

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЦИЛГИДРАЗОНА 2-ОКСО-3-ФОРМИЛХИНОЛОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИМЕТИЛАММОНИЕВЫЙ ФРАГМЕНТ, И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. Л. Д. Попов^{1*}, Ю. П. Туполова¹, В. Г. Власенко², С. А. Бородкин¹,
С. И. Левченков^{1,3}, В. Е. Лебедев¹, О. И. Аскалєпова¹, Г. С. Бородкин⁴, А. А. Зубенко⁵,
К. Б. Гишко¹, Я. В. Зубавичус⁶, В. А. Лазаренко⁷, И. Н. Щербаков¹

¹ Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

³ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

⁴ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

⁵ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт –
филиал Федерального ростовского аграрного научного центра, Новочеркасск, 346421 Россия

⁶ Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов», Кольцово, 630559 Россия

⁷ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия
*e-mail: ldpopov@mail.ru

Поступило в редакцию 29 июля 2022 г.

После доработки 29 июля 2022 г.

Принято к печати 1 сентября 2022 г.

Синтезирован гидразон (H_2L^+) Cl^- – продукт конденсации 3-формил-2-хинолона с ацетогидразидом триметиламмонийхлорида. На его основе получены комплексы с искаженным плоскоквадратным координационным окружением $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ состава $[\text{M}(\text{HL})(\text{OCH}_3)]\text{ClO}_4$ и несимметричные металлохелаты $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ с псевдо-октаэдрическим строением координационного узла общей формулой $[\text{M}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})](\text{ClO}_4)_3$. Изучены протистоцидная, антибактериальная и фунгистатическая активность синтезированных соединений.

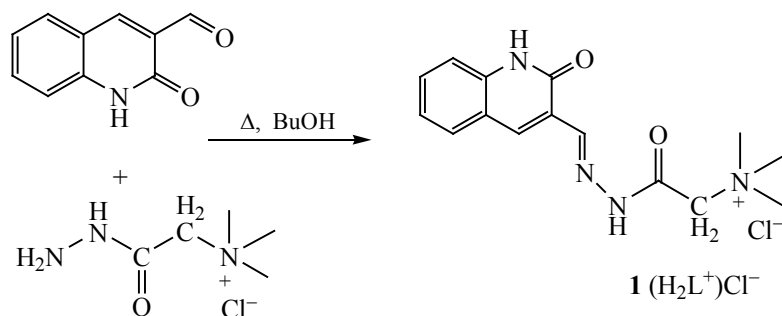
Ключевые слова: гидразоны, металлокомплексы, рентгеновская спектроскопия поглощения, рентгеноструктурный анализ, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X23010110, **EDN:** OZNBFY

Постоянный интерес исследователей к изучению гидразонов карбонильных соединений обусловлен их применением в области аналитической, прикладной и медицинской химии [1–5]. Биологической активности гидразонов посвящено множество работ, в которых обсуждаются антивирусные, противомикробные, фунгицидные, проти-

воопухолевые, и многие другие свойства [3, 6–11]. Гидразоны обладают высокой комплексообразующей способностью и могут образовывать комплексы как моно-, так и полиядерного строения [2, 3, 12–14, Туполова Ю.П. и др., ЖОХ, 2021, № 9; Попов Л.Д. и др., ЖОХ, 2021, № 1]. В ряду гидразонов имеются лекарственные средства разнообраз-

Схема 1.



ного действия – фурацилин, фтивазид, метисазон и др. Некоторые фармакологические свойства этих соединений вызваны наличием биологически активного гетероциклического фрагмента. Так, например, хинолин и его производные являются природными антибиотиками и широко используются в качестве антибактериальных и противомаларийных препаратов [15–18]. Противомикробную, противогрибковую, антиоксидантную, противоопухолевую и многие другие виды активности проявляют гидразоны 2-оксо-3-формилхинолона и их комплексы [19–25]. Отмечается, что активность металлохелатов на основе указанных гидразонов зависит от многих факторов: природы донорных атомов и ацидолиганда, дентатности и таутомерной формы лигандной системы и прочее. Весьма важным является поиск корреляций между строением и биологическими свойствами соединений. Однако, важным ограничением для использования гидразонов и их комплексов в области медицинской химии является плохая растворимость в воде. Для получения водорастворимых соединений часто используют введение триметиламмониевого фрагмента в состав соединения. Примером таких веществ являются гидразиды производных аминокислоты [26], растворы которых известны как реактивы Жирара Т и Р. При взаимодействии с карбонильными соединениями они образуют гидразоны, хорошо растворимые в воде и обладающие, как и их комплексы с переходными металлами, каталитической, биологической и магнитной активностью [27–30].

Целью настоящей работы явилось получение гидразона – продукта конденсации 2-оксо-3-формилхинолина с ацетгидразидом триметиламмония

хлорида и его комплексов на основе перхлоратов Cu(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) и Ni(II), хорошо растворимых в воде, исследование строения и биологической активности синтезированных соединений.

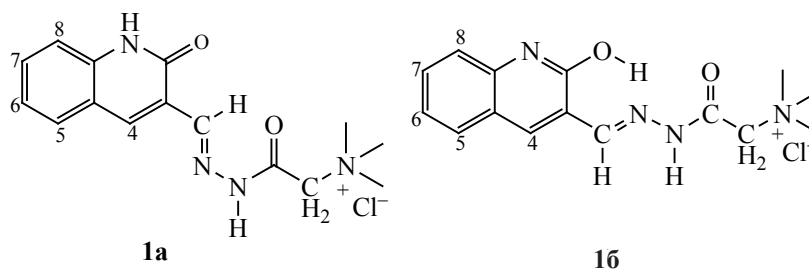
Синтез ацилгидразона 2-оксо-3-формилхинолона **1** осуществлялся в соответствии со схемой 1.

Полученное соединение **1** хорошо растворимо в воде, ДМФА, ДМСО и частично растворимо в спиртах. Строение и свойства ацилгидразона **1** были изучены с помощью ЯМР, ИК, электронной спектроскопии и потенциометрии.

В ИК спектре соединения **1** в вазелиновом масле наблюдаются две полосы поглощения в области 3403 и 3291 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям NH-групп гидразидного и хинолинового фрагментов соответственно. В области 1696 и 1650 см^{-1} зарегистрированы две высокоинтенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям групп C=O, что указывает на реализацию хинолоновой формы соединения **1** в конденсированном состоянии. Полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ азометинового и гетероциклического фрагментов проявляются в области 1564 и 1499 см^{-1} .

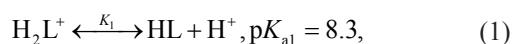
В спектре ЯМР ^1H гидразона **1** в ДМСО зарегистрированы синглетные сигналы в области 3.2 и 4.8 м. д., соответствующие протонам трех CH_3 - и одной CH_2 -групп. Кроме того, наблюдается удвоение сигналов от остальных протонов (в соотношении $\sim 3:1$), и чем ближе эти протоны к хинолиновому атому азота, тем сильнее отличаются их химические сдвиги. Так, для ароматического протона CH^8 разница в химических сдвигах составляет 0.09 м. д., а для протона CH^7 – 0.02 м. д. Сигналы подвижных протонов, которые способны

Схема 2.



