



**Ву Тхи Нгок Ань**

**Синтез, строение и свойства комплексных соединений  
металлов с азосоединениями, содержащими  $\beta$ -  
дикарбонильные и пиразолоновые фрагменты**

02.00.01– неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва–2021**

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико–математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

**Научный руководитель:** **Ковальчукова Ольга Владимировна**, доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессор, профессор кафедры общей химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

**Официальные оппоненты:** **Савинкина Елена Владимировна**, доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессор, профессор кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Терехова Ирина Владимировна**, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент, заведующая лабораторией «Химия олигосахаридов и функциональных материалов на их основе» ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Защита диссертации состоится 25 мая 2021 года в 15.00 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 «Химические науки» при Российском университете дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно–научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо–Маклая, д. 6.

Автореферат разослан \_\_\_\_ апреля 2021 года.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, кандидат химических наук, доцент



Маркова Е. Б.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В последнее время промышленность предъявляет все более жесткие требования к цветовым и эксплуатационным характеристикам окрашенных материалов, экологическим параметрам как процесса крашения, так и готовой продукции. Используемые красители должны быть не только нетоксичными и безопасными для человека и окружающей среды, но также максимально выбираться из красильных ванн в процессе крашения, чтобы уменьшить их попадание в сточные воды. Важным условием в современном мире является требование многофункциональности: краситель кроме требуемых колористических характеристик должен иметь другие полезные свойства, например, обладать биологической и сорбционной активностью. Поэтому важной задачей остается поиск и исследование свойств новых, не использовавшихся ранее красителей широкой цветовой гаммы и полупродуктов для их синтеза.

Несмотря на то, что азокрасители на основе 1,3-дикарбонильных соединений и производных пиразолона-5 давно и успешно используются в текстильной промышленности, интерес к синтезу новых соединений на их основе по-прежнему существует. Он связан, с одной стороны, с требованиями к повышению прочностных характеристик красителей, таких как закрепляемость на ткани, устойчивость к внешним воздействиям, а с другой стороны, к внедрению в практику многофункциональных красителей, обладающих дополнительными свойствами, позволяющими расширить диапазон практического использования синтезированных материалов.

В связи с вышесказанным, синтез новых многофункциональных органических азосоединений и их металлокомплексов, обладающих свойствами окрашивать различные материалы, и всестороннее изучение их строения и свойств, является актуальной задачей синтетической химии.

**Степень разработанности темы.** Согласно анализу имеющейся литературы по проблеме исследования были сделаны заключения о том, что современные тенденции развития текстильной промышленности стимулируют создание новых полифункциональных нетоксичных красителей и пигментов. Поэтому азосоединения на основе пиразолона-5 и 2-(гетарил)арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений, которые являются потенциальными полифункциональными красителями, имеющими низкую цену, высокую эффективность (антибактериальные и противовирусные эффекты и т.д.) и способность к хемосорбции катионов металлов из растворов, представляют интерес в качестве полидентатных лигандов, образующих координационные соединения, с дополнительными свойствами (каталитическими, магнитными и др.). При этом введение дополнительных функциональных групп в состав органических лигандов требует исследований по их влиянию на возможные таутомерные превращения синтезированных соединений и типы координации с катионами металлов.

**Постановка задачи и цели исследования.** Анализ литературных данных показал, что в последние десятилетия наблюдается тенденция к модифицированию органических красителей за счет введения в их состав дополнительных групп, способных к комплексообразованию (функционализация красителя), повышающих способность к взаимодействию с окрашиваемым материалом, взаимодействию с катионами металлов, а также придающих красителям дополнительные свойства

(повышенную светостойкость, биологическую активность, способность к адсорбции катионов тяжелых металлов из водных растворов и др.).

В связи с этим **целью** настоящей работы явились синтез комплексных соединений потенциальных азокрасителей, содержащих  $\beta$ -дикетонные и пиразолоновые фрагменты, изучение их строения, физико-химических свойств и возможных областей использования.

Для достижения поставленной цели в рамках этой проблемы решались следующие **задачи**:

а) на основе модифицированных методик провести синтез и выделить индивидуальные комплексные соединения, изучить их строение и свойства с помощью современных физико-химических методов анализа;

б) изучить строение исходных органических лигандов в условиях реакции комплексообразования;

в) совокупностью экспериментальных и теоретических методов анализа установить электронные и геометрические характеристики нейтральных лигандов, их анионов и металлокомплексов;

г) исследовать возможность практического использования синтезированных соединений.

В работе были использованы химические и физико-химические методы исследования: элементный, потенциометрический, термогравиметрический, рентгеноструктурный методы анализа; ЭПР, ЯМР, ИК- и электронная спектроскопия; DFT расчеты.

**Научная новизна.** По модифицированным методикам выделено и идентифицировано 35 новых комплексных соединений кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка, кадмия, магния и свинца(II) с девятью азосоединениями, содержащими  $\beta$ -дикетонные и пиразолоновые фрагменты (два органических лиганда - производных азопиразолона-5 - синтезированы впервые), установлены их состав и строение. Определены молекулярные и кристаллические структуры четырех органических молекул и четырех металлокомплексов. Определены таутомерные и ионные формы существования органических лигандов в условиях комплексообразования. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены состав и константы образования комплексных соединений. На основании совокупности экспериментальных (рентгеноструктурный анализ, ЭПР, ЯМР, ИК, электронная спектроскопия) и теоретических (квантово-химическое моделирование) методов анализа предложено строение комплексных соединений. Изучены колористические свойства выделенных органических молекул и их металлокомплексов. Определены фунгицидная активность и способность органических молекул к сорбции катионов тяжелых металлов из водных растворов.

**Научное и практическое значение.** Полученные теоретические и экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы вносят вклад в координационную химию *3d*-металлов и металлокомплексов с азосоединениями, содержащими  $\beta$ -дикетонные и пиразолоновые фрагменты. Результаты работы (структурные, спектроскопические и электронные характеристики) войдут в соответствующие справочники, обзоры и монографии. Полученные результаты по фунгицидной и сорбционной активности соединений могут быть использованы для синтеза новых красителей, обладающих улучшенными характеристиками.

**Методология и методы исследования.** Методология работы была ориентирована на достижение поставленных целей исследования и решение необходимых задач. В ходе эксперимента были определены условия синтеза координационных соединений. Выделенные продукты были изучены совокупностью экспериментальных и расчетных методов исследования (РСА, ИК, ЭСП, ЯМР, ЭПР, потенциометрия, DFT расчеты). На последнем этапе исследований были проведены эксперименты с целью предложить возможные области практического использования полученных соединений.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Синтез не описанных ранее координационных соединений металлов с азопроизводными пиразолона-5 и 1,3-дикарбонильных соединений.
2. Ионные и таутомерные формы органических лигандов, кристаллические и молекулярные структуры некоторых лигандов и металлокомплексов.
3. Пространственное и электронное строение устойчивых форм лигандов и комплексных соединений на их основе.
4. Возможность использования полученных соединений в качестве фунгицидных препаратов, красителей и хемосорбентов катионов тяжелых металлов из разбавленных растворов.

**Степень достоверности результатов.** Степень достоверности результатов определяется использованием независимых методов исследования и аттестованных измерительных приборов, применением методов математической статистики для обработки полученных результатов, воспроизводимости эксперимента и непротиворечивости выводов существующим научным представлениям.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на II Всероссийской заочной научно-практической конференции «Современные информационные технологии в образовании и научных исследованиях: ИНФОТЕХ – 2018» (Уфа, 2018), X Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых БашГУ (Уфа, 2018 г), IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по теоретической и прикладной химии (IUPAC) (Санкт-Петербург, 2019 г.), III международной научно-практической конференции «Наука и просвещение», (Пенза, 2020 г), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2020 г), II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань, 2020 г.), XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Краснодар, 2020 г.), X конференций молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020 г.)

По теме диссертации имеется 15 опубликованных работ, из них 5 в научных журналах, индексируемых в международных базах данных и в изданиях из Перечня, рекомендованного Ученым советом РУДН.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 150 наименований. Она изложена на 165 страницах и включает 88 рисунков и 27 таблиц.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

## 1. Литературный обзор

Глава 1 диссертации содержит анализ литературных данных по комплексным соединениям металлов с 2-арил(гетарил)гидразоно-1,3-дикарбонильными соединениями и азосоединениями на основе пиразолона-5, а также обзор современных методов исследования комплексных соединений. На основании анализа имеющейся литературы по проблеме исследования были сделаны заключения об актуальности дальнейших исследований в выбранной области.

## 2. Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза комплексных соединений были соли переходных и непереходных металлов:  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , а также органические азосоединения, формулы которых приведены на рис. 1. Соединения  $\text{HL}^1 - \text{HL}^6$  и  $\text{HL}^9$  были любезно предоставлены сотрудниками кафедры органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина, соединения  $\text{H}_3\text{L}^7$  и  $\text{H}_3\text{L}^8$  синтезированы и изучены в процессе выполнения настоящего исследования.

