

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.556.9

DOI: 10.26456/vtchem2024.2.9

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**И.Ю. Егорова, Н.В. Веролайн**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь*

Рассмотрены способы получения формазанатов меди и кобальта на основе фенилгидразона 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида. Представленные результаты ИК-спектроскопического исследования синтезированных соединений показывают, что образуются биядерные комплексы.

**Ключевые слова:** лиганды, азогидразоны, формазаны, формазанаты металлов

Лиганды на основе азогидразона широко применяются в органическом синтезе. Их используют как прекурсоры в органическом синтезе, как вещества, генерирующие заряды [1]. На их основе получают твердофазные реагенты, хилатные соли, используемые в качестве красителей текстильных волокон, химических и электрохимические сенсоры для мониторинга окружающей среды, тест-средства для экспресс-анализа, красители. Формазановые красители давно и прочно завоевали мировой рынок. Они проявляют высокую водо- и светостойкость, хорошие цветовые качества и применяются для крашения различных материалов.

Формазаны – азогидразоны муравьиной кислоты относятся к производными гидразина, которые содержат структурный фрагмент, где  $\pi$ -электроны кратной связи и  $p$ -электроны неподеленной пары атомов азота обуславливают донорные свойства и их способность образовывать различные производные: металлокомплексы, фотохромные формазаны и формазаны с фармакофорными группами, формазансодержащие полимеры, красители, антикоррозийные покрытия, синтетические волокна, пластификаторы и др. Проявление у формазанов металлохромных свойств послужило основанием для использования их в качестве аналитических реагентов, а также в качестве спектрофотометрических реагентов для определения металлокомплексов и красителей различного назначения. Разработаны многочисленные методы синтеза азогидразонов, освоено не только лабораторное, но и промышленное производство многих представителей арил- и гетарилформазанов. На сегодняшний день эти соединения являются достаточно доступными, что расширило границы их применения.

© Егорова И.Ю., Веролайн Н.В.,  
2024

Возможность введения в структуру формазанов дополнительных комплексообразующих групп позволяет получать соединения с заданными свойствами. Формазаны продолжают оставаться удобными моделями для изучения механизмов фото- и термохромных превращений в сложных органических системах, строения свободных и координированных таутомерных хелатирующих лигандных систем, проблемы стабилизации определенной формы лиганда за счет координации [2].

Как было уже отмечено, формазаны содержат азогидразонную группировку, которая обеспечивает комплексообразующие свойства, поэтому с ионами металлов эти азотсодержащие вещества дают окрашенные комплексные соединения, которые могут быть как нейтральными, так и анионными, и катионными.

Строение комплексов весьма различно. Они могут быть как шести-, пяти-, так и четырехчленными. Общие формулы этих комплексов представлены ниже на рис. 1.

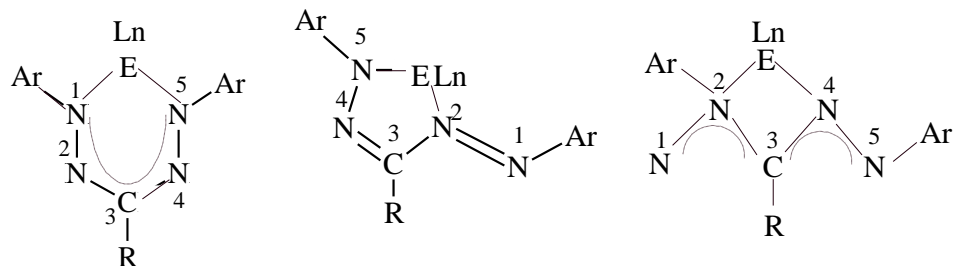


Рис. 1. Виды комплексных соединений формазанов.

Е – неорганический элемент,  $L_n$  – заряженный либо нейтральный лиганд [3].

Формазаны – бидентатные лиганды, тем не менее, их можно синтезировать и три-, и тетрадентатными, если ввести в орто-положение арильных заместителей при N(1) и N(5), например, карбоксильную или гидроксильную группы или же вместо арильного заместителя ввести  $\alpha$ -азагетероцикл [2].

Представленная работа посвящена получению 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазанатов меди (II) и кобальта (II).

Взаимодействием 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином получен фенилгидразон альдегида (рис. 2.).