замещаться на дейтерий при добавлении D₂O, наблюдаются в виде трех широких синглетов в области 12.10 (интенсивность 1.5H), 12.00 (0.25H) и 6.70 м. д. (0.25H). Широкий сигнал в области 6.70 м. д. свидетельствует о наличии в соединении фенольного ОН-протона. Сигналы в области 12.1–12.00 м. д. можно отнести к NH-протонам формилхинолонового и гидразонного фрагментов. Таким образом, полученные данные указывают на реализацию в растворе ДМСО двух таутомерных форм **1a** и **16** с преобладанием первой (схема 2).

Важным фактором, определяющим комплексообразующую способность лиганда, являются его протолитические свойства. Наличие подвижных протонов и нескольких донорных центров указывает на возможность реализации, в зависимости от pH среды, равновесия между различными протонированными и депротонированными формами. Для определения возможных протолитических равновесий и расчета их констант было проведено потенциометрическое титрование гидразона **1** в водном растворе с добавлением соляной кислоты. Потенциометрические измерения показали, что протонирование в кислой среде с образованием H₃L²⁺ не происходит, но наблюдаются два скачка на кривой титрования в интервале pH от 8 до 10.5, что указывает на двухступенчатое депротонирование H₂L⁺ в соответствии с равновесиями (1), (2):



Таким образом, результаты потенциометрического титрования указывают на то, что молекула

гидразона **1** депротонируется в щелочной среде, в то время как в исследованном диапазоне pH протонирование не происходит. Для подтверждения этих предположений было проведено потенциометрическое титрование соединения **1** без добавления HCl. Вид кривой титрования и значения констант $\text{p}K_a$ оказались такими же, как и в первом случае.

Кисотно-основные свойства гидразона **1** также были изучены спектрофотометрическим методом. Для этого были зарегистрированы электронные спектры поглощения (ЭСП) его водных растворов в кислой, нейтральной и щелочной средах (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что в нейтральной, щелочной и кислой средах форма и положение полос поглощения в спектре соединения **1** имеют схожий характер. В кислой среде наблюдается незначительный гипохромный эффект всех трех полос поглощения по сравнению со спектром гидразона в нейтральной среде, что подтверждает предположение о том, что в нейтральной и кислой среде соединение **1** находится в форме H₂L⁺. В щелочных условиях, напротив, интенсивность полос поглощения увеличивается, при этом длинноволновая и коротковолновая полоса испытывают bathochromic сдвиг приблизительно на 10 нм. При этом наблюдается уширение сигнала в средневолновой области, что указывает на депротонирование соединения **1** в щелочной среде. Основные данные ЭСП гидразона представлены в табл. 1.

Для отнесения полос поглощения в электронных спектрах поглощения в среде растворителя (H₂O) были проведены квантово-химические расчеты TD-DFT, с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса 6-31G(d,p)

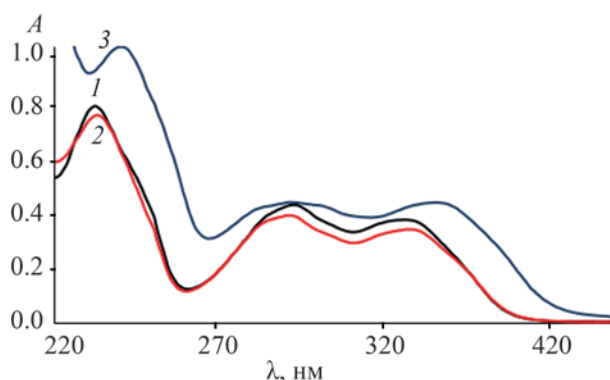


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водного раствора соединения **1** ($c \cdot 10^{-5}$ М.) при pH 7 (**1**), 2 (**2**) и 12 (**3**).

для всех атомов соединения **1**. Экспериментальный ЭСП для **1** (pH 7) при комнатной температуре (кривая **1**) в сопоставлении с данными расчета (кривая **2**) представлен на рис. 2. Кривая **2** получена суммированием гауссовых полос, соответствующих расчетному линейчатому спектру.

Как видно из рис. 2, ЭСП ацилгидразона **1** в растворе H_2O имеют две ярко выраженные длинноволновые полосы поглощения при 378 и 319 нм, которые с высокой точностью совпадают с теоретически полученными значениями длин волн для электронных синглет-синглетных переходов ВЗМО→НСМО (380.1 нм, сила осциллятора f 0.26) и ВЗМО-2→НСМО (316.6 нм, f 0.26) соответственно. Анализ вида граничных МО (на вставке к рис. 2), между которыми происходят электронные переходы, указывает, что эти полосы

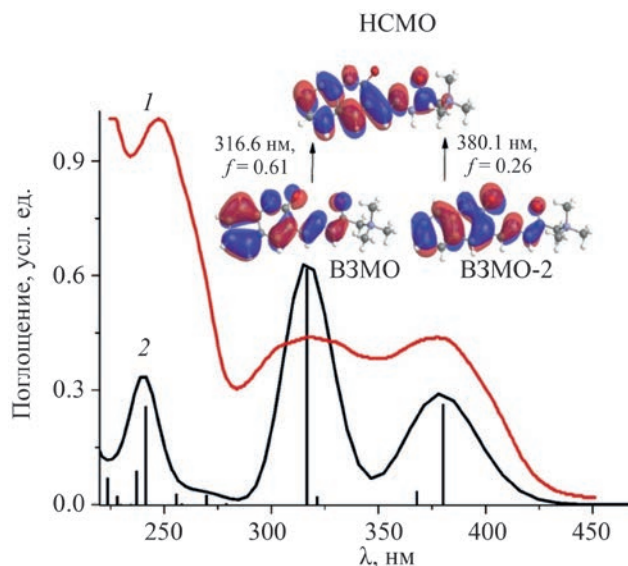


Рис. 2. Экспериментальный ЭСП (**1**), теоретический ЭСП (**2**) и силы осцилляторов (вертикальные линии), рассчитанные методом TD-DFT при B3LYP/6-31G(d,p) для раствора соединения **1** в H_2O (pH 7). На вставке показан вид изоэлектронных поверхностей основных граничных молекулярных орбиталей и основные параметры орбитальных электронных переходов.

могут быть отнесены к электронным переходам $\pi-\pi^*$ -типа в результате делокализации в ароматических кольцах 2-оксо-3-формилхинолонового фрагмента. Кроме того, эти две полосы являются также результатом $n-\pi^*$ -электронного перехода с участием группы C=O этого фрагмента.

