	1.90	0.0031	3.0
	Zn–N	2.02	0.0031	
2б	Zn–O	1.92	0.0032	1.9
	Zn–N	2.01	0.0032	
2в	Zn–O	1.92	0.0032	1.1
	Zn–N	2.01	0.0032	
2г	Zn–O	1.92	0.0033	6.1
	Zn–N	2.01	0.0033	

^a r – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, Q – функция качества подгонки. Область аппроксимации в пространстве $\Delta r = 1.00\text{--}1.9$ Å.

^b Координационное число $N = 2$.

тронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов цинка **2a–г** приведены на рис. 2, спектральные и фотолюминесцентные характеристики исследованных соединений даны в табл. 2. В спектральном диапазоне от 300 до 400 нм электронные спектры поглощения азометинов **1a–г** характеризуются близкими по форме, положению и интенсивности тремя полосами поглощения (табл. 2).

В ЭСП комплексов цинка **2a–г** в хлористом метиле наблюдаются 4 полосы поглощения в области 309–418 нм. Наиболее длинноволновые полосы поглощения в спектрах комплексов цинка **2a–г** смещены батохромно по сравнению с азометинами **1a–г** на 58–60 нм и наблюдаются при 412 (**2a**), 418 (**2б**), 413 (**2в**) и 417 нм (**2г**) соответственно.

Азометины **1a–г** не люминесцируют. Комплексы **2a–г** в хлористом метиле проявляют слабую фотолюминесценцию, квантовые выходы фотолюминесценции незначительны, ϕ 0.002–0.008. Полосы фотолюминесценции комплексов цинка по сравнению с азометинами **1a–г** претерпевают батохромный сдвиг. Стоксов сдвиг (разница максимумов спектров длинноволновых полос поглощения и флуоресценции) составил 4431 (**2a**), 4584 (**2б**), 4643 (**2в**), 4903 см^{–1} (**2г**) в хлористом метиле и 4923 (**2a**), 5923 (**2б**), 6626 (**2в**), 6634 см^{–1} (**2г**) для комплексов в твердом виде.

Максимумы полос фотолюминесценции $\lambda_{\text{фл}}$ комплексов **2a–г** в твердом виде еще более смещены батохромно по сравнению со спектрами их

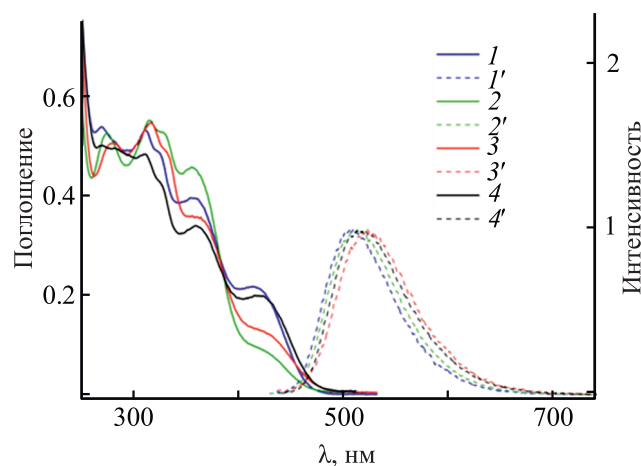


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (I – I') и фотолюминесценции (I' – I'') (λ_{ex} 410 нм) комплексов **2a–г** в хлористом метиле при комнатной температуре.

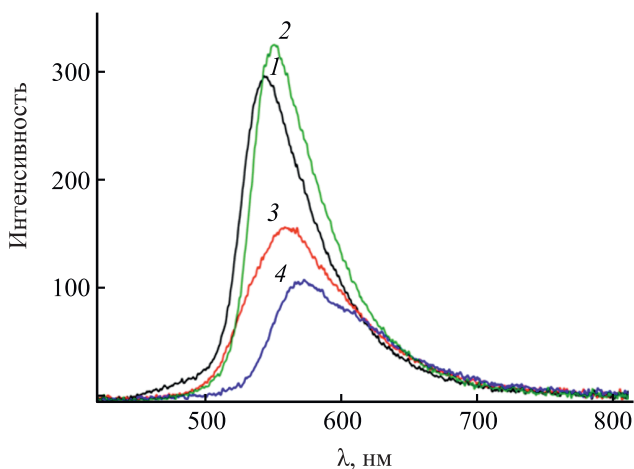


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (λ_{ex} 390 нм) комплексов **2a** (I), **2б** (2), **2в** (3) и **2г** (4) в твердом виде при комнатной температуре.