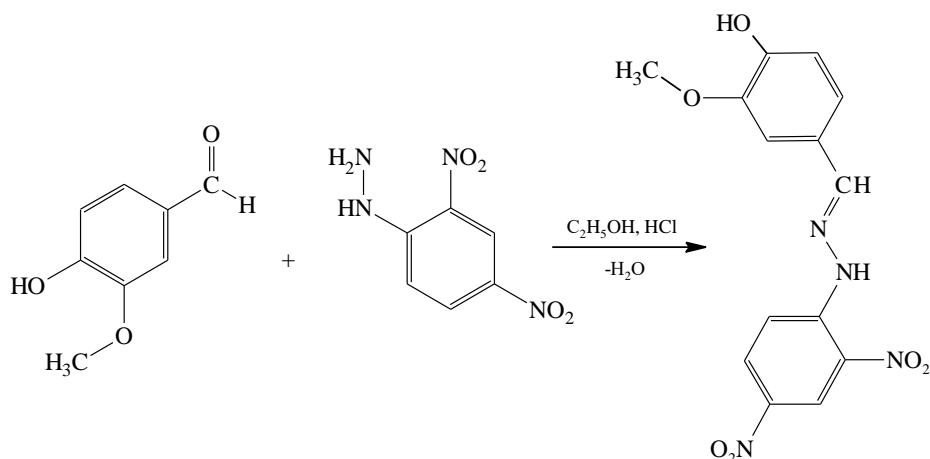


Рис. 2. Схема реакции получения фенилгидразона 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида.

Выход продукта реакции составил 76%. Строение вещества подтверждено данными ИК-спектроскопического анализа и температурой плавления (274°C), значение которой совпадает с литературными данными.

Реакцией азосочетания хлорида фенилдиазония с 2,4-динитрофенилгидразоном альдегида получен азотсодержащий лиганд – 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза. В качестве растворителя использовали метанол, температуру поддерживали в интервале 2-3°C, при pH = 9 и интенсивном перемешивании в течение 1,5 часов (рис. 3).

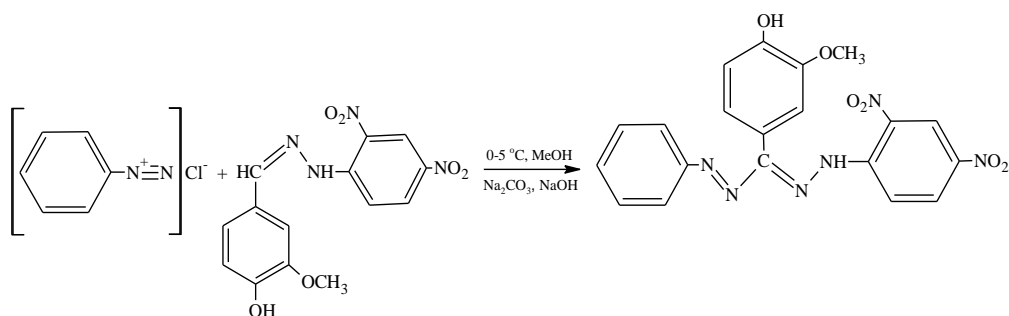


Рис. 3. Схема реакции получения 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза.

Выход составил 40%. Полученное вещество – мелкие кристаллы тёмно-фиолетового цвета. Определены растворимость и температура плавления полученного соединения, которая составила 115-117°C. Структуру подтверждали методом ИК-спектроскопического анализа.

В ИК-спектре формаза (рис. 4) сохраняются полосы поглощения N-H (3274 см<sup>-1</sup>) и O-H (3387 см<sup>-1</sup>), однако полоса колебаний ν(N-H) на единицу смещается в сторону меньших волновых чисел в силу