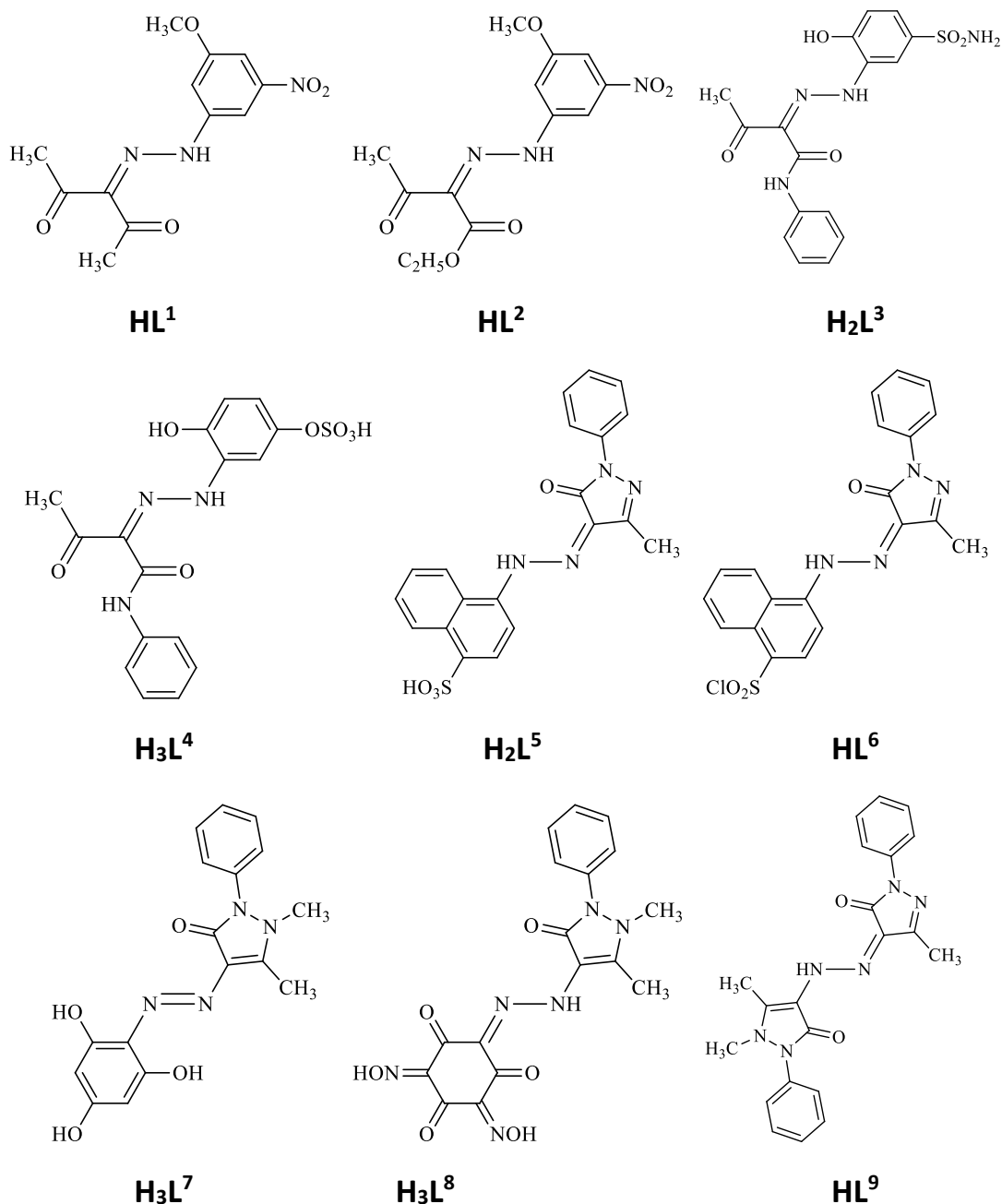
Комплексные соединения переходных металлов с  $\text{H}_2\text{L}^3 - \text{H}_3\text{L}^8$  были выделены из горячих этанольных растворов путем смешивания насыщенных растворов, содержащих хлорид или нитрат соответствующего металла и растворов лигандов при соотношении  $\text{M} : \text{L} = 5 : 1$ . Избыток неорганических солей удаляли промыванием водой до отрицательной реакции с  $\text{AgNO}_3$ . Комплексные соединения металлов с  $\text{HL}^1$  и  $\text{HL}^2$  выделяли из слабощелочных этанольных растворов в интервале рН 8–9.

Всего в процессе работы выделено 35 комплексных соединений, которым на основании элементного анализа приписаны следующие формулы:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  (I),  $\text{Ni}(\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{Cd}(\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  (IV),  $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$  (V),  $\text{Cu}(\text{HL}^3)_2$  (VI),  $\text{Mg}(\text{L}^3) \text{H}_2\text{O}$  (VII),  $\text{Co}(\text{HL}^3)_2$  (VIII),  $\text{Ni}(\text{L}^3) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (IX),  $\text{Zn}(\text{HL}^3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (X),  $\text{Cd}(\text{L}^3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XI),  $\text{Cu}(\text{HL}^4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (XII),  $\text{Ni}(\text{HL}^4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XIII),  $\text{Co}(\text{HL}^4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XIV),  $\text{Cd}(\text{HL}^4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XV),  $\text{Ni}(\text{L}^5)$  (XVI),  $\text{Cu}(\text{L}^5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XVII),  $\text{Co}(\text{L}^5) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XVIII),  $\text{Zn}(\text{L}^5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XIX),  $\text{Ni}(\text{L}^6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XX),  $\text{Cu}(\text{L}^6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XXI),  $\text{Co}(\text{L}^6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (XXII),  $\text{Cd}(\text{L}^6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXIII),  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^7)\text{Cl}$  (XXIV),  $\text{Zn}(\text{H}_3\text{L}^7)\text{Cl}_2$  (XXV),  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^7)\text{Cl}$  (XXVI),  $\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_3\text{L}^7)_2$  (XXVII),  $\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^7)\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (XXVIII),  $\text{Zn}(\text{HL}^8) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (XXIX),  $\text{Cd}(\text{HL}^8) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (XXX),  $\text{Cu}(\text{HL}^8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXXI),  $\text{Ni}(\text{HL}^8) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (XXXII),  $\text{CoHL}^8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXXIII), сокристаллизат  $\text{Pb}_2(\text{L}^9)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (XXXIV) и  $\text{Pb}(\text{L}^9)\text{NO}_3$  (XXXV).

В экспериментальной части диссертации приведено также описание методов исследования выделенных соединений (рентгеноструктурный анализ<sup>1</sup>, спектрофотометрический анализ, потенциометрический анализ, квантово-химическое моделирование), условий регистрации электронных, ИК, ЯМР, ЭПР спектров и методик изучения их свойств (фунгицидной<sup>2</sup> и сорбционной активности, методики крашения).

<sup>1</sup> Рентгеноструктурные исследования проводились в ИПХФ РАН (г. Черноголовка) к.х.н. Утенышевым А.Н.

<sup>2</sup> Фунгицидная активность изучалась в ТГПУ (г. Тула) под руководством д.х.н. проф. Атрощенко Ю.М.



*Рис. 1. Объекты исследования.*

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Комплексные соединения металлов с арилгидразоно-1,3-дикарбонильными соединениями.

Производные арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений представляют независимый интерес не только благодаря синтетическому потенциалу, но также как соединения, используемые в аналитической химии и проявляющие биологические свойства, которые могут усиливаться в процессе комплексообразования или при введении в состав молекулы других биологически активных фрагментов, например, сульфаниламидной и сульфоновой групп.

Для синтеза комплексных соединений использовали арилгидразоны двух типов. HL<sup>1</sup> и HL<sup>2</sup> можно охарактеризовать как «нефункционализированные», то есть не содержащие заместителей в α-положении к гидразонному фрагменту. Комплексные

соединения этих лигандов в нейтральных средах не выделялись, вероятно, в связи с их низкими кислотными свойствами. Осаждение металлокомплексов проводили в щелочной среде при постепенном добавлении NaOH до pH ~10. Согласно элементному анализу, HL<sup>1</sup> и HL<sup>2</sup> входят в состав комплексных соединений в качестве моноанионов. Лиганды H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> и H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> можно рассматривать как «функционализированные» арилгидразоны, которые содержат фенольную гидроксильную группу в орто-положении к гидразонному фрагменту и сульфаниламидную (H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>) или сульфоновую (H<sub>3</sub>L<sup>4</sup>) группы в μ-положении. Так как кислотность фенольного фрагмента значительно превышает кислотность гидразонного фрагмента, выделение комплексных соединений наблюдается в нейтральных средах.

Определение молекулярной и кристаллической структуры HL<sup>1</sup> и H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (рис. 2) показывает, что они существуют в виде Z-гидразо-таутомеров, что не противоречит существующим в литературе представлениям.

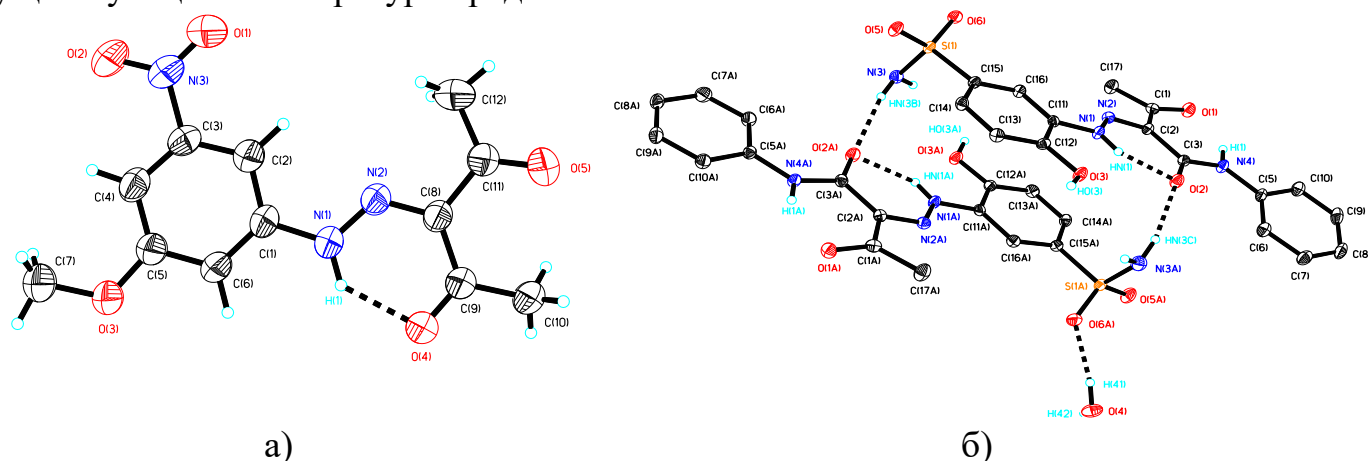


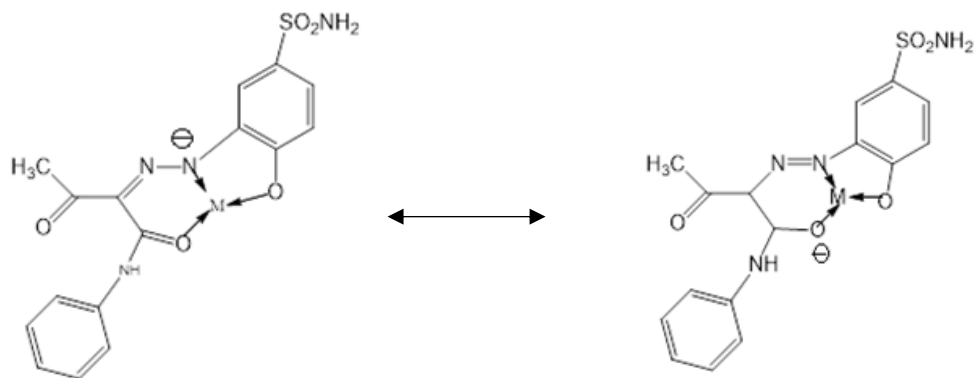
Рис. 2. Молекулярная структура HL<sup>1</sup> (а) и молекулярного димера 2H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> · H<sub>2</sub>O