Таблица 2. Параметры электронных спектров поглощения и фотолюминесценции азометинов **1а–г** и комплексов **2а–г** в хлористом метиле и в твердом виде при 293 К

Соединение	λ_{max} , нм ($\varepsilon \times 10^4$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Фотолюминесценция		
		возбуждение λ_{max} , нм	эмиссия λ_{max} , нм	$\Phi_{\text{фл}}$
1а	311 (11.53), 326 (11.74), 354 (12.84)			
2а	268 (2.68), 309 (2.65), 353 (1.97), 412 (1.09)	410/390 ^а	504/543 ^а	0.002/0.147 ^а
1б	310 (10.16), 327 (9.94), 358 (10.96)			
2б	269 _{пл} (2.50), 310 (2.41), 358 (1.70), 416 (0.99)	416/390 ^а	514/552 ^а	0.002/0.191 ^а
1в	314 (12.58), 328 (12.42), 355 (12.20)			
2в	274 (2.62), 314 (2.75), 354 (2.28), 413 _{пл} (0.49)	412/390 ^а	511/560 ^а	0.008/0.108 ^а
1г	315 (11.92), 331 (11.74), 359 (10.36)			
2г	278 (2.55), 315 (2.76), 355 _{пл} (1.82), 415 _{пл} (0.70)	418/390 ^а	521/572 ^а	0.003/0.077 ^а

^а Данные для комплексов в твердом виде.

Таблица 3. Протистоцидная, фунгистатическая и антибактериальная активности азометинов **1а–г** и комплексов цинка **2а–г**

Соединение	МИС, мкг/мл	Диаметр зоны задержки роста, мм		
	<i>Colpoda steinii</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Staphylococcus aureus</i> 6538 P	<i>Escherichia coli</i> F 50
1а	>500	0	0	0
1б	>500	0	9	8
1в	250	0	0	0
1г	500	0	0	0
2а	>500	0	0	0
2б	500	0	10	8
2в	>500	0	0	0
2г	500	0	0	0
Байкокx (толтразурил)	62.5	–	–	–
Фундазол	–	40	–	–
Фуразолидон			20	18

растворов (на 38–41 нм, рис. 3). Квантовые выходы фотолюминесценции комплексов в твердом виде значительно выше (почти в 100 раз) квантовых выходов их растворов в хлористом метиле (табл. 2). Наиболее высокие квантовые выходы у комплексов **2а** (Φ 0.147) и **2б** (Φ 0.191).

Азометины **1а–г** и комплексы цинка **2а–г** были исследованы на антибактериальную, протистоцидную и фунгистатическую активности (табл. 3). Азометины **1а–г** и комплексы цинка **2а–г** не проявили фунгистатическую активность в отношении *Penicillium italicum*. Антибактериальной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* обладал

азометин **1б**, но его активность в 2 раза слабее препарата сравнения фуразолидона. В отношении *Escherichia coli* средне активным оказался азометин **1б** (его активность в 2.2 раза слабее фуразолидона). Комплексы **2** не проявили бактериостатической активности в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, за исключением комплекса **2б**, активность которого в отношении этих бактерий по сравнению с препаратом сравнения фуразолидоном оказалось в 2 и 2.2 раза слабее соответственно.

При изучении протистоцидных свойств (табл. 3) обнаружено, что среди азометинов наиболее ак-

тивен в отношении *Colpoda steinii* азометин **1в**, активность которого в 4 раза слабее активности препарата сравнения, в то время как активность азометина **1г** в 8 раз меньше активности байкокса. Азометины **1а**, **б** не проявили протистоцидной активности. Наибольшей активностью в отношении *Colpoda steinii* обладали комплексы цинка **2б** и **2г**, но их активность была в 8 раз слабее по сравнению с препаратом байкоксом. У комплексов **2а** и **2в** протистоцидная активность отсутствовала.