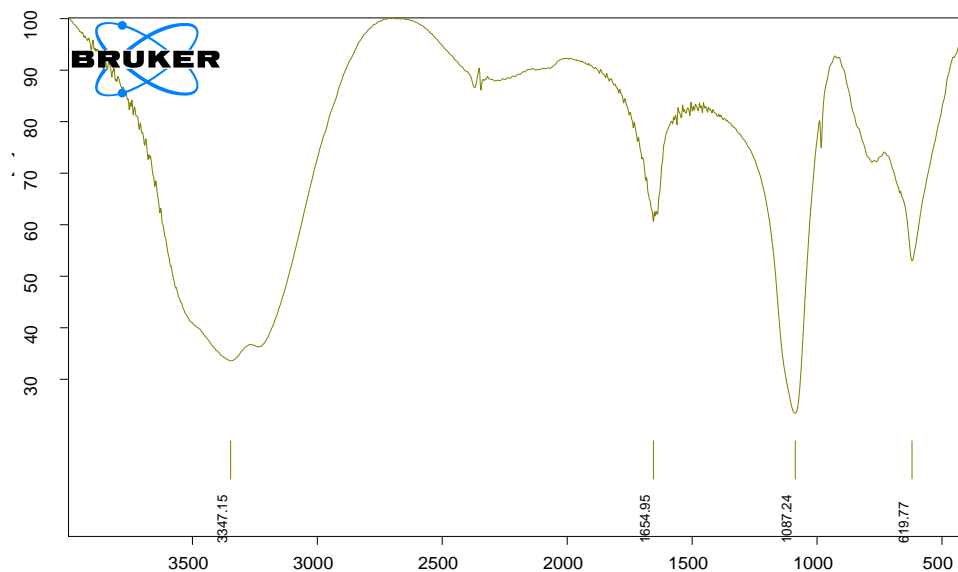


Рис. 4. ИК-спектр 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формаза

появления азогруппы в молекуле и увеличения цепи сопряжения в молекуле. Кроме того, сохраняются полосы колебаний C=N (1603 см<sup>-1</sup>), C<sub>ар</sub>-C<sub>ар</sub> (1620, 1499 см<sup>-1</sup>), C<sub>ар</sub>-H (3111 см<sup>-1</sup>), C<sub>ар</sub>-N (1332 см<sup>-1</sup>), но исчезает полоса колебаний C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H. В то же время появляется слабая полоса поглощения – N=N– (1412 см<sup>-1</sup>), отвечающая азогруппе. Согласно различным литературным данным [4,5,6] её следует искать в области 1400-1500 см<sup>-1</sup>.

На заключительном этапе синтеза взаимодействием водных растворов сульфата меди (II) и хлорида кобальта (II) и растворов формаза в ацетоне при нагревании, получены комплексные соединения 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазанатов с ионами меди (II) и кобальта (II) (рис. 5). В итоге образовались осадки, которые отфильтровывали, промыли водой, сушили и перекристаллизовывали из ацетона [7]. Выходы составили 83% для формазаната меди (II) и 70% для формазаната кобальта (II).

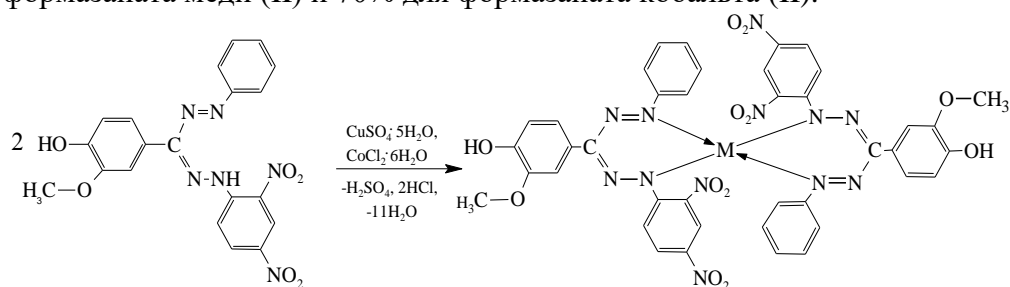


Рис. 5. Схема реакции получения 1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазанатов Cu(II) и Co(II), где M=Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>.

Температура плавления формааната меди составляет 200-201°C, а формааната кобальта – 205-206°C. Структура комплексных соединений исследована методом ИК-спектроскопии. Из анализа ИК-спектров металлокомплексов (рис. 6,7) видно, что полоса поглощения валентного колебания N-H отсутствует в виду того, что металл связывается с азотом