В состав комплексных соединений лиганд H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> входит в дважды депротонированной форме. В координационную сферу комплексного соединения Mg(L<sup>3</sup>)H<sub>2</sub>O (рис. 3а) входят атом кислорода одной из двух карбонильных групп органического лиганда (O2), атом кислорода ионизированной гидроксильной группы в α-положении к гидразонному фрагменту (O3), атом кислорода координированной молекулы воды (O4) и два атома кислорода сульфаниламидной группы соседней молекулы (O5A и O6A). Шестая координационная связь магния представляет собой длинный контакт Mg-N(1) с атомом азота депротонированного гидразонного фрагмента лиганда (3.543(3) Å). Координированные молекулы воды комплекса участвуют в образовании водородной связи с атомом кислорода O3 депротонированной гидроксильной группы, образуя centrosymmetric fragments с расстоянием Mg...Mg, равным 4.621 Å (рис. 3б).

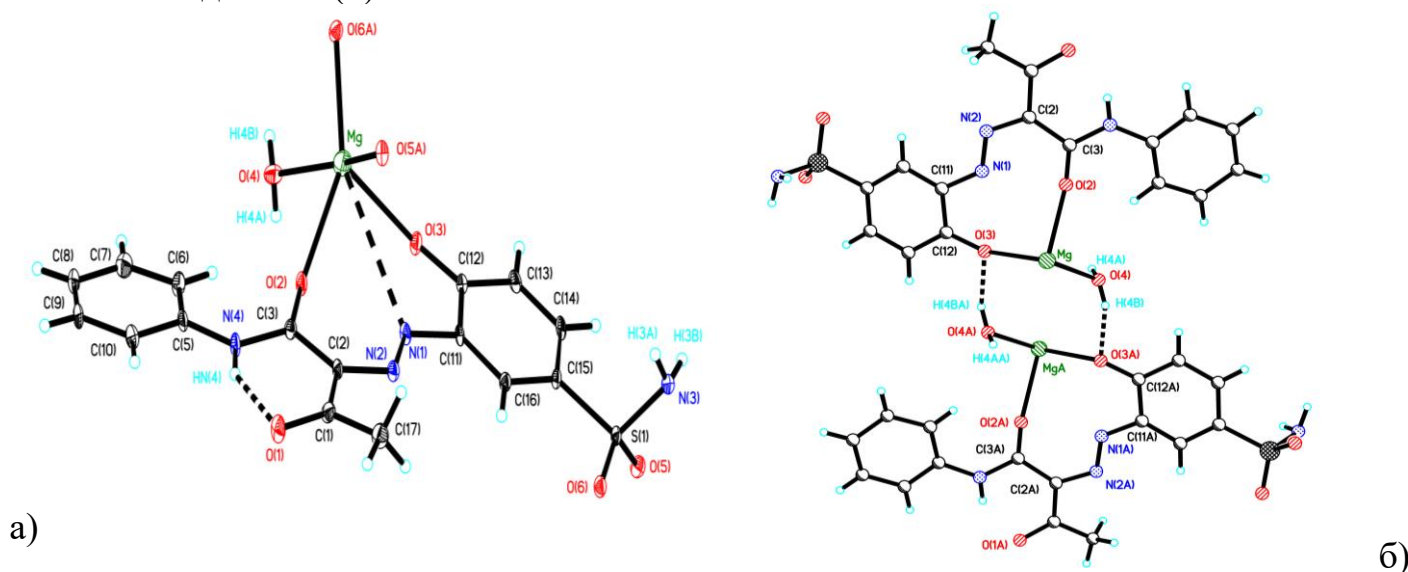
В кристалле комплексное соединение представляет собой 2D-координационный полимер (Mg(L<sup>3</sup>)H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, образующий параллельные слои.

Расшифровка кристаллической структуры [Ni(L<sup>3</sup>)·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH указывает на то, что в отличие от комплекса с магнием он существует в форме мономера (рис. 4). Так же, как в случае магниевого комплекса, координация H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> катионом никеля(II) приводит к увеличению вклада резонансной структуры аниона азо-таутомера по сравнению с некоординированным H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>:





Это связано с большим укорочением связи N1-N2 до 1.285(2) Å и удлинением связи N2-C2 до 1.368(3) Å.



**Рис. 3.** Координационное окружение атома Mg(II) (а) и формирование центросимметричного димера в структуре  $Mg(L^3)H_2O$  (б).

ИК спектры поглощения некоординированных  $HL^1$  и  $HL^2$  (нефункционализированные арилгидразоны) характеризуются наличием сильных узких полос поглощения при 1710/1640 и 1730/1640  $cm^{-1}$  для  $HL^1$  и  $HL^2$  соответственно, которую на основании литературных данных можно отнести к валентным колебаниям C=O групп. Более высокочастотное поглощение относится к «свободной» карбонильной группе, не связанной внутримолекулярной NH...O=C водородной связью. Полосы при 1640  $cm^{-1}$  характеризуют карбонильную группу, образующую внутримолекулярную водородную связь.

В процессе комплексообразования протон гидразонного фрагмента молекул диссоциирует, и водородная связь меняется на более прочную координационную связь с катионами металлов. В результате наблюдается низкочастотное смещение этой полосы до 1625–1610  $cm^{-1}$ . В случае  $H_2L^3$  и  $H_3L^4$ , функционализированных введением в молекулы гидроксильных и сульфаниламидных/сульфоновых групп, обе карбонильные группы участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей.

В ИК спектрах поглощения этих соединений частоты валентных колебаний карбонильных групп находятся в областях 1690/1655 ( $H_2L^3$ ) и 1680/1655 ( $H_3L^4$ )  $cm^{-1}$ .

В процессе комплексообразования низкочастотные компоненты смещаются в область 1630–1551  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на их участие в координации катионами металлов.

$^1\text{H}$  ЯМР спектры  $\text{HL}^1\text{--H}_3\text{L}^4$  характеризуются интенсивными сигналами высокой мультиплетности в областях 2.1–3.4 и 6.6–8.5 м.д., которые относятся к протонам метильных групп и бензольных колец. Малоинтенсивные синглеты при 14.32–14.38 м.д. соответствуют сигналам протона NH-группы гидразонного фрагмента молекул.

Дополнительно в спектрах  $\text{H}_2\text{L}^3$  и  $\text{H}_3\text{L}^4$  присутствуют сигналы протонов NH (имин) и OH (гидроксил) в областях 11.253/11.357 и 10.488/11.319 м.д., соответственно. В случае комплексных соединений  $\text{HL}^1$  и  $\text{HL}^2$ , выделенных из щелочных этанольных растворов, протон гидразонной группы ионизирован и сигналы в области 14.32–14.38 м.д. не наблюдаются. В то же время в случае комплексных соединений  $\text{H}_2\text{L}^3$  и  $\text{H}_3\text{L}^4$ , выделенных из нейтральных этанольных растворов, сигналы в области 13.16–14.02 м.д. сохраняются, а сигналы протонов гидроксильных групп при 10.488 и 11.319 м.д. исчезают. В совокупности с низкочастотным сдвигом полос валентных колебаний одной из карбонильных групп  $\text{HL}^1\text{--H}_3\text{L}^4$  можно предположить образование металлохелатных циклов в процессе координации, что согласуется с данными РСА.

В спектрах ЭПР<sup>3</sup> комплексов меди с лигандами  $\text{HL}^1\text{--H}_3\text{L}^4$  присутствуют сигналы, что указывает на степень окисления +2, не противоречащую брутто-формулам соединений, полученным на основе элементного анализа. Более детально полученные спектры были описаны спиновым Гамильтонианом, содержащим Зеемановские взаимодействия  $\{g\}\beta SH$  для  $S = 1/2$  и сверхтонкие взаимодействия неспаренного электрона катиона двухвалентной меди с ядром  $\{A\}SI(I=3/2)$ . Сверхтонкая структура спектра ЭПР регистрировалась в замороженных растворах образцов для отнесения сигналов к  $g_z$ .