Таким образом, получен ряд хлорзамещенных азометинов 2-гидроксibenзальдегидов и комплексов цинка(II) на их основе. Структура комплексов установлена методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Во всех полученных комплексах вокруг ионов цинка(II) реализуется тетраэдрическая конфигурация из двух атомов кислорода и двух атомов азота. Комплексы цинка в хлористом метиле проявляют слабые фотолуминесцентные свойства, однако в твердом виде квантовые выходы фотолуминесценции для этих комплексов примерно в 100 раз выше.

Изучена биологическая активность азометинов и комплексов цинка. Азометин, имеющий два атома хлора в положениях 4, 6 альдегидного фрагмента и один атом хлора в положении 4 аминного фрагмента, проявил наибольшую протистоцидную активность среди изученных азометинов и комплексов цинка. Наибольшей антибактериальной активностью обладали 2-[(*E*)-(3,4-дихлорфенил)иминометил]-4-хлорфенол и его комплекс с цинком, но их активность в 2–2.2 раза слабее активности препарата сравнения фуразолидона. Полученные результаты изучения биологической активности позволяют считать поиск антипротозойных препаратов среди хлорзамещенных азометинов 2-гидроксibenзальдегида и комплексов металлов на их основе перспективным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные растворители, дигидрат ацетата цинка (CAS № 5970-45-6), 2-гидроксibenзальдегид (CAS № 90-02-8), 2-гидрокси-5-хлорбензальдегид (CAS № 635-93-8), 2-гидрокси-3,5-дихлорбензальдегид (CAS № 90-60-8), 2-гидрокси-3,4-дихлорбензальдегид, уксусную кислоту (CAS № 64-19-7), гидроксид натрия (CAS № 1310-73-2), 4-хлоранилин (CAS № 106-47-8), анилин (CAS № 62-53-3),

и 3,4-дихлоранилин (CAS № 95-76-1) (Alfa Aesar) без предварительной очистки.

Элементный анализ C, H, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Количество металла определяли 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 ДМСО-*d*₆ и CDCl₃. Химические сдвиги ядер ¹H приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. Электронные спектры поглощения получены для 2.0×10⁻⁵ М. растворов на спектрофотометре Agilent 8453. Фотолуминесцентные спектры регистрировали для 5.0×10⁻⁶ М. растворов на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Все спектры записаны для растворов в дихлорметане (для спектроскопии, Acros Organics) при комнатной температуре. Квантовый выход флуоресценции определяли относительно 3-метоксибензантрона в толуоле в качестве стандарта (φ_{фл} 0.1, возбуждение при 365 нм) [48]. Спектры фотолуминесценции соединений в твердом состоянии регистрировали с помощью спектрометра абсолютного квантового выхода Hamamatsu C11347-01. Абсолютный квантовый выход фотолуминесценции определяли с помощью интегрирующей сферы спектрометра Hamamatsu C11347-01 (возбуждение при 390 нм).

Рентгеновские Zn *K*-края поглощения комплексов цинка получены на станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (Москва) [49]. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, 2.5 ГэВ при среднем токе 100–120 мА. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения μ₀, после чего проводили Фурье-преобразование выделенного EXAFS (χ)-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов *k* от 2.5 до 12–13 Å⁻¹ с весовой функцией *k*³. Точные параметры ближайшего окружения иона цинка в исследованных соединениях определяли нелинейной подгонкой параметров соответству-

ющих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS и выделенного из полного спектра поглощения методом Фурье-фильтрации. Указанную процедуру производили с использованием пакета программ IFFEFIT [50]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [51]. В качестве исходных атомных координат, необходимых для расчета фаз и амплитуд рассеяния и дальнейшей подгонки, использовали рентгеноструктурные данные для монокристаллов комплексов металлов с близкой молекулярной структурой из Кембриджской базы данных. Функцию качества подгонки Q , минимизацию которой проводили при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле (1).

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

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

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [52,53] и валентно-расщепленного базиса гауссовых функций, расширенного поляризационными d -функциями на тяжелых атомах 6-311++G(d,p) [54]. Использовали программу Gaussian'03 [55]. 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 [56] с использованием параметров для растворителя (ДМСО).