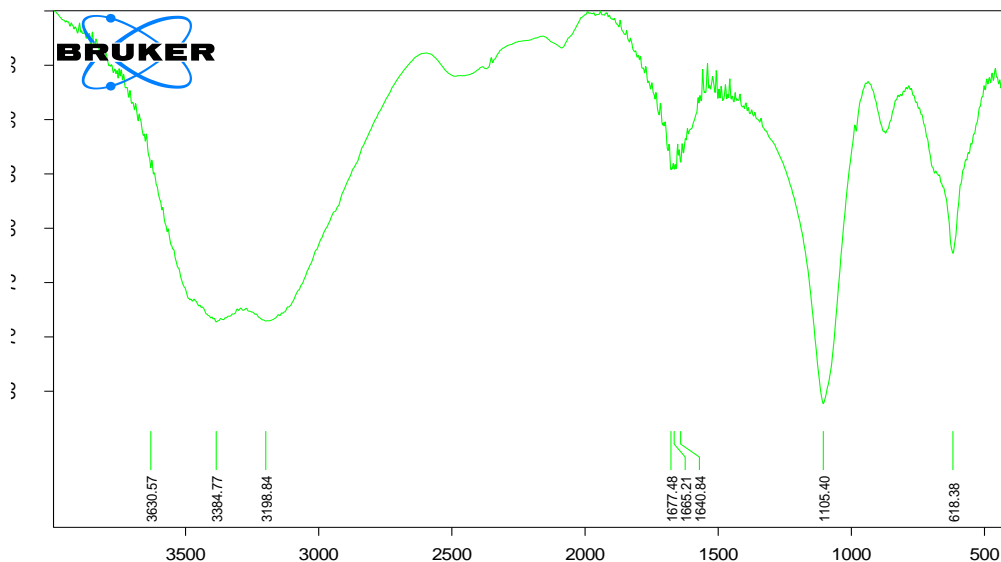


Рис. 6. ИК-спектр бис-1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формааната меди (II)

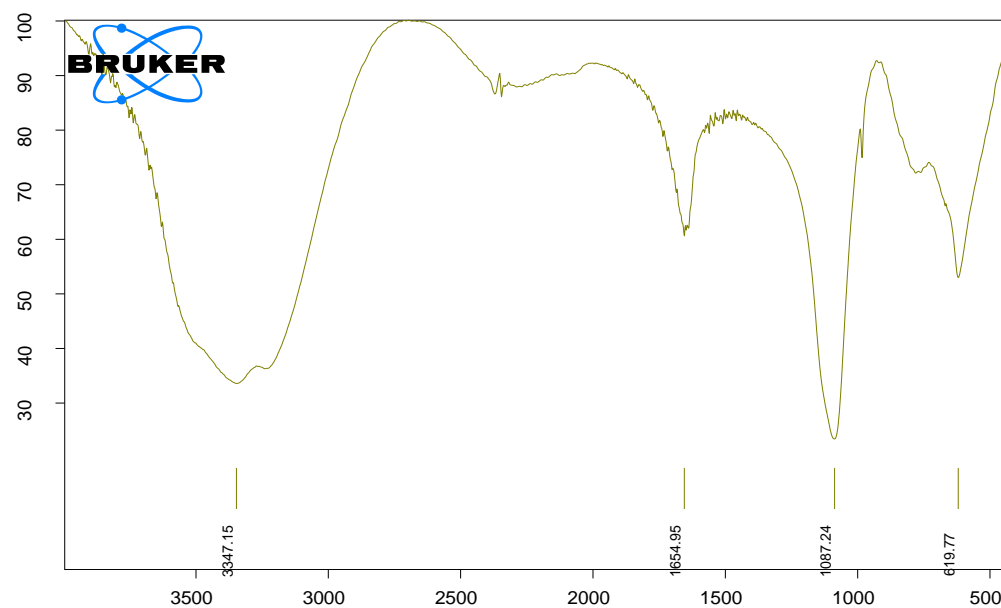


Рис. 7. ИК-спектр бис-1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формааната кобальта (II)

аминогруппы в ходе реакции. Однако в ИК-спектре формазаната кобальта (рис. 6) обнаруживается полоса поглощения валентного колебания О-Н в области 3200-3550 см<sup>-1</sup>, хотя при этом и отсутствуют деформационные колебания О-Н в области 1600-1630 см<sup>-1</sup>. Это указывает на возможное образование гидроксокомплекса [8]. Действительно формазанаты металлов могут существовать в виде биядерных комплексов, в которых присутствует мостиковая гидроксогруппа, связывающая два иона металла, как это показано на рис. 8.