Характер спектров ЭПР для комплексных соединений  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$  и  $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$  позволяет предположить плоскую квадратную координацию центрального иона. Соединения  $\text{Cu}(\text{HL}^3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{HL}^4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеют близкий характер ЭПР спектров. Спектры поликристаллических образцов (рис. 5а) имеют триаксиальную анизотропию  $g$ -тензора. Форма сигналов указывает, что  $g_z < g_x, g_y$  и может означать, что основным состоянием является  $d_{z^2}$  (координационный полиэдр – сжатый октаэдр). При растворении в ДМСО характер спектров меняется, на что указывает изменение анизотропии  $g$ -тензора (рис. 5б). Такое изменение более характерно для основных состояний  $d_{x^2-y^2}$  или  $d_{xy}$

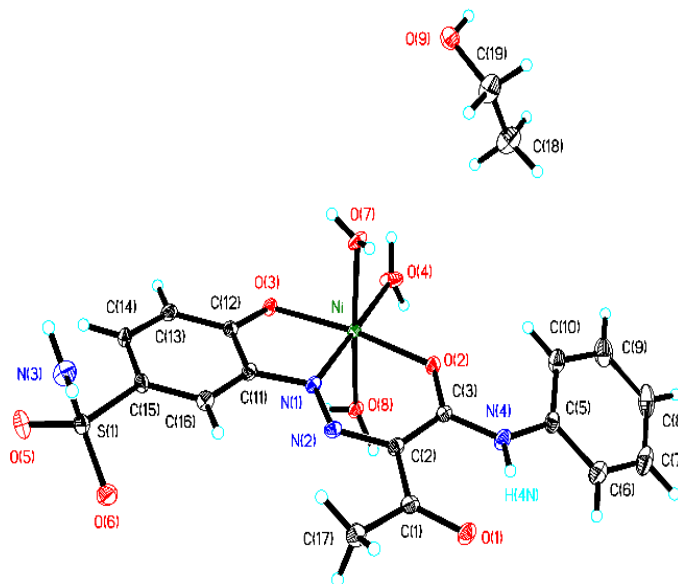
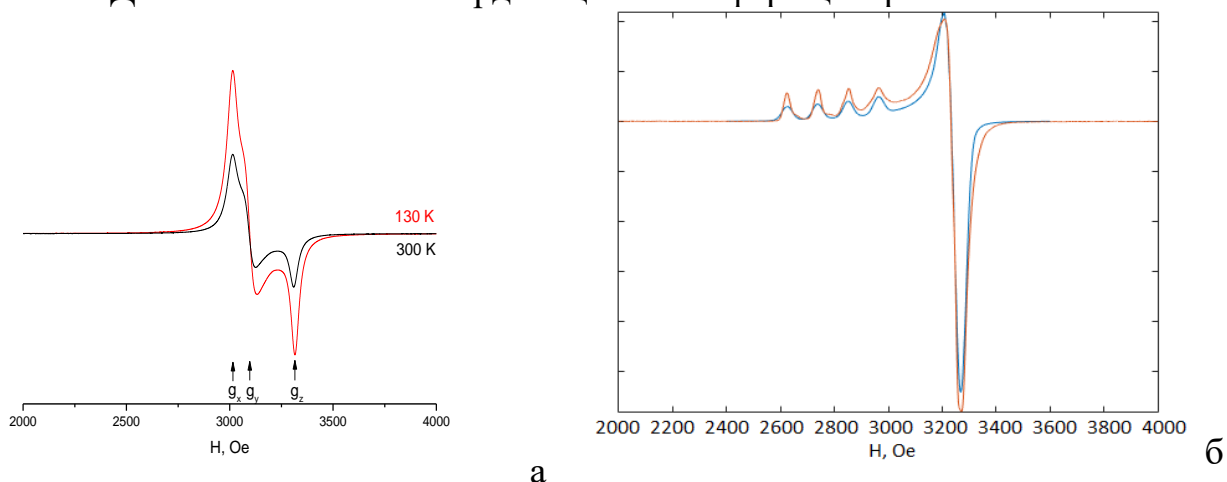


Рис 4. Молекулярная структура  $[\text{Ni}(\text{L}^3)\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

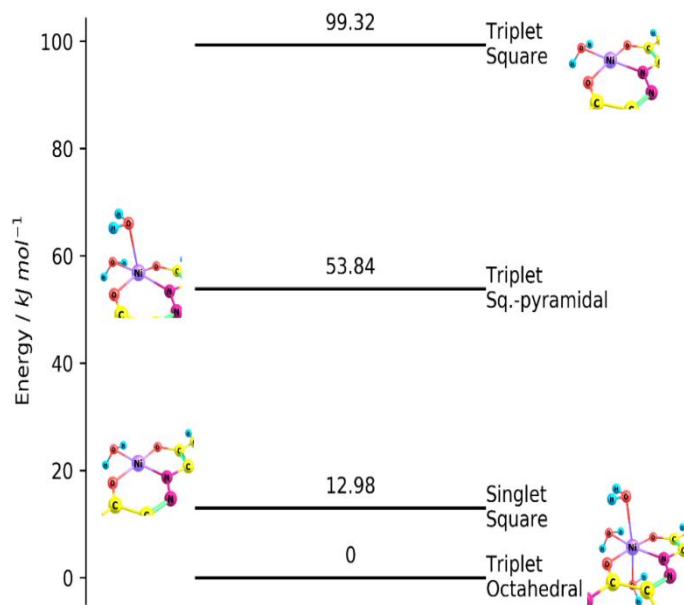
<sup>3</sup> Спектры ЭПР записывались и расшифровывались в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского д.ф.-м.н. Воронковой В.К. и к.ф.-м.н. Базан Л.В.

(удлиненный октаэдр, сжатый тетраэдр или квадратная пирамида). Вероятно, в присутствии ДМСО изменяется координационная сфера центрального иона.



**Рис. 5.** ЭПР спектр  $\text{Cu}(\text{HL}^3)_2$ : а – поликристаллический образец при 130 (красная линия;  $\nu=9.4722$  Гц ) и 300 К (черная линия,  $\nu=9.4708$  Гц); спектры описаны модельными спектрами для  $S=1/2$ ,  $g \{2.245, 2.186, 2.043\}$ , б – растворы в ДМСО при 130 К, 9.472194 Гц (красная линия) и модельный спектр для  $S=1/2$ ,  $g \{2.085, 2.085, 2.42\}$ ,  $A \{0.001, 0.001, 0.0125\} \text{см}^{-1}$ .

В процессе записи ЭПР спектров комплексных соединений никеля с лигандами  $\text{HL}^1\text{-H}_3\text{L}^4$  не было получено сигналов. Можно предположить, что в комплексах никеля(II) с производными 2-арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений реализуется низкоспиновая конфигурация центрального иона. Известно, однако, что сигналы в ЭПР спектрах высокоспиновых соединений никеля(II) не всегда наблюдаются из-за высокой магнитуды расщепления в нулевом магнитном поле. Таким образом, на основании только спектроскопии ЭПР нельзя однозначно судить о спиновом состоянии никеля(II). Для определения наиболее устойчивой конфигурации катиона Ni(II) было проведено квантово-химическое моделирование структур различной мультиплетности центрального атома при различном окружении<sup>4</sup>.



**Рис. 6.** Относительные энергии комплексов Ni(II) с  $\text{H}_2\text{L}^3$  в различных окружениях и мультиплетных состояниях ( DFT расчеты)

Было показано, что в процессе оптимизации высокоспиновый октаэдрический комплекс  $\text{Ni}(\text{L}^3)(\text{H}_2\text{O})_3$  оказался наиболее устойчивым, в то время как низкоспиновый октаэдрический комплекс в процессе оптимизации теряет две молекулы воды и превращается в плоский квадратный комплекс  $\text{Ni}(\text{L}^3)(\text{H}_2\text{O})$ . Относительные энергии возможных координационных полиэдров и мультиплетных состояний комплексов

<sup>4</sup> Квантово-химические расчеты проводились соискателем под руководством сотрудников кафедры общей химии РУДН к.х.н. доц. Рябова М.А. и к.х.н. Страшнова П.В.

никеля с  $H_2L^3$ , рассчитанные по методу Орка, представлены на рис. 6. Для соблюдения материального баланса в расчет при необходимости добавляли необходимое число независимых молекул воды.

Постепенное добавление растворов солей металлов к растворам  $HL^1$  и  $HL^2$  не приводит к существенному изменению положения длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах, наблюдается только уменьшение их интенсивности. При добавлении растворов солей металлов к растворам  $H_2L^3$  и  $H_3L^4$  наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 23–43 нм. Во всех случаях в спектрах наблюдаются изобестические точки, указывающие на наличие равновесных процессов комплексообразования. На основании результатов спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения, определены составы комплексов в этанольных растворах ( $ML$  и  $ML_2$ , что коррелирует с составом комплексов, выделяемых в твердую фазу) и рассчитаны константы их образования, которые лежат в пределах 4.15–6.80 для нефункционализированных  $HL^1$  и  $HL^2$  и 6.76 – 12.74 для  $H_2L^3$  и  $H_3L^4$ . Среди комплексов  $3d$ -металлов стабильность изменяется в ряду  $Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ , что соответствует ряду Ирвинга-Уильямса.

### 3.2. Комплексные соединения металлов с азосоединениями на основе пиразолона-5.

Интерес к соединениям подобного типа определяется не только тем, что азопиразолоновые красители – это давно и широко используемый класс органических синтетических красителей, но и способностью азопиразолоновых красителей к образованию прочных хелатных комплексов с катионами металлов. Введение в состав молекул дополнительных фрагментов, содержащих неподеленные пары электронов ( $SO_3H$ ,  $SO_2Cl$ ,  $OH$ ,  $NOH$ ,  $CO$ ), приводит к расширению набора возможных типов координации органических молекул и к появлению дополнительных свойств соединений (усиление биологической активности, колористических и прочностных характеристик и др.). Лиганды  $H_2L^5$ ,  $HL^6$  и  $HL^9$  синтезированы и любезно предоставлены сотрудниками кафедры органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина. Лиганды  $H_3L^7$  и  $H_3L^8$  синтезированы в процессе настоящей работы.

В процессе перекристаллизации органические молекулы  $NaHL^5 \cdot H_2O$  и  $HL^6$  были выделены в виде монокристаллов и их структуры расшифрованы с использованием метода РСА (рис. 7).

Показано, что  $HL^6$  представляет собой нейтральный сульфохлорид, а молекула  $H_2L^5$  кристаллизуется в виде моногидрата натриевой соли с разупорядоченными по двум позициям катионами натрия. Обе молекулы неплоские, непланарность обусловлена разворотом фенильного и нафтильного фрагментов относительно центральной плоской части молекулы по связям  $N(3)-C(5)$  и  $N(2)-C(11)$ .