Антибактериальную активность оценивали с использованием штаммов *Staphylococcus aureus* 6538 P и *Escherichia coli* F 50 (полевые изоляты из коллекции Ростовской областной ветеринарной лаборатории) методом диффузии в агар [20, 57]. Фуразолидон использовали в качестве эталона.

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 [20]. 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 [20, 57, 58] на культуре простейших вида *Colpoda steinii*. Препаратом сравнения служил байкоккс (2.5 %-ный раствор толтразурила) в виде водных растворов в тех же концентрациях, что испытываемые соединения.

Общая методика синтеза азометинов 1а–г. К горячему раствору 10 ммоль хлорзамещенного анилина в 5 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли горячий раствор 10 ммоль хлорзамещенного 2-гидроксibenзальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную массу перемешивали 1 ч при 100°C, затем охлаждали до комнатной температуры и приливали 10 мл этанола. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакуумном шкафу при 100°C. Перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты и промывали этанолом.

4-Хлор-2-[(Е)-(4-хлорфенил)иминометил]-фенол (1а) получен из 1.56 г 2-гидрокси-5-хлорбензальдегида и 1.27 г 4-хлоранилина. Выход 2.07 г (78%), желтые кристаллы, т. пл. 151–152°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 cm^{-1} (CH=N), 1276 cm^{-1} (Ph-O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.99 д (1H_{Ar}, ^3J 8.7 Гц), 7.41–7.53 м (5H_{Ar}), 7.74 д (1H_{Ar}, ^4J 2.7 Гц), 8.91 с (1H, CH=N), 12.70 с (1H, OH). Найдено, %: C 58.63; H 3.47; N 5.23. C₁₃H₉Cl₂NO. Вычислено, %: C 58.67; H 3.41; N 5.26.

2-[(Е)-(3,4-Дихлорфенил)иминометил]-4-хлорфенол (1б) получен из 1.56 г 2-гидрокси-5-хлорбензальдегида и 1.62 г 3,4-дихлоранилина. Выход 2.4 г (80%), оранжевый порошок, т. пл. 137–138°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 cm^{-1} (CH=N), 1278 cm^{-1} (Ph-O). Спектр ЯМР ^1H

(ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.99 д ($1H_{Ar}$, ^3J 9.0 Гц), 7.38–7.47 м ($2H_{Ar}$), 7.68 с ($1H_{Ar}$), 7.71–7.73 м ($2H_{Ar}$), 8.92 с ($1H$, $CH=N$), 12.36 с ($1H$, OH). Найдено, %: С 51.93; Н 2.65; N 4.62. $C_{13}H_8Cl_3NO$. Вычислено, %: С 51.95; Н 2.68; N 4.66.

2,4-Дихлор-6-[(E)-(4-хлорфенил)иминометил]фенол (1в) получен из 1.91 г 2-гидроксис-3,5-дихлорбензальдегида и 1.27 г 4-хлоранилина. Выход 2.52 г (84%), оранжевый порошок, т. пл. 121–122°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1277 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.41–7.46 м ($1.5H_{Ar}$), 7.49–7.57 м ($3H_{Ar}$), 7.71–7.74 м ($1.5H_{Ar}$), 8.91 с ($0.5H$, $CH=N$), 9.00 с ($0.5H$, $CH-NH$), 12.70 с ($0.5H$, OH), 14.11 с ($0.5H$, NH). Найдено, %: С 51.98; Н 2.63; N 4.69. $C_{13}H_8Cl_3NO$. Вычислено, %: С 51.95; Н 2.68; N 4.66.

2,4-Дихлор-6-[(E)-(3,4-дихлорфенил)иминометил]фенол (1г) получен из 1.91 г 2-гидроксис-3,5-дихлорбензальдегида и 1.62 г 3,4-дихлоранилина. Выход 2.58 г (77%), оранжевый порошок, т. пл. 171–172°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1278 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7.13 д. д ($1H_{Ar}$, ^3J 8.7, ^4J 2.4 Гц), 7.3 д ($1H_{Ar}$, ^4J 2.7 Гц), 7.38 д ($1H_{Ar}$, ^4J 2.4 Гц), 7.47 д ($1H_{Ar}$, ^4J 2.4 Гц), 7.5 д ($1H_{Ar}$, ^3J 8.7 Гц), 8.52 с ($1H$, $CH=N$), 13.57 с ($1H$, OH). Найдено, %: С 46.54; Н 2.15; N 4.12. $C_{13}H_7Cl_4NO$. Вычислено, %: С 46.61; Н 2.11; N 4.18.