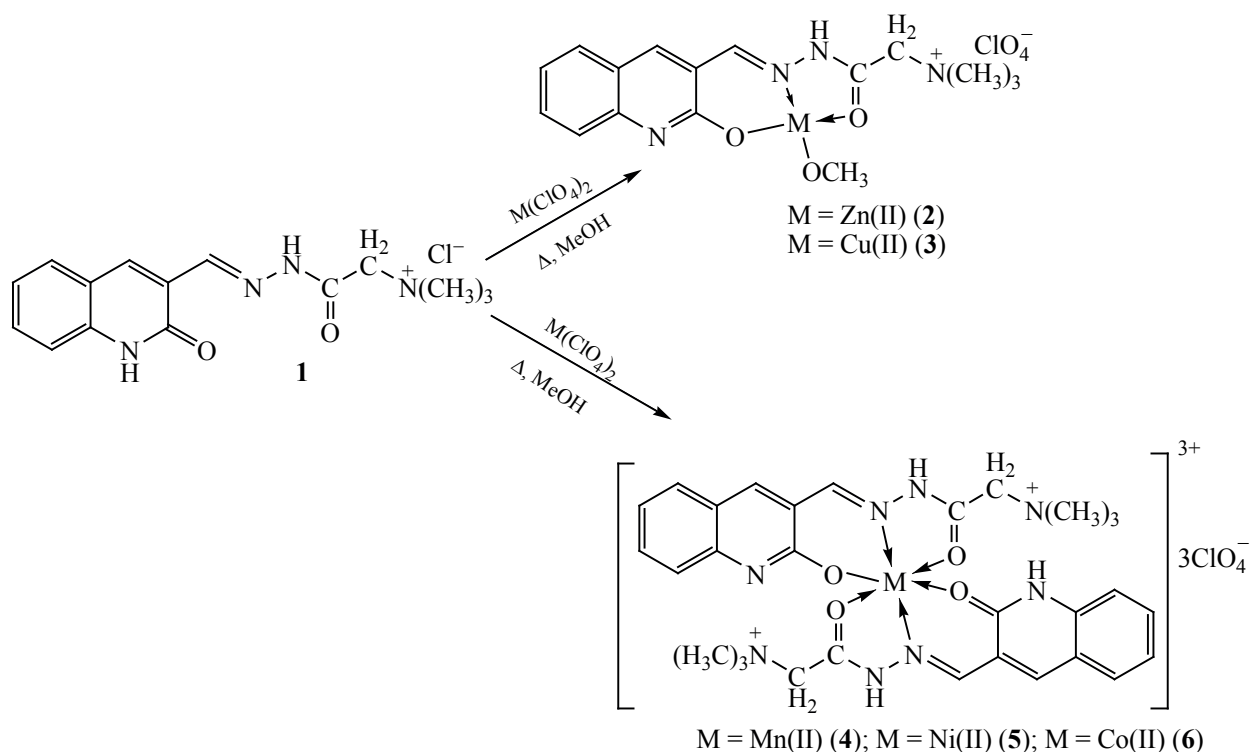
Взаимодействие ацилгидразона **1** с перхлоратами Zn(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) и Co(II) в метаноле, согласно данным элементного анализа, независимо от соотношения реагентов, приводит к водорастворимым комплексам $[M(HL)OCH_3]ClO_4$ ($M = Zn^{2+}$ (**2**), Cu^{2+} (**3**)) и $[M(HL)(H_2L)](ClO_4)_3$ ($M = Mn^{2+}$ (**4**), Ni^{2+} (**5**), Co^{2+} (**6**)), где HL – монодепротонированная форма лиганда. Синтез соединений **2–6** проводился в соответствии со схемой 3.

Состав и строение комплексных соединений были установлены на основании элементного анализа, ИК, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА. В ИК спектрах комплексов **2–3**, по сравнению со спектром ацилгидразона **1**, отмечается исчезновение полосы поглощения NH-группы хинолинового фрагмента и сохранение полосы поглощения $\nu(NH)$ гидразонного фрагмента, заре-

Таблица 1. Основные данные ЭСП соединения **1** при различных pH

Среда	λ , нм	$\log \epsilon$
pH = 7	236.9	4.89
	319.1	4.63
	365.1	4.57
pH = 2	236.9	4.99
	317.0	4.64
	367.1	4.63
pH = 12	246.9	4.87
	317.0	4.59
	377.0	4.53

Схема 3.



гистрированной в области $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$. В то же время, в комплексах **4–6** наблюдается две полосы поглощения в области $3382\text{--}3397$ и $3219\text{--}3197 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям NH-групп как хинолинового, так и гидразонного фрагментов. Кроме того, в ИК спектрах всех металлохелатов отмечается высокоинтенсивная полоса поглощения в области $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям группы C=O. Низкочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{C=O})$ на $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром гидразона **1** указывает на координацию карбонильной группы к ионам металла. Полоса поглощения $\nu(\text{C=N})$ азометинового фрагмента в спектрах металлохелатов также испытывает низкочастотное смещение и проявляется в области $\sim 1540 \text{ см}^{-1}$. Наличие перхлорат-иона в комплексах подтверждается присутствием в ИК спектрах соединений **2–6** высокоинтенсивной несимметричной полосы поглощения в диапазоне $1150\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$. На основании полученных результатов можно предположить, что при комплексообразовании

ацилгидразон **1** ведет себя как трехдентатный NNO-донорный лиганд.

Монодепротонированный характер соединения **1** в комплексах **2** и **3** также подтверждают результаты спектроскопии ЯМР металлохелата **2**, полученного на основе перхлората Zn(II). По сравнению со спектром гидразона **1**, в области слабого поля зарегистрирован сигнал не двух, а только от одного подвижного протона (13.34 м. д.). Кроме того, происходит заметное смещение сигналов протонов групп CH_2 и CH_3 в область сильного поля на 0.82 и 0.16 м. д. соответственно.

Детальная информация о строении координационных узлов в комплексах **3** [M = Cu(II)], **4** [M = Mn(II)], **5** [M = Ni(II)] получена при исследовании комплексов методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS K-краев поглощения металлов). Нормированные спектры XANES Cu-, Mn- и Ni K-краев поглощения и их первые производные $d\mu/dE$ для комплексов **3–5** приведены на рис. 3а.