Как показали квантово-химические расчеты, растворитель не влияет на энергию таутомерной формы  $H_2L^5$  и  $HL^6$  и в обоих случаях азо-ОН-форма энергетически менее выгодна, чем гидразо-НН-форма: на 29.29 кДж/моль в  $H_2L^5$  и в  $HL^6$ . Это подтверждается  $^1H$  ЯМР спектрами лигандов в ДМСО, в которых наблюдаются сигналы в области 14.39 и 14.37 м.д., отнесённые к N-H группам гидразо-таутомеров.

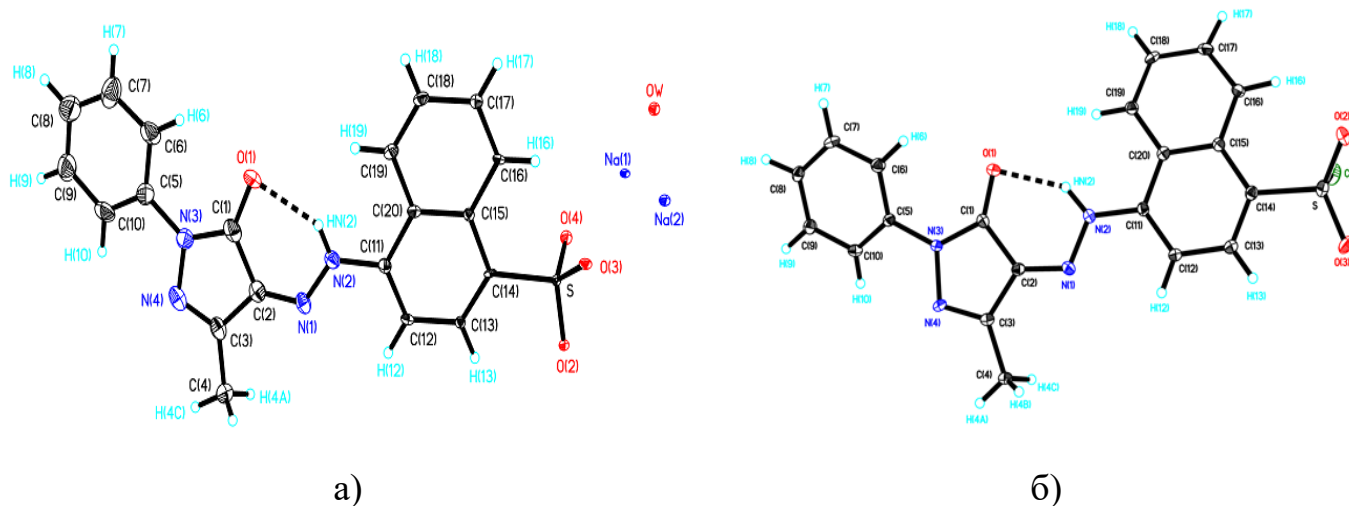


Рис. 7. Молекулярные структуры  $HL^6$  (а) и  $NaHL^5 \cdot H_2O$  (б)

В ИК спектрах комплексных соединений  $H_2L^5$  и  $HL^6$  по сравнению со спектрами некоординированных лигандов отсутствуют полосы в области валентных колебаний карбонильной группы пиразолонового кольца. Вероятно, лиганды при комплексообразовании переходят в анионную форму азо-ОН-таутомера и координация с металлом идет через атом кислорода депротонированной ОН-группы и атом азота азогруппы. В ИК-спектрах комплексов наблюдаются новые полосы в области  $440\text{--}550\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям связей М-О и М-Н.

Постепенное прибавление растворов солей металлов к раствору  $NaHL^5$  приводит к гипсохромному смещению лигандной длинноволновой полосы поглощения (рис. 8). Добавление растворов солей металлов к этанольным растворам  $HL^6$  не приводит к изменению электронного спектра, однако при переводе органического лиганда в анионную форму (щелочной раствор  $HL^6$ ) добавление соли металла приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения, что согласуется с предположением об образовании сильно ковалентных связей металл-лиганд (рис. 9).

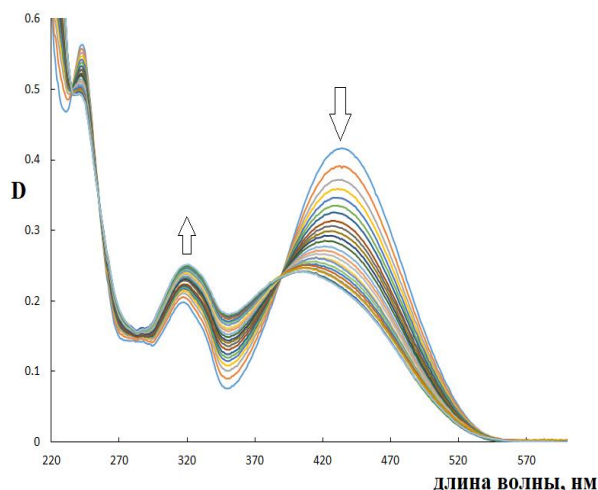


Рис. 8. Изменения в электронных спектрах поглощения этанольного раствора  $H_2L^5$  при постепенном добавлении раствора  $NiCl_2$

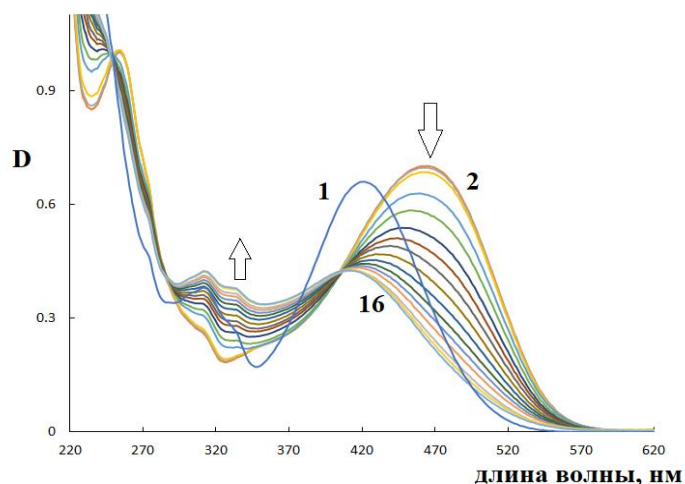
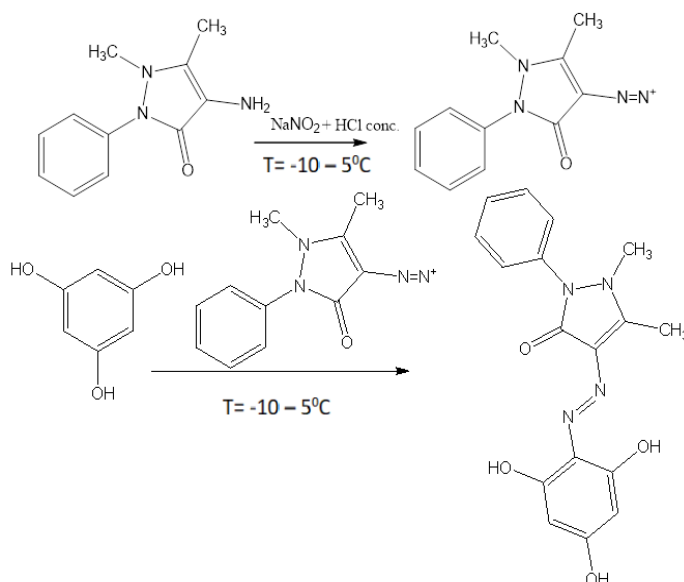
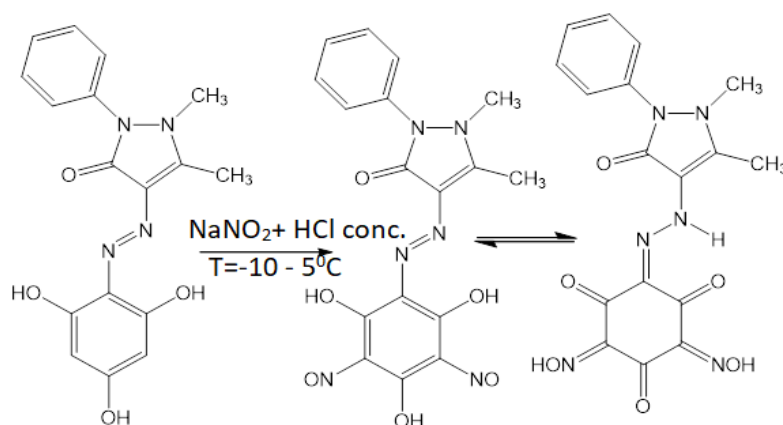


Рис. 9. Электронные спектры поглощения этанольного раствора нейтральной (1) и анионной (2) форм  $HL^6$ , а также изменение в спектре при постепенном добавлении раствора  $CoCl_2$  (3–16).