Общая методика синтеза комплексов 2а–г. К кипящему раствору 2 ммоль азометина **1а–г** в 30 мл смеси метанола и хлороформа (1:1) прибавляли раствор дигидрата ацетата цинка (0.22 г, 1 ммоль) в 5 мл метанола. Далее по каплям приливали раствор 0.08 г (2 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл метанола. Реакционную массу кипятили 2 ч, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакуумном шкафу при 100°C.

Бис{4-хлор-2-[(E)-(4-хлорфенил)иминометил]фенокси}цинк (2а) получен из 0.53 г (2 ммоль) азометина **1а**. Выход 0.42 г (70%), желтый порошок, т. пл. 267–268°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1301 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.67 д ($2H_{Ar}$, ^3J 9.0 Гц), 7.27 д. д ($2H_{Ar}$, ^3J 9.3, ^4J 2.7 Гц), 7.28 д ($4H_{Ar}$, ^3J 9.0 Гц), 7.33 д ($4H_{Ar}$, ^3J 9.0 Гц), 7.49 д ($2H_{Ar}$, ^4J 2.7 Гц), 8.53 с ($2H$, $CH=N$). Найдено, %: С 52.47; Н 2.76; N

4.73; Zn 10.95. $C_{26}H_{16}Cl_4N_2O_2Zn$. Вычислено, %: С 52.43; Н 2.71; N 4.70; Zn 10.98.

Бис{2-[(E)-(3,4-дихлорфенил)иминометил]-4-хлорфенокси}цинк (2б) получен из 0.6 г (2 ммоль) азометина **1б**. Выход 0.49 г (73%), желтый порошок, т. пл. 261–262°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1604 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1312 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 6.62 д ($2H_{Ar}$, ^3J 9.0 Гц), 7.24 д ($2H_{Ar}$, ^3J 8.4 Гц), 7.34 д. д ($2H_{Ar}$, ^3J 8.4, ^4J 2.1 Гц), 7.45 с ($2H_{Ar}$), 7.6 д ($2H_{Ar}$, ^3J 8.4 Гц), 7.69 с ($2H_{Ar}$), 8.45 с ($2H$, $CH=N$). Найдено, %: С 46.94; Н 2.16; N 4.25; Zn 9.85. $C_{26}H_{14}Cl_6N_2O_2Zn$. Вычислено, %: С 46.99; Н 2.12; N 4.22; Zn 9.84.

Бис{2,4-дихлор-6-[(E)-(4-хлорфенил)иминометил]фенокси}цинк (2в) получен из 0.6 г (2 ммоль) азометина **1в**. Выход 0.51 г (76%), желтый порошок, т. пл. >290°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1599 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1319 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.24 д ($2H_{Ar}$, ^3J 8.1 Гц), 7.35–7.52 м ($10H_{Ar}$), 8.47 с ($2H$, $CH=N$). Найдено, %: С 46.95; Н 2.16; N 4.27; Zn 9.80. $C_{26}H_{14}Cl_6N_2O_2Zn$. Вычислено, %: С 46.99; Н 2.12; N 4.22; Zn 9.84.

Бис{2,4-дихлор-6-[(E)-(3,4-дихлорфенил)иминометил]фенокси}цинк (2г) получен из 0.67 г (2 ммоль) азометина **1г**. Выход 0.52 г (71%), желтый порошок, т. пл. >290°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1606 $\bar{c}$ ($CH=N$), 1318 $\bar{c}$ ($Ph-O$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.46–7.49 м ($6H_{Ar}$), 7.61 д ($2H_{Ar}$, ^3J 7.2 Гц), 7.93 уш. с ($2H_{Ar}$), 8.46 с ($2H$, $CH=N$). Найдено, %: С 42.53; Н 1.69; N 3.86; Zn 8.95. $C_{26}H_{12}Cl_8N_2O_2Zn$. Вычислено, %: С 42.58; Н 1.65; N 3.82; Zn 8.91.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

