

УДК 547.556.9

А.В. Зайдман, И.С. Павлова, Т.И. Маслакова,
И.Г. Первова, И.Н. Липунов
(A.V. Zaidman, I.S. Pavlova, T.I. Maslakova,
I.G. Pervova, I.N. Lipunov)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Ekaterinburg)

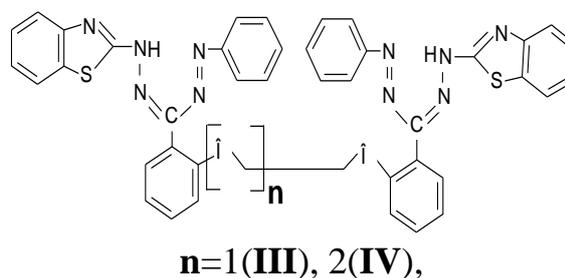
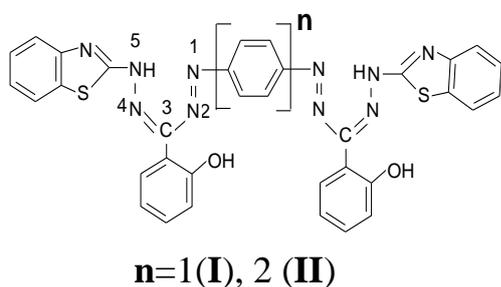
**НОВЫЕ ФОРМАЗАНОВЫЕ ЛИГАНДЫ: ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ
(NEW FORMAZAN LIGANDS: THE INVESTIGATION OF THEIR
STRUCTURE AND COMPLEXING ABILITY)**

Синтезированы новые полидентатные лиганды, исследован их состав и комплексообразующие свойства с ионами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

New polydentate ligands are synthesized. The formazans structure and their $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$ ion complexing ability are investigated.

Большой интерес учёных в последнее время прикован к получению на основе органических лигандов металлокомплексов, обладающих разнообразными свойствами и перспективными в ряде областей как прикладной, так и фундаментальной науки. Исследования направлены в основном на создание новых типов лигандов, пригодных для эффективного молекулярного дизайна координационных соединений.

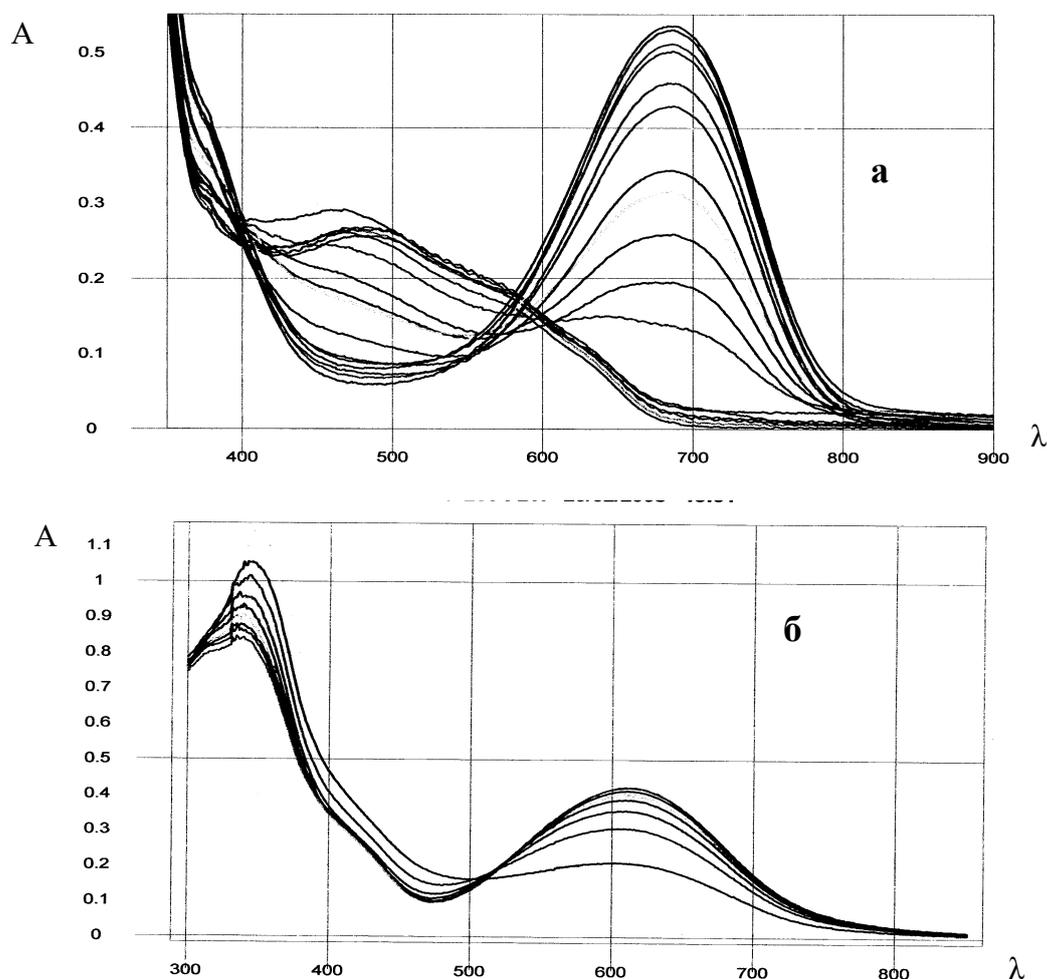
В работе синтезированы гетероциклические лиганды нового типа, которые содержат два формазановых фрагмента, сопряжённые по положению 1 (биформазаны **I**, **II**) через фенильный фрагмент и положению 3 (поданды **III**, **IV**) через оксиэтиленовые фрагменты формазановой цепи.