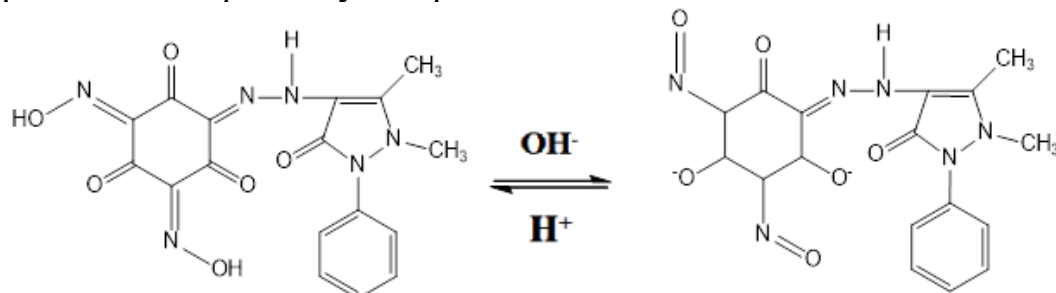
Введение в состав молекулы дополнительных электронодонорных фрагментов должно увеличивать способность органических молекул к комплексообразованию с катионами металлов. В связи с вышесказанным в процессе выполнения настоящей работы была проведена реакция азосочетания 1,3,5-тригидроксибензола (флороглюцина) с 1-фенил-2,3-диметил-5-гидроксипиразолом, которая привела к выделению продукта моноазосочетания ( $H_3L^7$ ):



Полученный продукт был подвергнут реакции нитрозирования и после перегруппировки нитрозо-групп в гидросилиминовые фрагменты выделено соединение  $H_3L^8$ :



Строение выделенных соединений доказано методами ЯМР спектроскопии высокого разрешения и масс-спектрометрии. Методом электронной спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов установлено, что в нейтральной форме соединение  $H_3L^8$  существует в виде гидросилиминового таутомера, который при ионизации переходит в нитрозо-таутомер:



Способность  $H_3L^8$  к диссоциации двух протонов в интервале pH 4–13 подтверждается методом потенциометрического титрования.

Проведение потенциометрического титрования при температурах 298, 308 и 318 К позволил получить величины констант диссоциации  $H_3L^7$  и  $H_3L^8$ , а также рассчитать термодинамические функции процессов (табл. 1).

Таблица 1. Константы ионизации  $H_3L^7$  и  $H_3L^8$  и термодинамические параметры.

T (°K)	pKa	lnKa	$\Delta H$ (кДж/моль)	$\Delta G^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta S^\circ$ (Дж/моль)
<b><math>H_3L^7</math></b>					
298	7.57	-17.43	$\Delta H_1 = 26.82$ $\Delta H_2 = 30.35$ $\Delta H_3 = 37.25$	$\Delta G^\circ_1 = 43.19$	$\Delta S^\circ_1 = -54.91$
	8.86	-20.40		$\Delta G^\circ_2 = 50.54$	$\Delta S^\circ_2 = -67.76$
	10.56	-24.31		$\Delta G^\circ_3 = 60.24$	$\Delta S^\circ_3 = -77.15$
308	7.42	-17.09			
	8.69	-20.02			
	10.34	-19.63			
318	7.27	-16.75			
	8.53	-19.63			
	10.15	-23.37			
<b><math>H_3L^8</math></b>					
298	4.21	-9.70	$\Delta H_1 = 19.41$ $\Delta H_2 = 25.32$ $\Delta H_3 = 30.98$	$\Delta G^\circ_1 = 24.04$	$\Delta S^\circ_1 = -15.52$
	6.54	-15.06		$\Delta G^\circ_2 = 37.32$	$\Delta S^\circ_2 = -40.25$
	9.55	-21.99		$\Delta G^\circ_3 = 54.50$	$\Delta S^\circ_3 = -78.89$
308	4.11	-9.46			
	6.41	-14.76			
	9.35	-21.54			
318	4.00	-9.21			
	6.26	-14.42			
	9.21	-21.21			

Синтез металлокомплексов  $H_3L^7$  и  $H_3L^8$  проводили в нейтральных этанольных растворах с использованием хлоридов двухвалентных меди, цинка, никеля, кобальта и кадмия. В процессе работы комплексное соединение кадмия с  $H_3L^7$  выделено в виде монокристаллов и изучено методом РСА (рис. 10).

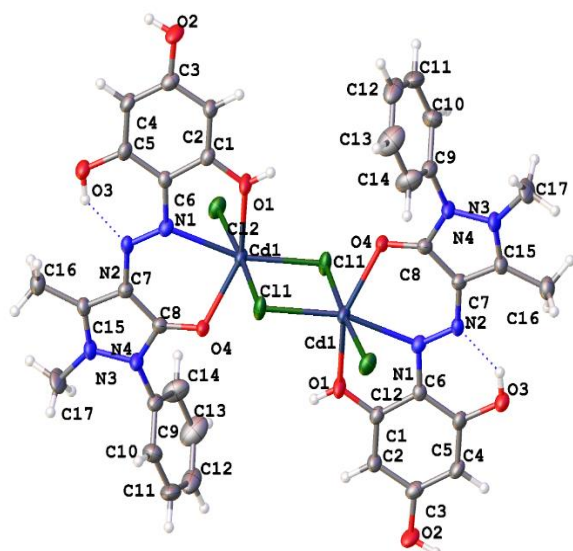


Рис. 10. Молекулярная структура  $Cd_2Cl_4(H_3L^7)_2$

Соединение представляет собой димер. Каждый атом кадмия в плоскости окружен тремя хлорид-анионами, два из которых являются мостиковыми и один – терминальный. Четвертая координационная связь в азимутальной плоскости образуется с одним из атомов азота азогруппы. Две аксиальные связи заняты атомами кислорода группы С=О пиразолонового фрагмента и одной неионизированной ОН-группы флороглуцинового фрагмента.

Координационный полиэдр атомов кадмия - искаженный сжатый октаэдр. Лиганд входит в состав комплекса в нейтральной азо-форме.

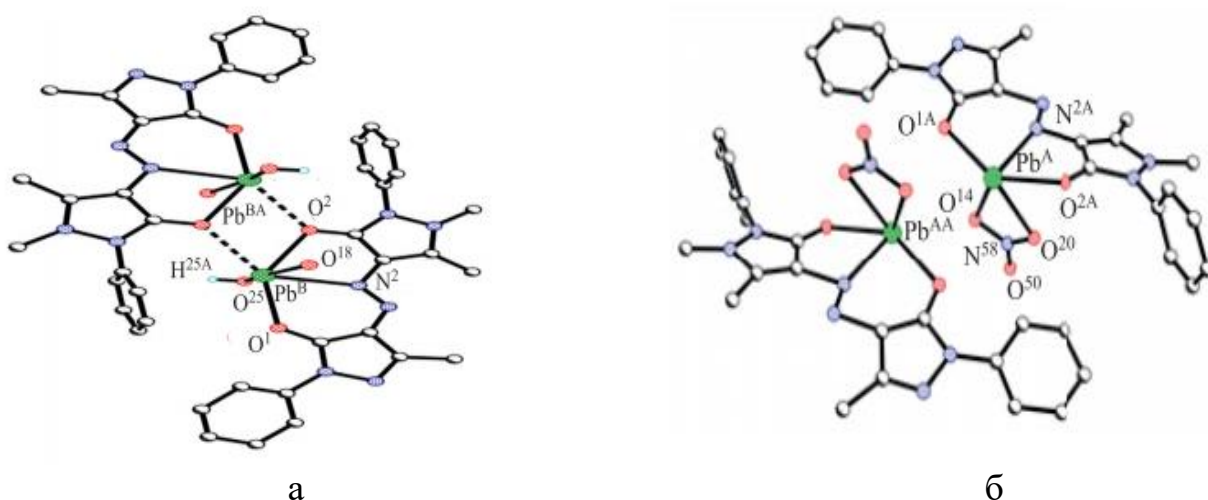
Расшифровка кристаллической структуры комплекса кадмия с  $H_3L^7$  позволила более корректно интерпретировать спектральные характеристики комплексов,

выделенных в виде поликристаллов. Согласно результатам химического анализа, комплексные соединения металлов с  $H_3L^7$  можно разделить на две группы. Комплексные соединения кадмия, цинка и кобальта, исходя из принципа электронейтральности молекул, содержат неионизированные молекулы  $H_3L^7$ , что согласуется с данными РСА комплекса кадмия. В спектрах  $^1H$  ЯМР этих соединений присутствуют сигналы в области 9,85 и 12,13 м.д., суммарно соответствующие трем протонам. Сигнал 12,13 м.д. ( $1H$ ) существенно (на 0,74 м.д.) смещен относительно соответствующего сигнала для некоординированного  $H_3L^7$  (11,49 м.д.), что может соответствовать координации атома кислорода неионизированной гидроксильной группы катионами металлов.

Комплексные соединения меди и никеля, на основании результатов элементного анализа, должны содержать лиганд  $H_3L^7$  в моноионизированной форме. В  $^1H$  ЯМР спектре этих комплексных соединений присутствуют два сигнала протонов при 11,48 ( $1H$ ) и 10,09 ( $1H$ ) м.д.

Различие в составе и способе координации органического лиганда можно объяснить особенностями электронного строения катионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , связанного с совокупностью эффектов взаимодействия орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решётки (так называемым эффектом Яна Теллера). Взаимодействие электронных состояний с искажениями приводит к снятию вырождения и понижению симметрии (тетрагональные искажения координационной сферы центрального иона в координационных соединениях).

Добавление растворов солей металлов к растворам  $H_3L^7$  и  $H_3L^8$  приводит к смещению полос поглощения и появлению в спектрах изобестических точек, которые указывают на равновесный характер процессов комплексообразования. Исходя из полученных результатов по спектрофотометрическому титрованию, были построены кривые насыщения, на основании которых рассчитаны составы комплексов и их константы образования.

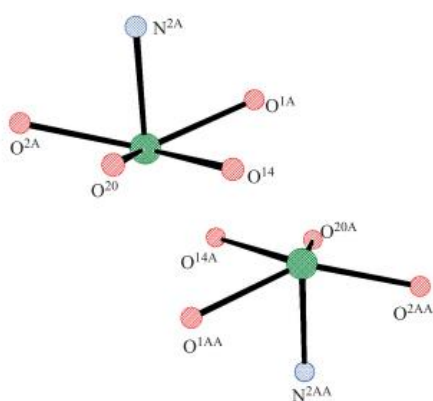


**Рис. 11.** Молекулярная структура биядерного комплекса  $Pb_2(L^9)_2(OH)_2(H_2O)_2$  (а) и димерного ассоциата  $(Pb(L^9)NO_3)_2$  (б).