Макарова Надежда Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7196-9842>

Метелица Анатолий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3645-5528>

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

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

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследо-
ваний в рамках научного проекта № 20-33-90044
«Аспиранты».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hernandez Molina R., Mederos A.* In: *Comprehensive Coordination Chemistry II* / Ed. A.B.P. Lever. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier-Pergamon Press, 2003. Vol. 1. P. 411.
2. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry* / Eds A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York; Basel: Marcel Dekker, 2003. 513 p. doi 10.1023/B:RU CO.0000011647.15103.04
3. *Vigato P.A., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248. N 17–20. P. 1717. doi 10.1016/j.ccr.2003.09.003
4. *Vigato P.A., Tamburini S., Bertolo L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. N 11–12. P. 1311. doi 10.1016/j.ccr.2006.11.016
5. *Vigato P.A., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. N 18–20. P. 1871. doi 10.1016/j.ccr.2007.10.030
6. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А.* // *Усп. хим.* 2002. Т. 71. № 11. С. 1064; *Garnovskii A.D., Vasil'chenko I.S., Garnovskii D.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2002. Vol. 71. N 11. P. 943. doi 10.1070/RC2002v071n11ABEH000759
7. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С.* // *Усп. хим.* 2005. Т. 74. № 3. С. 211; *Garnovskii A.D., Vasil'chenko I.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. N 3. P. 193. doi 10.1070/RC2005v074n03ABEH001164
8. *Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I.* // *J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 62. N 2. P. 151. doi 10.1080/00958970802398178
9. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Sennikova E.V., Minkin V.I.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2009. Vol. 97. P. 291. doi 10.1016/S0065-2725(08)00205-5
10. *Darensbourg D.J., Mackiewicz R.M., Phelps A.L., Billodeaux D.R.* // *Acc. Chem. Res.* 2004. Vol. 37. N 11. P. 836. doi 10.1021/ar030240u
11. *Miyasaka H., Saitoh A., Abe S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. N 21–24. P. 2622. doi 10.1016/j.ccr.2007.07.028
12. *Gupta K.S., Sutar A.K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. N 12–14. P. 1420. doi 10.1016/j.ccr.2007.09.005
13. *Yousif E., Majeed A., Al-Sammarrae K., Salih N., Salimon J., Abdullah B.* // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10. S1639. doi 10.1016/j.arabjc.2013.06.006
14. *Arunadevi A., Raman N.* // *J. Coord. Chem.* 2020. Vol. 73. P. 2095. doi 10.1080/00958972.2020.1824293
15. *More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K.* // *Mat. Today Chem.* 2019. Vol. 14. P. 100195. doi 10.1016/j.mtchem.2019.100195
16. *Loginova N.V., Harbatsevich H.I., Osipovich N.P., Ksendzova G.A., Koval'chuk T.V., Polozov G.I.* // *Curr. Med. Chem.* 2020. Vol. 27. P. 5213. doi 10.2174/0929867326666190417143533
17. *Erxleben A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 472. P. 40. doi 10.1016/j.ica.2017.06.060
18. *Kumar S., Dhar D.N., Saxena P. N.* // *J. Sci. Ind. Res.* 2009. Vol. 68. P. 181.
19. *Vlasenko V.G., Burlov A.S., Koshchienko Yu.V., Kiskin M.A., Garnovskii D.A., Zubavichus Ya.V., Kolodina A.A., Trigub A.L., Zubenko A.A., Drobin Yu.D.* // *Inorg. Chim. Acta* 2020. Vol. 510. P. 119776. doi 10.1016/j.ica.2020.119766
20. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Fetisov L.N., Kolodina A.A., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L., Levchenkov S.I., Garnovskii D.A.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 154. P. 65. doi 10.1016/j.poly.2018.07.034
21. *Hui R.-H., Zhou P., You Z.-L.* // *Indian J. Chem. (A).* 2009. Vol. 48. P. 1102.
22. *Adhikary C., Banerjee S., Chakraborty J., Ianelli S.* // *Polyhedron* 2013. Vol. 65. P. 48. doi 10.1016/j.poly.2013.08.019
23. *Lopes F., Capela R., Goncaves J.O., Horton P.N., Hursthouse M.B., Iley J., Casimiro C.M., Bom J., Moreira R.* // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45. P. 7663. doi 10.1016/j.tetlet.2004.08.093
24. *Savir S., Wei Z.J., Liew J.W.K., Vythilingam I., Lim Y.A.L., Saad H.M., Sim K.S., Tan K.W.* // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1211. P. 128090. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128090
25. *Mehta J.V., Gajera S.B., Patel M.N.* // *Spectrochim. Acta (A).* 2015. Vol. 136. P. 1881. doi 10.1016/j.saa.2014.10.103