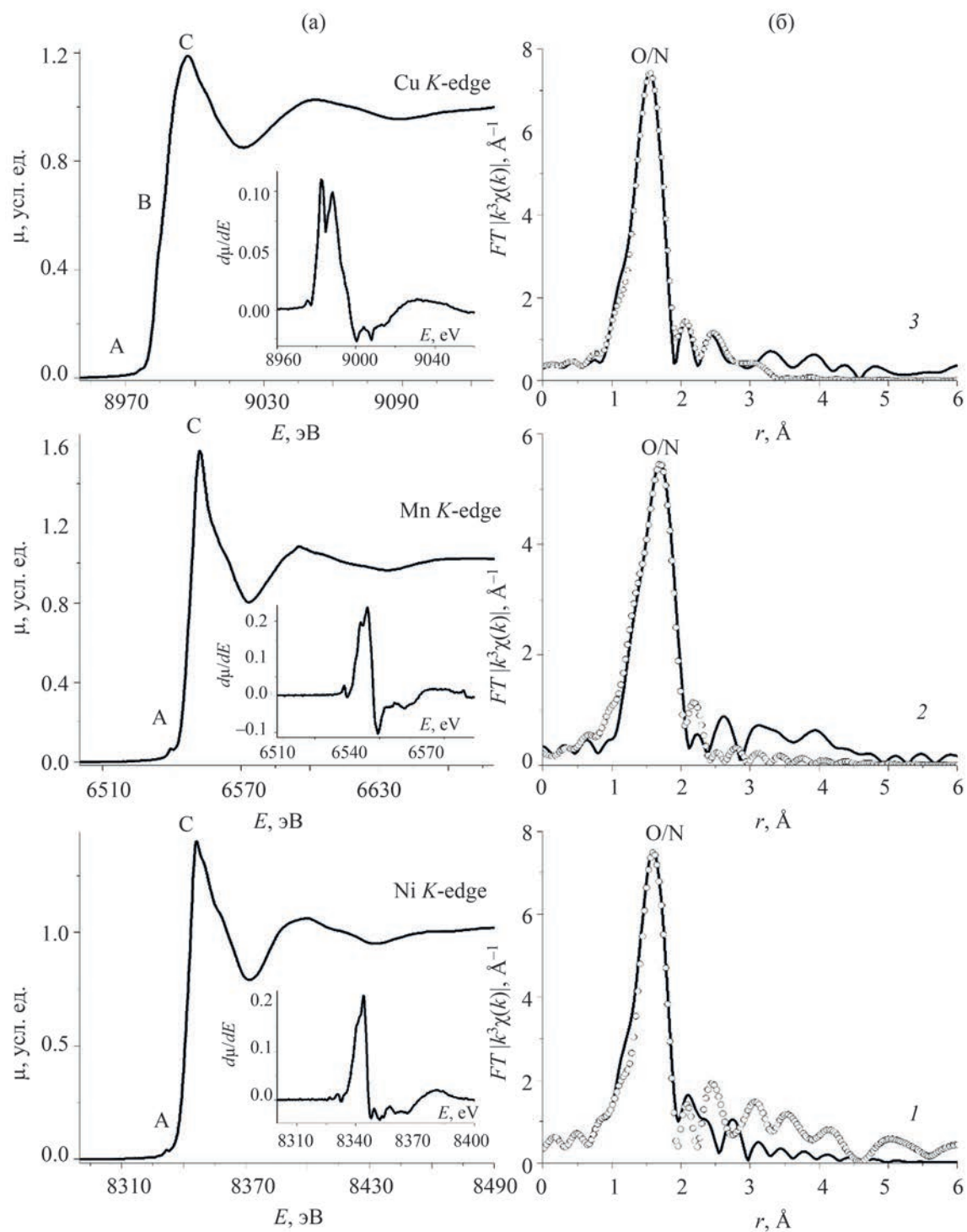


Рис. 3. Нормированные спектры XANES Cu-, Mn- и Ni K- краев поглощения (соответствующие первые производные $d\mu/dE$ на даны вставках) (а) и МФТ EXAFS (б) комплексов **5** (1), **4** (2), **3** (3) (сплошная линия – эксперимент, кружки – теория).

Таблица 2. Параметры^a локального атомного строения комплексов **3–5**, полученные в результате двухсферной аппроксимации EXAFS

Комплекс	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	Атом	$\mathcal{R}$
3	2	1.91	0.0040	O/N	1.5
	2	1.96	0.0040	O/N	
4	2	2.05	0.0033	O/N	5.8
	4	2.17	0.0033	O/N	
5	2	1.97	0.0030	O/N	1.6
	4	2.07	0.0030	O/N	

^a *N* – координационное число, *R* – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, $\mathcal{R}$ – функция качества подгонки.

^b Область аппроксимации в *r*-пространстве $\Delta r = 1.00\text{--}2.04$ Å.

Спектры XANES Cu-, Mn- и Ni *K*-краев поглощения для комплексов **3–5** существенно различаются. Спектр Cu *K*-края рентгеновского поглощения комплекса **3** состоит из основного максимума С, плеча В непосредственно на краю и очень слабого предкраевого пика А. Спектры Mn- и Ni *K*-края рентгеновского поглощения комплексов **4** и **5** имеет только узкий основной максимум поглощения С и предкраевой пик А незначительной интенсивности. Природа предкраевого пика А определяется формально запрещенными квадрупольными $1s \rightarrow d$ электронными переходами. Однако в случае *p*–*d*-смешивания атомных орбиталей металла, происходящем, когда симметрия окружения координационного центра отклоняется от октаэдрической или плоскоквадратной (отсутствие центра инверсии), интенсивность этого предкраевого пика значительно возрастает, так как он определяется уже дипольными электронными переходами $1s \rightarrow p$. При октаэдрическом окружении ионов металлов энергии вакантных p^* -орбиталей металла вырождаются, и мы имеем узкий основной максимум спектра поглощения и, соответственно, его первой производной ($d\mu/dE$). Такая картина наблюдается, в частности, для спектров XANES Mn- и Ni *K*-края комплексов **4** и **5**, указывая на октаэдрическое окружение ионов металлов в этих соединениях. Небольшое расщепление первой производной может быть интерпретировано как искажение октаэдрического полиэдра. Проявление плеча В непосредственно на краю поглощения XANES Cu *K*-края комплекса **3** приводит к сильному расщеплению его максимума первой

производной $d\mu/dE$, что, наряду с незначительной интенсивностью предкраевого пика А, позволяет предположить об искаженном плоскоквадратном окружении ионов меди в этом соединении.

Количественные характеристики локального атомного строения координационных узлов комплексов **3–5** установлены в результате анализа EXAFS соответствующих *K*-краев рентгеновских спектров поглощения и представлены в табл. 2.

Модули Фурье-трансформант (МФТ) комплексов **3–5** (рис. 3б) содержат основной пик при *r* 1.55, 1.70 и 1.59 Å, соответственно, обусловленный рассеиванием фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере, состоящей из атомов азота и кислорода лигандов. Последующие малоинтенсивные пики в МФТ комплексов при больших значениях *r* 2.35–2.42 Å связаны с координационными сферами, включающими различные атомы лигандов, в основном атомы углерода.

Наилучшая аппроксимация теоретического спектра EXAFS с экспериментом для комплекса **3** получена для модели с четырьмя атомами кислорода/азота в первой координационной сфере. Найденные средние расстояния Cu···N/O (см. табл. 2) имеют типичные значения для комплексов меди близкого строения. Для комплексов **4** и **5** подтверждается модель октаэдрического окружения ионов марганца и никеля, предложенная из анализа XANES этих соединений. Средние расстояния Mn···O/N и Ni···O/N в комплексах **4** и **5** существенно выше (на ~0.18 и 0.08 Å соответственно), чем расстояние Cu···O/N в комплексе **3** при сопоставимых значениях фактора Дебая–Уоллера.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния и валентные углы в молекуле соединения **6** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})](\text{ClO}_4)_3$