В процессе работы были выделены оранжевые монокристаллы комплексного соединения  $Pb(II)$  с  $HL^9$ , на основании результатов элементного анализа соответствующего составу  $C_{42}H_{41}N_{13}O_9Pb_2$ . Расшифровка кристаллической структуры



показала, что выделенный продукт является сокристаллизатом биядерного комплекса  $Pb_2(L^9)_2(OH)_2(H_2O)_2$  (рис. 11а) и димерного ассоциата, мономерами которого являются фрагменты  $Pb(L^9)NO_3$  (рис. 11б).



**Рис. 12.** Координационный полиэдр свинца в димерном комплексе сокристаллизата.

В результате взаимного расположения димеров возникает псевдо-контакт Pb–Pb' (рис. 12) с расстоянием между атомами свинца 3.797 Å. Анализ электронного строения молекул методом Бейдера показал отсутствие электронного взаимодействия между металлическими атомами в ассоциате, связевая координационная точка возникает не между атомами свинца, а между атомами кислорода C=O групп азопиразолонового лиганда.

### 3.3. Определение возможностей практического использования органических лигандов и их металлокомплексов.

#### 3.3.1. Испытание фунгицидной активности.

Соединения, содержащие сульфаниламидные фрагменты, активно применяются в медицинской практике и имеют широкий спектр антимикробного действия. В связи с этим было интересно оценить, как процесс комплексообразования влияет на проявление биологической активности. Испытания на фунгицидную активность проводились в Тульском государственном педагогическом университете *in vitro* на грибах-фитопатогенах из различных таксономических групп: *V. inaequali*, *R. solani*, *F. oxysporum*, *F. moniliforme*, *B. Sorokiniana*, *S. sclerotiorum*, *P. Ostreatus* и *A. alternate*. В качестве объектов исследования были выбраны некоординированный органические лиганды, содержащие в своем составе сульфаниламидный фрагмент, и их комплексные соединения (табл. 2).

Таблица 2. Фунгицидная активность некоторых соединений

Соединение	Подавление роста мицелия, %							
	<i>F. moniliforme</i>	<i>F. oxysporum</i>	<i>S. sclerotiorum</i>	<i>V. inaequalis</i>	<i>Rh. Solani</i>	<i>B. sorokiniana</i>	<i>P. ostrateus</i>	<i>A. alternate</i>
$H_2L^3$	-	3,53	73,81	-3,30	30,93	3,67	28,57	26,32
$Ni(L^3) \cdot 3H_2O \cdot C_2H_5OH$	2,36	5,26	69,05	0	0	0	19,00	17,53
$H_3L^4$	2,36	1,74	62,71	-	-	-	14,29	12,26
$Cu(HL^4) \cdot 3H_2O$	9,50	15,79	73,00	3,30	28,57	14,78	14,29	47,37
$Ni(HL^4) \cdot 2H_2O$	7,14	2,63	71,43	-	21,43	0,00	9,57	25,42

Анализ данных показывает, что после 3 дней инкубации с лигандом  $H_2L^3$  рост мицелия белой гнили *S. Sclerotiorum* был значительно подавлен (73,81%). Это значение

незначительно уменьшается для его координационного соединения с никелем (69,05%). Для лиганда  $H_3L^4$  наблюдается значительное подавление роста мицелия (62,71%) по сравнению с его комплексами с кобальтом и медью (73% и 71,43% соответственно). Для остальных мицелий грибов-фитопатогенов эти дикарбонильные соединения обладают относительно слабой фунгистатичностью.

### *3.3.2. Испытания колористических характеристик органических молекул и их металлокомплексов.*

Для определения красящей способности выделенных соединений проводили тестовое крашение холодным способом образцов мультиткани, состоящей из шести основных типов ткани, используемых в текстильной промышленности. Эксперимент осуществляли в условиях, соответствующих крашению кислотными (pH = 5, T = 60 °C) и нейтральными (pH = 7, T = 60°C) и активными (pH = 9, T = 60 °C) красителями (рис. 13).

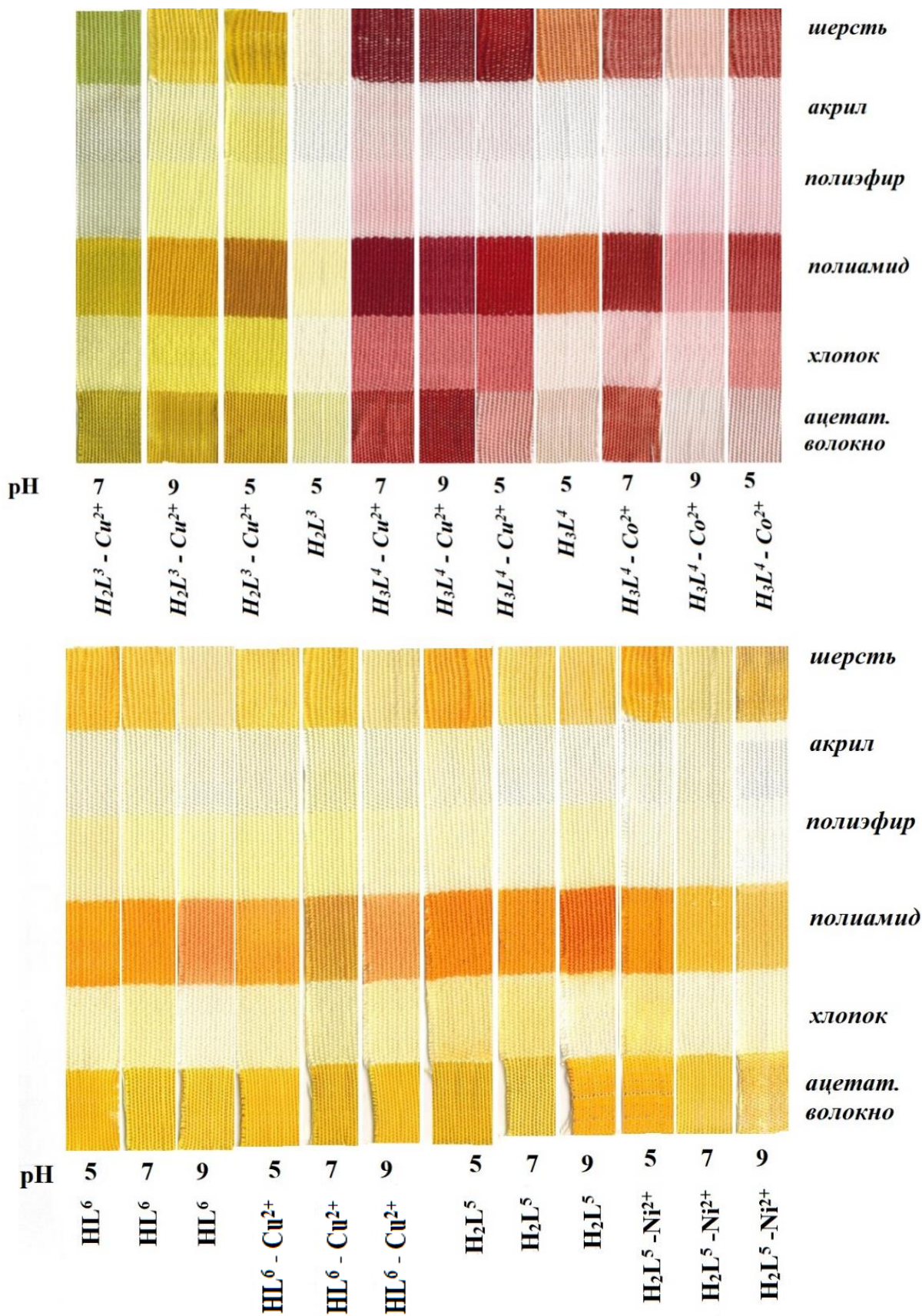
Исследования показали, что все выделенные соединения окрашивают шерстяные, полиамидные и ацетатные волокна в жёлто-оранжевую ( $H_2L^5$ ;  $HL^6$ ,  $H_3L^7$ ); бежево-коричневую ( $H_3L^8$ ) и красную ( $H_3L^4$ ) гаммы в условиях крашения кислотными красителями. Полученные образцы устойчивы к облучению ультрафиолетовой лампой в течение 6 часов.

### *3.3.3. Изучение сорбционных свойств $H_3L^8$*

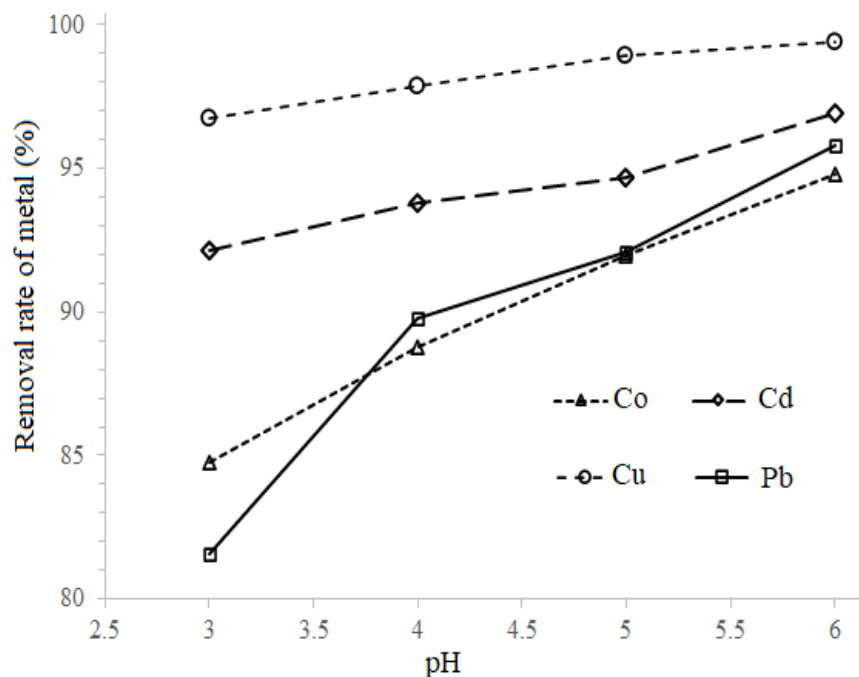
В процессе синтеза комплексных соединений металлов с  $H_3L^8$ , содержащими рядом стоящие гидроксиламиновые и карбонильные фрагменты, была отмечена их малая растворимость не только в воде и этаноле, но и в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО. Смешивание растворов, содержащих эквимолярные количества лиганда и солей металлов, практически мгновенно приводило к осаждению металлокомплексов, и растворы, содержащие окрашенные катионы металлов, обесцвечивались.