Все вещества (**I-IV**) охарактеризованы данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Для соединений **III** и **IV** с помощью варьирования методов химической ионизации и электроспрея удалось в масс-спектрах зарегистрировать пики молекулярных ионов, что подтверждает предполагаемый нами состав соединений.

С помощью спектрофотометрического титрования методом насыщения изучены комплексообразующие свойства данных соединений с ионами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} . Выявлено, что различные по своей природе растворители (ацетон, этанол) не вносят значительный вклад в процесс комплексообразования.

Показано, что формазаны, имеющие сопряжение через фенильный фрагмент (**I-II**), образуют комплексные соединения состава 1L:1M и 2L:1M, при этом контрастность реакции $\Delta\lambda=200-270$ нм (см. рисунок). В то же время поданды **III-IV**, имеющие в своей структуре оксиэтиленовые мостики, позволяют получить устойчивые глубокоокрашенные комплексные соединения состава L:M=1:3 и L:M=1:4, батохромный сдвиг составляет $\Delta\lambda=150-300$ нм (см. рисунок). Увеличение количества металла в соотношении L:M по сравнению с биформазанами свидетельствует об участии атомов кислорода подандового фрагмента в формировании комплексных соединений как дополнительных координирующих центров.



Электронные спектры спектрофотометрического титрования солью $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ бис(1-арил-3-гидроксифенил-5-(бензтиазол-2-ил))формазана (а)

и 1,5-бис(1'-фенил-3'-орто-оксофенил-5'-бензтиазолилформазил)-3-оксобутана (б); $C_f = 3.107 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $C_{соли} = 0.01$ моль·л⁻¹

Отличие в составе и строении полученных металлокомплексов окажет влияние на их каталитические свойства и устойчивость в различных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи_ц).

УДК 547.556.9+546.722

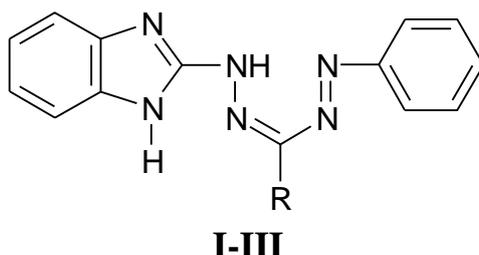
С.А. Мелкозёров, И.Н. Первова, И.Н. Липунов, Т.И. Маслакова
(S.A. Melkozyorov, I.G. Pervova, I.N. Lipunov, T.I. Maslakova)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Ekaterinburg)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ, ИМЕЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ
АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ
(INVESTIGATION OF COMPLEXING OF
HETARYLFORMAZANS WITH VARIOUS ACTIVE CENTERS)**

Исследовано влияние природы заместителей в составе формазановой группировки на природу комплексообразования с ионами Pb(II), Ni(II) и Cu(II).

The influence of substituting groups in formazans structure on Pb(II), Ni(II) and Cu(II) ion complexing are investigated.

В данной работе синтезированы новые бензимидазолилформазазы, отличающиеся составом активных центров комплексообразования и обладающие различным сродством к ионам металлов Pb(II), Ni(II) и Cu(II). Исследование комплексообразования новых лигандов с металлами проводили методом спектрофотометрического титрования, который позволяет наглядно продемонстрировать основные закономерности поведения изучаемых формазанов.





Картина спектрофотометрического титрования солью меди(II) для всех исследуемых лигандов характеризуется наличием двух изобестических точек, что указывает на формирование комплексных соединений двух составов: L:M = 2:1 и L:M = 1:1. Следует отметить, что при титровании II и III наблюдается более четкая картина перестройки от комплекса одного состава к другому, тогда как в случае с фурилзамещённым формазаном I переход менее выразительный и происходит при повышенных концентрациях ионов меди(II).

Взаимодействие формазанов с ацетатом никеля(II) приводит к образованию металлокомплексов только одного состава L:M = 2:1, что не противоречит ранее полученным данным о строении ВКС формазанатов никеля(II).

Процесс комплексообразования с ионами Pb²⁺ обнаружил значительные отличия в поведении исследуемых лигандов. Так, отмечается формирование металлокомплексов свинца только для формазанов II и III, причём для формазана II комплексообразование идёт при значительной концентрации ионов свинца(II). Введение фурил-заместителя в состав формазана I не способствовало повышению комплексообразования со свинцом, хотя известно сродство свинца к аналитическим реагентам с активной кислородной координацией.

Для формазана II было проведено изучение устойчивости его комплексных соединений с ионами никеля(II) и свинца (II) по отношению к УФ излучению. Последовательное облучение растворов формазанатов в хлороформе с экспозицией 3 мин показало постепенное уменьшение λ_{\max} комплексного соединения до полного его исчезновения с одновременным увеличением поглощения в области 300-350 нм, соответствующего поглощению гидразона (прекурсора соответствующего формазана), структура которого была подтверждена методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №07-03-1205, 08-03-13512.