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
$\text{Co}^1\text{--O}^3$	1.871(3)	$\text{Co}^1\text{--N}^{11}$	1.878(3)	$\text{Co}^2\text{--O}^7$	1.870(3)
$\text{Co}^1\text{--O}^4$	1.883(3)	$\text{Co}^1\text{--N}^{12}$	1.888(3)	$\text{Co}^2\text{--O}^5$	1.878(3)
$\text{Co}^1\text{--O}^1$	1.885(3)	$\text{Co}^2\text{--O}^6$	1.893(3)	$\text{Co}^2\text{--N}^3$	1.866(3)
$\text{Co}^1\text{--O}^2$	1.888(3)	$\text{Co}^2\text{--O}^8$	1.896(3)	$\text{Co}^2\text{--N}^6$	1.863(3)
Угол	$\alpha, \text{град}$	Угол	$\alpha, \text{град}$	Угол	$\alpha, \text{град}$
$\text{O}^3\text{Co}^1\text{O}^4$	89.21(12)	$\text{O}^1\text{Co}^1\text{N}^{12}$	90.15(13)	$\text{O}^7\text{Co}^2\text{O}^6$	90.14(12)
$\text{O}^3\text{Co}^1\text{O}^1$	179.50(12)	$\text{N}^{11}\text{Co}^1\text{O}^4$	88.54(12)	$\text{O}^7\text{Co}^2\text{O}^8$	89.11(12)
$\text{O}^3\text{Co}^1\text{O}^2$	92.00(14)	$\text{N}^{11}\text{Co}^1\text{O}^1$	83.70(13)	$\text{O}^7\text{Co}^2\text{O}^5$	178.95(12)
$\text{O}^3\text{Co}^1\text{N}^{11}$	95.82(13)	$\text{N}^{11}\text{Co}^1\text{O}^2$	92.67(13)	$\text{O}^5\text{Co}^2\text{O}^6$	88.80(11)
$\text{O}^3\text{Co}^1\text{N}^{12}$	90.34(13)	$\text{N}^{11}\text{Co}^1\text{N}^{12}$	172.95(14)	$\text{O}^5\text{Co}^2\text{O}^8$	91.94(12)
$\text{O}^4\text{Co}^1\text{O}^1$	90.64(13)	$\text{N}^{12}\text{Co}^1\text{O}^2$	83.67(14)	$\text{N}^6\text{Co}^2\text{O}^6$	94.33(13)
$\text{O}^4\text{Co}^1\text{O}^2$	178.19(14)	$\text{N}^3\text{Co}^2\text{O}^8$	95.60(12)	$\text{N}^6\text{Co}^2\text{O}^8$	86.38(13)
$\text{O}^4\text{Co}^1\text{N}^{12}$	94.98(13)	$\text{N}^3\text{Co}^2\text{O}^7$	91.25(12)	$\text{N}^6\text{Co}^2\text{N}^3$	172.39(13)
$\text{O}^1\text{Co}^1\text{O}^2$	88.17(14)	$\text{N}^3\text{Co}^2\text{O}^5$	88.61(12)	$\text{N}^6\text{Co}^2\text{O}^7$	96.13(13)

Структура комплекса **6**, полученного на основе перхлората $\text{Co}(\text{II})$, была определена по данным рентгеноструктурного исследования этого соединения. Установлено, что комплекс $\text{Co}(\text{II})$ **6**, как и

металлохелаты $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ **4**, **5**, имеет псевдооктаэдрическое строение координационного узла. Структура комплекса **6** включает две независимых молекулы, имеющих близкие длины связей, но несколько различную конформацию металлохелатных циклов. Структура молекулы комплекса **6**, включающей атом Co^1 , показана на рис. 4, длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах приведены в табл. 3.

Координационный полиэдр обоих ионов кобальта может быть описан как искаженный октаэдр. Каждый из органических лигандов тридентатно координирован к иону кобальта, причем один из них – в гидразонной форме **1a** хинонным и гидразонным атомами кислорода и азометиновым атомом азота, а второй – в монодепротонированной гидразонной форме **1b** (оксихинолиновым и гидразонным атомами кислорода и азометиновым атомом азота) (рис. 4).

В молекулах комплекса реализуются два пятичленных CoNNCO и два шестичленных CoNNCCO металлохелатных цикла. В молекуле, включающей атом Co^1 , оба шестичленных и один из пятичленных металлохелатных циклов являются практически плоскими, а второй пятичленный цикл имеет конформацию конверта, клапан которого образован атомом Co^1 , выходящим из средней плоскости остальных атомов цикла на $0.189 \text{ \AA}$.

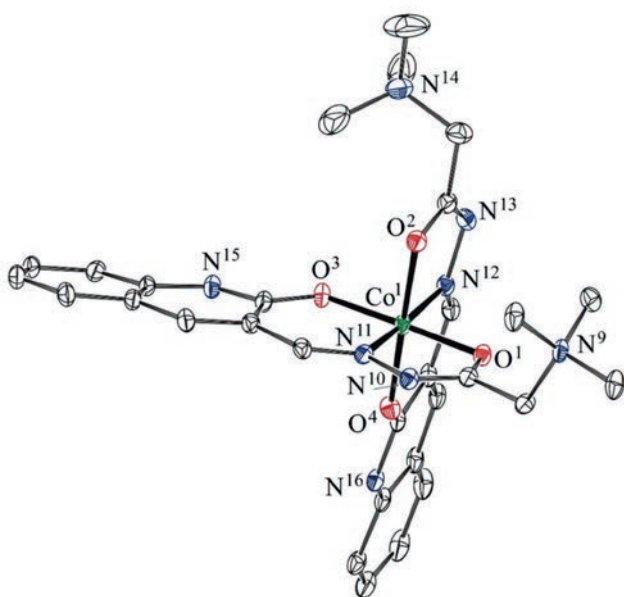


Рис. 4. Общий вид молекулы комплекса **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 30%-ной вероятностью (атомы водорода и перхлорат-ионы не показаны).

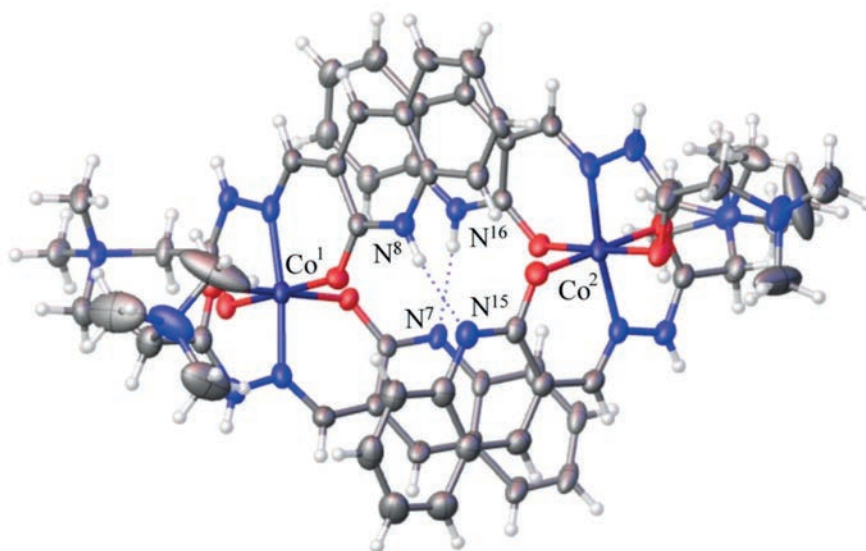


Рис. 5. Водородно-связанные димеры в структуре комплекса **6** (эллипсоиды тепловых смещений показаны с 30%-ной вероятностью, перхлорат-ионы не показаны).

В молекуле, включающей атом Co^2 , практически плоскими являются оба пятичленных и один из шестичленных металлохелатных циклов. Второй шестичленный цикл имеет конформацию полу-ванны; атом Co^2 отклоняется от средней плоскости остальных атомов цикла на 0.199 Å.

В монокристалле комплекса Co(II) **6** независимые молекулы попарно связаны (рис. 5) двумя весьма прочными межмолекулярными водородными связями со следующими параметрами: $\text{N}^8\cdots\text{N}^{15}$; $\text{N}^8\cdots\text{H}^8$ 0.86 Å, $\text{H}^8\cdots\text{N}^{15}$ 1.91 Å, $\text{N}^8\cdots\text{N}^{15}$ 2.738(5) Å, угол $\text{N}^8\text{H}^8\text{N}^{15}$ 161°, $\text{N}^{16}\cdots\text{H}^{16}\cdots\text{N}^7$; $\text{N}^{16}\cdots\text{H}^{16}$ 0.86 Å, $\text{H}^{16}\cdots\text{N}^7$ 1.98 Å, $\text{N}^{16}\cdots\text{N}^7$ 2.779(5) Å, угол $\text{N}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^7$ 155°.