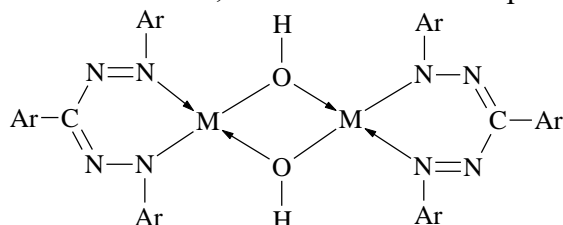


Рис. 8. Формула биядерного комплекса (M = Cu<sup>2+</sup> или Co<sup>2+</sup>).

Возможно, в нашем случае образовался именно биядерный комплекс, а не мооядерный. С другой стороны, наличие валентных колебаний О-Н может быть связано не с образованием биядерного комплекса, а с присутствием кристаллизационной воды в кристаллической решётке комплекса. Для комплекса меди в области 3200-3550 см<sup>-1</sup> (рис. 5) наблюдается широкая полоса с пиком в 3385 см<sup>-1</sup> – ν<sub>OH</sub>.

Полосы поглощения 1677 см<sup>-1</sup> в спектре формазаната меди (рис. 5) и 1655 см<sup>-1</sup> в спектре формазаната кобальта (рис. 6), вероятно, указывают на валентные колебания связи –C=N–. Фрагмент –C=N– присутствует в исходном формазане и, естественно, сохраняется в комплексах. Также в комплексах, как и в формазане, присутствует азогруппа. В ИК-спектрах формазанатов она наблюдается при 1105 см<sup>-1</sup> (для меди) и при 1087 см<sup>-1</sup> (для кобальта) [9]. Как видно, она сильно смещена относительно своего положения в ИК-спектре лиганда. Это связано с тем, что азогруппа связывается с ионами металлов.

В спектрах формазанатов металлов присутствуют полосы поглощения в области более 600 см<sup>-1</sup>: 618 см<sup>-1</sup> в спектре комплекса меди и 620 см<sup>-1</sup> в спектре комплекса кобальта. Вероятно, они относятся к валентным колебаниям связи М-Н (M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>), что свидетельствует об образовании связи металл-азот в комплексном соединении [8, 9].

Полученные формазанаты двухвалентных металлов обладают высокой таутомерной и конформационной подвижностью, что позволяет применять их как оптические фильтры, термочувствительные элементы, оптические и тест средства.

### Список литературы

1. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение / Г.Н. Липунова и др.; под ред. И.Н. Липуновой, Г.И. Сигейкина. – М.: Научный мир, 2009. – 296 с.
2. Сигейкин Г.И. Формазаны и их металлокомплексы / Г.И. Сигейкин, Г.Н. Липунова, И.Г. Первова // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, №10. – С. 980-997.
3. Gilroy J.B., Otten E. Formazanate coordination compounds: synthesis, reactivity, and applications. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49, 85-113.
4. Vamoniri A., Mirjalili B.B.F., Moshtael-Arani N. Nano  $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ : a green heterogeneous solid acid for synthesis of formazan dyes under solvent-free condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 393, 272-278.
5. Das P.J., Begum J. Microwave mediated solvent free synthesis of formazans catalyzed by simple ionic liquids derived from dialkylammonium salts. *RSC Advances*, 2015, 5, 44604-44609.
6. Tezcan H., Tokay N. Synthesis, spectroscopy, and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, 75, 54-60.
7. Координационные соединения никеля(II) и железа(II) с 1-(2(4)-хлорфенил)бензтиазолилформазанами / И.Г. Первова и др. // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, №3. – С. 214-220.
8. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, 2009, 416 p.
9. Gorbatenko Yu.A., Rezinikh Z.G. et al. Synthesis and spectroscopic features of iron (II) 1-aryl-5-benzothiazol-2-ylformazanates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, 81(12), 2127–2131.

#### Об авторах:

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета, «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Egorova.IY@tversu.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета, «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Verolaynen.N.V.@tversu.ru

## **NITROGEN-CONTAINING LIGANDS AND METAL COMPLEXES BASED ON THEM**

**I.Yu. Egorova, N.V. Verolainen**

*Tver State University, Tver*

The article discusses methods for obtaining copper and cobalt formazanates based on phenylhydrazone 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. The presented results of IR spectroscopic examination of synthesized compounds show that binuclear complexes are formed.

**Keywords:** *ligands, azohydrazones, formazanes, metal formazanates.*

Дата поступления в редакцию: 15.05.2024.

Дата принятия в печать: 29.05.2024.