26. Tadele K.T., Tsega T.W. // *Med. Chem.* 2019. Vol. 19. P. 1786. doi 10.2174/1871520619666190227171716
27. Parsekar S.U., Haldar P., Antharjanam P.K.S., Kumar M., Koley A.P. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. e6152. doi 10.1002/aoc.6152
28. Kargar H., Behjatmanesh-Ardakani R., Torabi V., Sarvian A., Kazemi Z., Chavoshpour-Natanzi Z., Mirkhani V., Sahraei A., Tahir M.N., Ashfaq M. // *Inorg. Chim. Acta* 2021. Vol. 514. P. 120004. doi 10.1016/j.ica.2020.120004
29. Ribeiro N., Bulut I., Cevatemre B., Teixeira C., Yildizhan Y., Andre V., Adao P., Pessoa J.C., Acilan C., Correia I. // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50. P. 157. doi 10.1039/d0dt03331f
30. Malik M.A., Dar O.A., Gull P., Wani M.Y., Hashmi A.A. // *Med. Chem. Commun.* 2018. Vol. 9. P. 409. doi 10.1039/c7md00526a
31. Shah S.S., Shah D., Khan I., Ahmad S., Ali U., Rahman A.U. // *Res. Appl. Chem.* 2020. Vol. 10. P. 6936. doi 10.33263/BRIACI06.69366963
32. Das G., Shukla R., Mandal S., Singh R., Bharadwaj P.K. // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. P. 323. doi 10.1021/ic9510371
33. Lu X.-H., Xia Q.-H., Zhan H.-J., Yuan H.-X., Ye C.-P., Su K.-X., Xu G. // *J. Mol. Catal. (A)*. 2006. Vol. 250. P. 62. doi 10.1016/j.molcata.2006.01.055
34. Bunce S., Cross R.J., Farrugia L.J., Kunchandy S., Meason L.L., Muir K.W., O'Donnell M., Peacock R.D., Stirling D., Teat S.J. // *Polyhedron*. 1998. Vol. 17. P. 4179. doi 10.1016/S0277-5387(98)00226-5
35. Chen L., Qiao J., Xie J., Duan L., Zhang D., Wang L., Qiu Y., Chen L. // *Inorg. Chim. Acta*. 2009. Vol. 362. P. 2327. doi 10.1016/J.ICA.2008.10.016
36. Sano T., Nishio Y., Hamada Y., Takahashi H., Usuki T., Shibata K. // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 157. doi 10.1039/A903239H
37. Пивоваров А.П., Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Белов М.Ю., Николаева Г.В., Ефимов О.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 1. С. 65; Pivovarov A.P., Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Belov M.Y., Nikolaeva G.V., Efimov O.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2002. Vol. 51. N 1. P. 67. doi 10.1023/A:1015053512033
38. Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Красникова С.С., Шамаев С.Н., Пивоваров А.П., Ефимов О.Н. // *Изв. РАН. Сер.хим.* 2004. № 10. С. 2056; Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Krasnikova S.S., Shamaev S.N., Pivovarov A.P., Efimov O.N. // *Russ. Chem. Bull.* 2004. Vol. 53. N 10. P. 2148. doi 10.1007/s11172-005-0088-8
39. Ma D.Y., Zhang L.X., Rao X.Y., Wu T.L., Li D.H., Xie X.Q., Guo H.F., Qin L. // *J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 66. N 18. P. 3261. doi 10.1080/00958972.2013.832230
40. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Ваников А.В. Электролюминесцентные органические светодиоды на основе координационных соединений металлов. Ростов-на-Дону: Изд. ЮФУ, 2015. 232 с.
41. Пушкарев А.П., Бочкарев М.Н. // *Усп. хим.* 2016. Т. 85. № 12. С.1338; Pushkarev A.P., Bochkarev M.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85. N 12. P. 1338. doi 10.1070/RCR4665
42. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Milutka M.S., Mal'tsev E.I., Dmitriev A.V., Lypenko D.A., Nekrasova N.V., Kolodina A.A., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Lazarenko V.A., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Garnovskii D.A. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 35. N 2. P. e6107. doi 10.1002/aoc.6107
43. Кузнецова Л.И., Бурлов А.С., Волбушко Н.В., Коршунов О.Ю., Залетов В.Г., Гарновский А.Д. // *ЖОХ.* 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 1338.
44. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 1. С. 59; Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E. // *Crystallogr. Rep.* 2020. Vol. 65. N 1. P. 53. doi 10.31857/S0023476120010233
45. Burlov A.S., Mal'tsev E.I., Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Dmitriev A.V., Lypenko D.A., Vannikov A.V., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Zubavichus Ya.V., Khrustalev V.N. // *Polyhedron*. 2017. Vol. 133. P. 231. doi 10.1016/j.poly.2017.05.045
46. Лысакова Т.П., Бурлов А.С., Власенко В.Г., Кошечко Ю.В., Александров Г.Г., Левченков С.И., Зубавичус Я.В., Чепрасов А.С., Гарновский Д.А., Метелица А.В. // *Коорд. хим.* 2016. Т. 42. № 11. С. 701; Lysakova T.P., Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Aleksandrov G.G., Levchenkov S.I., Zubavichus Ya.V., Cheprasov A.S., Garnovskii D.A., Metelitsa A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 42. N 11. P. 701. doi 10.1134/S1070328416110075
47. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Dmitriev A.V., Chesnokov V.V., Uraev A.I., Garnovskii D.A., Zubavichus Y.V., Trigub A.L., Vasilchenko I.S., Lypenko D.A., Mal'tsev E.I., Lifintseva T.V., Borodkin G.S. // *Synth. Met.* 2015. Vol. 203. P. 156. doi 10.1016/j.synthmet.2015.02.028
48. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Москва: Химия, 1984. С. 292.
49. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A)*. 2009. Vol. 603. P. 95. doi 10.1016/j.nima.200812.167
50. Newville M. // *J. Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290
51. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. // *Phys. Rev.* 1995. Vol. 52. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
52. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. (B)*. 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785

53. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
54. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. N 2. P. 724. doi 10.1063/1.1674902
55. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision A.1 // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA (2003).
56. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 2999.
57. Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V., Makarova N.I., Zubenko A.A., Drobin Yu.D., Borodkin G.S., Metelitsa A.V., Zubavichus Ya.V., Garnovskii D.A. // Polyhedron. 2018. Vol. 144. P. 249. doi 10.1016/j.poly.2018.01.020
58. Фетисов Л.Н., Зубенко А.А., Бодряков А.Н., Бодрякова М.А. // Международный паразитологический симпозиум «Современные проблемы общей и частной паразитологии» 2012. С. 70.

Synthesis, Structure, Spectral-Luminescent Properties and Biological Activity of Chlorine-Substituted Azomethines and Their Zinc(II) Complexes

M. S. Milutka^a, A. S. Burlov^{a,*}, V. G. Vlasenko^b, Yu. V. Koschienko^a, N. I. Makarova^a, A. V. Metelitsa^a, E. V. Korshunova^a, A. L. Trigub^c, A. A. Zubenko^d, and A. I. Klimenko^d

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

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

^c National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182 Russia

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

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

Received July 12, 2021; revised July 20, 2021; accepted July 22, 2021

A number of chlorine-substituted azomethines 2-hydroxybenzaldehydes and zinc(II) complexes based on them were synthesized. Structure of azomethines and zinc complexes was established by elemental analysis, IR, ¹H NMR and X-ray spectroscopy data. ZnL₂ complexes have a tetrahedral structure. In methylene chloride, the complexes exhibit weak photoluminescent properties, while for solid complexes the quantum yields of photoluminescence are 100 times higher. Biological activity of azomethines and zinc complexes was studied.

Keywords: azomethines, zinc complexes, photoluminescence, biological activity