Образцы ацилгидразона **1** и комплексов Cu(II) , Mn(II) и Co(II) **3**, **4** и **6** были исследованы

на протистоцидные, фунгистатические и анти-бактериальные свойства (против *Colpoda steinii*, *Penicillium italicum*, *St. aureus*, *E. coli*). Полученные результаты не подтвердили предполагаемую нами биологическую активность полученных соединений. Заметную протистоцидную активность проявил только комплекс Cu(II) в отношении *Colpoda steinii* (табл. 4). Концентрация соединения **3**, при которой в поле зрения микроскопа паразиты полностью не обнаруживаются, составляет 250 мкг/моль. Однако это в 4 раза больше, чем у препарата сравнения байкокс (62.5 мкг/мл).

Таким образом, в настоящей работе был проведен синтез и исследование новой лигандной системы – продукта конденсации 3-формил-2-хинолона и ацетогидразида триметиламмонийхлорида. Дан-

Таблица 4. Результаты исследования биологической активности гидразона **1** и комплексов Cu(II) **3**, Mn(II) **4** и Co(II) **6**

Соединение	с, мкг/мл (<i>C. steinii</i>)	Зона задержки роста, мм		
		<i>P. italicum</i>	<i>St. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1	>500	0	0	0
3	250	0	0	0
4	>500	0	0	0
6	>500	0	0	0
Контроль	байкокс, 62.5	фундазол, 30	фуразолидон, 28	фуразолидон, 30

ные спектроскопии ЯМР показали, что гидразон в растворе ДМСО существует в двух таутомерных формах – хинолоновой и оксихинолиновой. Методами ИК, EXAFS спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что при взаимодействии полученного гидразона с перхлоратами Cu(II) и Zn(II) образуются комплексы состава 1:1 (металл–лиганд) с плоскоквадратным строением координационного полиэдра. В то время как при взаимодействии с перхлоратами Mn(II), Ni(II), Co(II) были получены несимметричные металлохелаты состава 1:2 (металл–лиганд) с псевдооктаэдрическим строением хелатного узла, в которых две молекулы лиганда находятся в разных таутомерных формах – хинолоновой и монодепротонированной оксихинолиновой. Исследования антибактериальных, фунгистатических и протистостатических свойств гидразона и комплексов Cu(II), Mn(II) и Co(II) показали, что предполагаемой активностью они не обладают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240C в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР получены на спектрометрах Varian Unity 300 и 600. ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000 см⁻¹. Электронные спектры сняты на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм.

Рентгеновские спектры поглощения комплексов меди(II) **3**, марганца(II) **4** и никеля(II) **5** в твердом состоянии регистрировали в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротрон-

ном центре (Москва) [31]. Энергия электронного пучка, использованного в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, – 2.5 ГэВ при токе 80–120 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристалльный Si(111) монохроматор. Обработку полученных спектров поглощения проводили стандартными процедурами выделения фона, нормирования на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения μ_0 , после чего проводили Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов *k* от 2.5 до 13.0 Å⁻¹ с весовой функцией k^3 . Пороговую энергию ионизации E_0 выбирали по величине максимума первой производной *K*-края и в дальнейшем варьировали при подгонке. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов металлов в соединениях определяли нелинейной подгонкой параметров (*N* – координационное число, *R* – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера) соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации модулей Фурье-трансформант (МФТ). Нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [32]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [33] и атомных координат соединений с близкой атомной структурой.

Функцию качества подгонки χ^2 , минимизацию которой проводили при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле (3).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{pts}}} \frac{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2}{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2}. \quad (3)$$

Здесь $\chi_{\text{data}}(R_i)$ и $\chi_{\text{th}}(R_i)$ EXAFS-функции в *R*-пространстве, N_{pts} – количество точек в подгоняемой области спектра.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалл сольвата комплекса **6** для РСА получен при медленном охлаждении раствора в метаноле.

Оранжевые призматические кристаллы (*M* 931.0 г/моль), моноклинные при 100(2) К, *a* 21.021(4), *b* 15.056(3), *c* 24.707(5) Å, β 110.78(3)°, *V* 7311(3) Å³, пространственная группа *P* 21/*c*, *Z* 8, $d_{\text{выч}}$ 1.378 г/см³, μ 0.961. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 85017 отражений изме-

ряли на дифрактометре Rayonix SX165 CCD (синхротронное излучение, λ 0.80246 Å, $\theta_{\max}$ 30.909°) для монокристаллического образца размером $0.15 \times 0.12 \times 0.12$ мм³. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили с помощью программы XDS [34], структура расшифрована прямым методом с помощью программы SHELXT [35] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 с помощью программы SHELXL [36]. Для работы с моделью структуры использовался графический редактор Olex2 1.2 [37, 38]. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника [$U_{iso}(H) = nU_{eq}(C)$, где $n = 1.5$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1.2$ для остальных атомов C]. Окончательные факторы расходимости R_1 0.0783 и wR_2 0.2060 для 13582 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.0880 и wR_2 0.2159 для всех 15978 независимых отражений, 985 уточняемых параметра, GOOF 1.034. Для анализа структуры использовалась программа PLATON [39]. Избранные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2154822).

Расчетные методы. Квантово-химический расчет оптимизированной структуры гидразона **1** проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [40] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризационными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G**. Использовалась программа Gaussian'09 [41]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Для оптимизированной структуры **1** были рассчитаны 50 синглет-синглетных электронных переходов в рамках метода TD-DFT B3LYP/6-31G(d,p) в водной среде. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [42] с использованием параметров для растворителя (H₂O), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию. Для подготовки данных, презентаци-

онной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [43].

Экспериментальное определение pK_a . Для потенциометрического определения pK_a 0.1 ммоль **1** растворяли в 22 мл воды, добавляли 3 мл 0.1 М. соляной кислоты и титровали раствором 0.1 М. NaOH. Все измерения проводились при постоянной ионной силе, при непрерывном перемешивании, осуществляемом магнитной мешалкой. Титрант вносился из микробюретки порциями по 0.1 мл.

Также было проведено потенциометрическое определение pK_a без добавления соляной кислоты. Для этого 0.1 ммоль соединения **1** растворяли в 25 мл воды и титровали раствором 0.1 М. NaOH при постоянной ионной силе и непрерывном перемешивании, осуществляемом магнитной мешалкой.

Для расчета констант ионизации использовали уравнение (4), полученное совместным решением уравнений электронейтральности и материального баланса [44]:

$$pK_a = pH + \log \frac{(1-a)C_R - [H^+] + [OH^-]}{aC_R + [H^+] + [OH^-]}. \quad (4)$$

где a – степень нейтрализации, C_R – молярная концентрация гидразона **1**.

Биологическая активность. Антибактериальную активность изучали на плотных питательных средах методом диффузии в агар. Использовали диски диаметром 6 мм, из фильтр-картона для определения чувствительности к противомикробным препаратам (НД-ПМП-1) производства Научно-исследовательского института эпидемиологии и микробиологии им. Пастера (Санкт-Петербург). Препаратами сравнения являлись байкокс, фундазол и фуразолидон. Методика в модификации Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института описана в работе [45–47]. Протистоцидную активность изучали на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят), коллекция лаборатории паразитологии Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского ветеринарного института. Протистоцидную активность изучали методом серийных разведений [45, 47]. Препаратом сравнения слу-

жил байкокс – 2.5%-ного раствор толтразурила, из которого готовили водные растворы с определенной концентрацией. Результаты исследования представлены в табл. 4.

Хлорид N,N,N-триметил-2-оксо-2-{2-[(2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-ил)метилен]гидразинил}этан-1-аммония (1). К горячей суспензии 0.51 г (0.003 моль) 2-оксо-3-формилхинолона [48] в 20 мл бутанола добавляли 0.50 г (0.003 моль) ацетогидразида триметиламмонийхлорида. Полученную смесь кипятили 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали горячим бутанолом и перекристаллизовывали из смеси этанол–вода (2:1). Выход 0.61 г (60.4%), светло-желтый мелкокристаллический порошок, т. пл. 270°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3404, 3292 (NH), 1696 (C=O), 1650 (C=O), 1564, 1500, 1425, 1408, 1302, 1230, 1157, 1127, 1101, 990, 926, 860, 832, 764, 724, 632, 567, 525, 464. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): форма **1a** (75%), 3.32 с (9H, CH₃), 4.80 с (2H, CH₂), 7.22 т (1H, H⁶, ³*J*_{NH} 7.8), 7.35 д (1H, H⁵, ³*J*_{NH} 7.8), 7.56 т (1H, H⁷, ³*J*_{NH} 7.8), 7.74 д (1H, H⁸, ³*J*_{NH} 7.8), 8.31 с (1H, H⁴), 8.44 с (1H, CH=N), 12.10 уш. с (2H, NH); форма **1b** (25%), 3.32 с (9H, CH₃), 4.80 с (2H, CH₂), 6.70 уш. с (1H, OH), 7.23 т (1H, H⁶, ³*J*_{NH} 7.8), 7.33 д (1H, H⁵, ³*J*_{NH} 7.8), 7.54 т (1H, H⁷, ³*J*_{NH} 7.8), 7.83 д (1H, H⁸, ³*J*_{NH} 7.8), 8.42 с (1H, H⁴), 8.51 с (1H, CH=N), 12.00 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 55.50; H 5.60; Cl 11.40; N 17.70. C₁₅H₁₉ClN₄O₂. Вычислено, %: C 55.81; H 5.93; Cl 10.98; N 17.36.

Синтез комплексов проводили по общей методике: к горячей суспензии 0.15 ммоль гидразона **1** в 5 мл метанола приливали раствор 0.15 ммоль перхлората соответствующего металла в 5 мл метанола. Полученный раствор нагревали в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме.

Комплекс цинка(II) (2). Выход 55%, желтый аморфный порошок, т. разл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3172 (NH), 1632 (C=O), 1540, 1414, 1277, 1185, 1090 (ClO₄), 973, 910, 788, 761, 626, 602, 567. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.23 с (9H, CH₃), 3.35 с (3H, OCH₃), 4.91 с (2H, CH₂), 7.38–7.47 м (2H, H_{Ar}), 7.65–7.81 м (2H, H_{Ar}), 8.55 с (1H, H_{Ar}), 8.68 с (1H, CH=N), 13.34 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 39.60; H 4.60; N 11.90; Zn 13.20. C₁₆H₂₁ClN₄O₇Zn. Вычислено, %: C 39.85; H 4.39; N 11.62; Zn 13.56.

Комплекс меди(II) (3). Выход 68%, светло-зеленый аморфный порошок, т. разл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3217 (NH), 1630 (C=O), 1543, 1409, 1354, 1296, 1190, 1099 (ClO₄), 994, 915, 787, 766, 624, 574. Найдено, %: C 39.80; H 4.60; Cu 13.00; N 11.90. C₁₆H₂₁ClCuN₄O₇. Вычислено, %: C 40.01; H 4.41; Cu 13.23; N 11.66.

Комплекс марганца(II) (4). Выход 55%, желтый аморфный порошок, т. разл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3398 (NH), 3204 (NH), 1629 (C=O), 1543, 1412, 1281, 1182, 1089 (ClO₄), 972, 910, 788, 759, 629, 600, 569. Найдено, %: C 39.40; H 4.30; N 12.50; Mn 5.80. C₃₀H₃₇Cl₃MnN₈O₁₆. Вычислено, %: C 38.87; H 4.02; N-12.09; Mn 5.93.

Комплекс никеля(II) (5). Выход 60%, светло-зеленый аморфный порошок, т. разл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3397 (NH), 3219 (NH), 1630 (C=O), 1592, 1537, 1420, 1354, 1270, 1236, 1105 (ClO₄), 1061 (ClO₄), 971, 909, 788, 760, 625, 602, 571. Найдено, %: C 39.00; H 4.40; N 11.80; Ni 6.80. C₃₀H₃₇Cl₃N₈NiO₁₆. Вычислено, %: C 38.71; H 4.01; N 12.04; Ni 6.31.

Комплекс кобальта(II) (6). Выход 73%, красный аморфный порошок, т. разл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3382 (NH), 3197 (NH), 1627 (C=O), 1596, 1537, 1416, 1271, 1236, 1101 (ClO₄), 1080 (ClO₄), 970, 911, 784, 754, 625, 601, 567. Найдено, %: C 38.90; H 4.50; N 12.10; Co 6.50. C₃₀H₃₇Cl₃CoN₈O₁₆. Вычислено, %: C 38.71; H 4.01; N 12.04; Co 6.33.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Бородкин Геннадий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5886-7825>

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

Зубавичус Ян Витаутасович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2266-8944>

Лазаренко Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3613-9763>

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90173, синтез соединений, К.Б. Гишко), Южного федерального университета (проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ, рентгеноспектральные исследования, В.Г. Власенко) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0852-2020-0031, ЯМР исследования, Г.С. Бородин).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rollas S., Küçükgüzel S.G. // *Molecules*. 2007. Vol. 12. N 8. P. 1910. doi 10.3390/12081910
2. Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O., Ammireddy V.R. // *E-J. Chem.* 2012. Vol. 9. N 3. P. 1288. doi 10.1155/2012/534617
3. Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. // *Хим.-фарм. ж.* 1992. Т. 26. № 5. С. 30; Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Alekseev V.V. // *Pharm. Chem. J.* 1992. Vol. 26. N 5. P. 395. doi 10.1007/BF00772901
4. Singh R.B. Jain P., Singh R.P. // *Talanta*. 1982. Vol. 29. N 2. P. 77. doi 10.1016/0039-9140(82)80024-6
5. El-Shafei A.A., Moussa M.N.H., El-Far A.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 70. N 2. P. 175. doi 10.1016/S0254-0584(00)00496-X
6. Carneiro Brum J.O., França T.C.C., LaPlante S.R., Figueroa Villar J.D. // *Mini Rev. Med. Chem.* 2020. Vol. 20. N 5. P. 342. doi 10.2174/138955751966619101412448
7. Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Ali M.R., Alam M.M. // *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2014. Vol. 6. N 2. P. 69. doi 10.4103/0975-7406.129170
8. Iliev I., Kontrec D., Detcheva R., Georgieva M., Balacheva A., Galić N., Pajpanova T. // *Biotech. Biotechnolog. Equip.* 2019. Vol. 33. N 1. P. 756. doi 10.1080/13102818.2019.1608302
9. Sharma P.C., Sharma D., Sharma A., Saini N., Goyal R., Ola M., Chawla R., Thakur V.K. // *Mater. Today Chem.* 2020. Vol. 18. P. 100349. doi 10.1016/j.mtchem.2020.100349
10. Hussain I., Ali A. // *J. Phytochem. Biochem.* 2017. Vol. 1. N 1. P. 1000104.
11. Wahbeh J., Milkowski S. // *SLAS Technol.* 2019. Vol. 24. N 2. P. 161. doi 10.1177/2472630318822713
12. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербakov 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 Y.P., Lukov V.V., Kogan V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. N 7. P. 643. doi 10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
13. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В., Кошечко Ю.В., Левченков С.И. // *Коорд. хим.* 2021. Т. 47. № 7. С. 391; Burlov A.S., Chal'tsev B.V., Koshchlenko Y.V., Vlasenko V.G., Levchenkov S.I. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. Vol. 47. N 7. P. 439. doi 10.1134/S1070328421070010
14. Shakdofa M.M.E., Shtaiwi M.H., Morsy N., Abdel-rassel T.M.A. // *M. G. Chem.* 2014. Vol. 13. N 3. P. 187. doi 10.3233/MGC-140133
15. 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
16. Hewawasam P., Fan W., Knipe J., Moon S.L., Boissard 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
17. 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
18. 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
19. Raja D.S., Ramachandran E., Bhuvanesh N.S.P., Natarajan K. // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. Vol. 64. P. 148. doi 10.1016/j.ejmech.2013.03.040
20. Raja D.S., Bhuvanesh N.S.P., Natarajan K. // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. N 15. P. 4365. doi 10.1039/C2DT12274J
21. Hegde G.S., Bhat S.S., Netalkar S.P., Hegde P.L., Kotian A., Butcher R.J., Revankar V.K. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 522. Art. 120352. doi 10.1016/j.ica.2021.120352
22. Thirunavukkarasu T., Puschmann H., Sparkes H.A., Natarajan K., Gnanasoundari V.G. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 32 N 3. P. e4111. doi 10.1002/aoc.4111
23. Elamathi C., Butcher R.J., Mohankumar A., Sundararaj P., Madankumar A., Kalaivani P., Prabhakaran R. // *Inorg.*

- Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 11. P. 3237. doi 10.1039/C9QI00992B
24. Ramachandran E., Gandin V., Bertani R., Sgarbossa P., Natarajan K., Bhuvanesh N.S.P., Venzo A., Zoleo A., Glisenti A., Dolmella A., Albinati A., Marzano C. // J. Inorg. Biochem. 2018. Vol. 182. P. 18. doi 10.1016/j.jinorgbio.2018.01.016
25. Elamathi C., Butcher R.J., Mohankumar A., Sundararaj P., Elango K.P., Kalaivani P., Prabhakaran R. // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. N 25. P. 8820. doi 10.1039/D1DT00648G
26. Girard A., Sandulesco G. // Helv. Chim. Acta. 1936. Vol. 19. N 1. P. 1095. doi 10.1002/hlca.193601901148
27. Vojinović-Ješić L.S., Novaković S.B., Leovac V.M., Češljević V.I. // J. Serbian Chem. Soc. 2012. Vol. 77. N 9. P. 1129. doi 10.2298/JSC120704083V
28. Milenković M., Pevec A., Turel I., Milenković M., Čobeljić B., Sladić D., Krstić N., Anđelković K. // J. Coord. Chem. 2015. Vol. 68. N 16. P. 2858. doi 10.1080/00958972.2015.1055260
29. Anđelković K., Milenković M.R., Pevec A., Turel I., Matić I.Z., Vujčić M., Sladić D., Radanović D., Bradan G., Belošević S., Čobeljić B. // J. Inorg. Biochem. 2017. Vol. 174. P. 137. doi 10.1016/j.jinorgbio.2017.06.011
30. Čobeljić B., Pevec A., Stepanović S., Spasojević V., Milenković M., Turel I., Swart M., Gruden-Pavlović M., Adaila K., Anđelković K. // Polyhedron. 2015. Vol. 89. P. 271. doi 10.1016/j.poly.2015.01.024
31. 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
32. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. Vol. 8. P. 96. doi 10.1107/S0909049500016290
33. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J. // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. N 4. P. 2995. doi 10.1103/PhysRevB.52.2995
34. Kabsch W. // Acta Crystallogr. (D). 2010. Vol. 66. N 2. P. 125. doi 10.1107/S0907444909047337
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
37. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 59. doi 10.1107/S2053273314022207
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
39. Spek A.L. // J. Appl. Cryst. 2003. Vol. 36. N 1. P. 7. doi 10.1107/S0021889802022112
40. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
41. 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.
42. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
43. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
44. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 272. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2014.02.023
45. 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
46. 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
47. Фетисов Л.Н., Зубенко А.А., Бодряков А.Н., Бодрякова М.А. // Международный паразитологический симпозиум «Современные проблемы общей и частной паразитологии» 2012. С. 70.
48. Bazine I., Cheraïet Z., Bensengueni R., Bensouici C., Boukhari A. // J. Heterocycl. Chem. 2020. Vol. 57. N 5. P. 2139. doi 10.1002/jhet.3933

Synthesis, Structure, and Properties of 2-Oxo-3-formylquinolone Acylhydrazone Containing a Trimethylammonium Fragment and also of Transition Metal Complexes Based on This Compound

L. D. Popov^{a,*}, Yu. P. Tupolova^a, V. G. Vlasenko^b, S. A. Borodkin^a, S. I. Levchenkov^{a,c},
V. E. Lebedev^a, O. I. Askalepova^a, G. S. Borodkin^d, A. A. Zubenko^e, K. B. Gishko^a,
Ya. V. Zubavichus^f, V. A. Lazarenko^g, and I. N. Shcherbakov^a

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

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

^c Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

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

^e North-Caucasian Zonal Research Veterinary Institute, Novocherkassk, 346406 Russia

^f G.K. Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Synchrotron Radiation Facility SKIF, Koltsovo, Novosibirsk oblast, 630559 Russia

^g National Research Center "Kurchatov Institute," Moscow, 123182 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

Received July 29, 2022; revised July 29, 2022; accepted September 1, 2022

The product of 3-formyl-2-quinolone condensation with trimethylammonium chloride acethydrazide, $(\text{H}_2\text{L}^+)\text{Cl}^-$ hydrazone, was synthesized. Complexes of Zn(II) and Cu(II), $[\text{M}(\text{HL})\text{OCH}_3]\text{ClO}_4$, with a distorted square-planar structure of coordination sites and asymmetric chelate complexes of Mn(II), Ni(II), and Co(II), $[\text{M}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})]\cdot(\text{ClO}_4)_3$, of pseudo-octahedral structure were obtained on its basis. The protistocidal, antibacterial, and fungistatic activities of the synthesized compounds were studied.

Keywords: hydrazones, metal complexes, X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction analysis, biological activity