В связи с этим синтезированное в процессе настоящей работы соединение  $H_3L^8$  было испытано как потенциальный хемосорбент для удаления катионов тяжелых металлов из разбавленных водных растворов (модель загрязненных сточных промышленных вод после первичной очистки).

Методом последовательных разбавлений 1% водных растворов, содержащих хлориды кобальта(II), кадмия, меди(II) и нитрата свинца(II) готовили растворы солей с концентрацией  $10^{-4}\%$ . К аликвотным объемам растворов (20 мл) добавляли порошок  $H_3L^8$  в количестве, соответствующем 20% избытка органического сорбента относительно стехиометрического соотношения. В различных пробах pH растворов доводили до 3; 4; 5 и 6 и перемешивали при комнатной температуре магнитной мешалкой в течение 60 мин. После окончания эксперимента осадки отфильтровывались через бумажный фильтр. Исходная и остаточная концентрация катионов металлов определялась методом атомно адсорбционной спектроскопии (ААС). Процедура повторялась до тех пор, пока не получали три измерения, различающиеся менее, чем на 1%. Итоговые результаты рассчитывались как средняя величина из трех параллельных измерений (рис. 14).



**Рис. 13.** Колористические свойства некоторых изученных азосоединений и их металлокомплексов.



**Рис. 14.** Влияние значения рН на эффективность удаления катионов кобальта, кадмия, меди и свинца из водных растворов (сорбент –  $H_3L^8$ )

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения. 1). Степень извлечения катионов металлов из водных растворов следовых концентраций с помощью  $H_3L^8$  лежит в пределах 81,6–99,4%. 2). Хемосорбция катионов металлов из водных растворов растёт с увеличением рН среды. 3). Хемосорбция катионов металлов в близкой к нейтральной среде (рН = 6) изменяется в ряду:  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+}$ .

Таким образом, соединение  $H_3L^8$  является перспективным хемосорбентом для удаления катионов тяжелых металлов из водных растворов, содержащих их следовые концентрации. В связи с тем, что этот лиганд и комплексные соединения на его основе практически не растворимы в воде, в процессе фильтрования происходит полное удаление сорбента из раствора.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы совокупностью независимых методов исследования (элементный, рентгеноструктурный анализ, потенциометрия, ЭПР, ИК,  $^1H$  ЯМР, ЭПР, электронная спектроскопия, квантово-химическое моделирование) 35 комплексных соединений металлов с девятью азосоединениями, содержащие 1,3-дикарбонильные и пиразолоновые фрагменты.

2. Методом РСА определены кристаллические структуры четырех органических лигандов. Установлено, что в зависимости от типа заместителей соединения существуют в кристаллическом состоянии как в гидразонной, так и в азо-ОН-форме.

3. Определено молекулярное и кристаллическое строение комплексных соединений магния и никеля(II) с 1,3-дикарбонильными гидразонами и кадмия и свинца(II) с азосоединениями на основе азопиразолона-5. Установлено, что никель(II) образует мономерный комплекс, для кадмия и свинца(II) характерны димерные

структуры, в которых отсутствует взаимодействие металл – металл, а комплексное соединение магния представляет собой 2D координационный полимер.

4. Совокупностью методов ЭПР спектроскопии и квантово-химического моделирования на примере металлокомплексов с 1,3-дикарбонильными гидразонами показано, что для комплексных соединений меди(II) характерна плоская квадратная конфигурация координационного узла, а для комплексов никеля(II) реализуется высокоспиновая октаэдрическая конфигурация.

5. Определены спектральные критерии координации органических лигандов, которые заключаются в смещении длинноволновых лигандных полос поглощения, низкочастотным смещением полос валентных колебаний карбонильной группы и исчезновением в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сигналов протонов гидроксильной и/или гидразонной групп.

6. Методом спектрофотометрического титрования установлено, что комплексные соединения металлов с 1,3-дикарбонильными гидразонами и производными пиразолона-5 имеют среднюю устойчивость, константы образования металлокомплексов в пересчете на один лиганд лежат в пределах  $\lg\beta = 4,15 - 14,57$ . Введение дополнительных электронодонорных групп в состав органических лигандов увеличивает прочность металлокомплексов.

7. Показано, что изученные лиганды и их металлокомплексы проявляют потенциальные свойства кислотных красителей, окрашивающих ацетатное, полиамидное и шерстяное волокно в жёлто-оранжевую ( $\text{H}_2\text{L}^5$ ;  $\text{HL}^6$ ,  $\text{H}_3\text{L}^7$ ); бежево-коричневую ( $\text{H}_3\text{L}^8$ ) и красную ( $\text{H}_3\text{L}^4$ ) гаммы в условиях крашения кислотными красителями. Полученные образцы устойчивы к облучению ультрафиолетовой лампой в течение 6 часов.

8. Определен потенциал соединения  $\text{H}_3\text{L}^8$  как гетерогенного хемосорбента катионов тяжелых металлов из растворов следовых концентраций.

По результатам работы имеются следующие публикации.

1. Kovalchukova O. V. Novel Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), and Mg(II) complexes with a series of 2-arylhydrazono-1,3-dicarbonyl compounds. Synthesis, structure and spectroscopic characteristics / O.V. Kovalchukova, **Vu Thi Ngoc Anh**, A.N. Utenyshev, A.I. Stash, M.A. Ryabov, A.T.R.A. Abbas, V.K. Voronkova // Polyhedron – 2020 – V.184 – P. 114557–114571.
2. **Ву Т. Н. А.** Синтез, молекулярная структура и спектральные характеристики комплексных соединений свинца(II) с 1,5-диметил- 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4н-пиразол-4-илиден)гидразинил]-2-фенил-1,2-дигидро-3н-пиразол-3-оном / **Т. Н. А. Ву**, А. Н. Утенышев, Н. А. Полянская, В. А. Нгуен, О. В. Ковальчукова // Журнал общей химии – 2020 – Т. 90 – № 11 – С. 1758–1764.
3. Кузьмина Н. М. Синтез и исследование новых азокрасителей на основе функционально замещенных производных салициловой кислоты / Н. М. Кузьмина, **Ву Тхи Нгок Ань**, О. В. Ковальчукова и Д. С. Гусаров // Бутлеровские сообщения – 2020 – Т. 63 – № 7 – С. 31-38.
4. **Ву Тхи Нгок Ань.** Спектральное и квантово-химическое изучение таутомерных и ионных превращений 2-(2-(2-гидрокси-5-сульфанилфенил) гидразон)-3-оксо-N-фенилбутанамида / **Ву Тхи Нгок Ань**, М. И. Рябов, О. В. Ковальчукова и Д. С. Гусаров // Бутлеровские сообщения – 2019 – Т. 60 – № 11 – С. 106-113.

5. Гусаров Д. С. Квантово-химическое моделирование строения и свойств азопроизводных флороглюцина / Д. С. Гусаров, М. А. Рябов, **Ву Тхи Нгок Ань** и О. В. Ковальчукова // Бутлеровские сообщения – 2019 – Т. 57 – № 3 – С. 51-57.
6. **Ву Тхи Нгок Ань**. Исследование комплексообразования производного азопиразола с металлами спектрофотометрическим методом / **Ву Тхи Нгок Ань**, Нгуен Ван Ань // Устойчивое развитие науки и образования – 2018 – Т. 11 – С. 239–243.
7. **Ву Тхи Нгок Ань**. Комплексные соединения переходных металлов с  $\alpha$ -карбонилсодержащими арилгидразонами / **Ву Тхи Нгок Ань**, А.Н. Утенышев, О.В. Ковальчукова // Тезисы докладов IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» – 2019 – Тверь – С. 52–52.
8. **Ву Тхи Нгок Ань**. Квантово-химическое изучение таутомеров арилазопиразолонов / **Ву Тхи Нгок Ань** // Тезисы X Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых БашГУ – 2018 – Уфа – С. 26–27.
9. **Ву Тхи Нгок Ань**. Изучение нитрозирования флороглюцина методом квантово-химического моделирования / **Ву Тхи Нгок Ань**, Полянская Н. А // Тезисы II Всероссийской заочной научно-практической конференции «Современные информационные технологии в образовании и научных исследованиях: ИНФОТЕХ - 2018» – 2018 – Уфа – С. 129–130.
10. **Ву Тхи Нгок Ань**. Квантово-химическое изучение комплексообразования 2-(2-(2-гидрокси-5-сульфанилфенил)гидразон)-3-оксо-*n*-фенилбутанамида с переходными металлами / **Ву Тхи Нгок Ань**. // Тезисы III международной научно-практической конференции «Наука и просвещение» – 2020 – Пенза – С. 17–20.
11. **Ву Тхи Нгок Ань**. Изучение комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) И Cr(III) с производными 1-фенил-3-метил-4-азопиразолона-5 / **Ву Тхи Нгок Ань** // Тезисы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга – 2020 – Томск – С. 60-61.
12. **Ву Тхи Нгок Ань**. Изучение процессов комплексообразования катионов металлов с азосоединениями на основе флороглюцина / **Ву Тхи Нгок Ань**, О.В. Ковальчукова // Тезисы докладов II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН – 2020 – Казань – С 19-19.
13. Исаева Н.Ю. Комплексные соединения переходных металлов с производными 2-арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений / Н.Ю. Исаева, **В.Т.Н. Ань**, А.Н. Утенышев, М.А. Рябов, О.В. Ковальчукова // Тезисы XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» – 2020 – Краснодар – С.154-155.
14. Ковальчукова О.В. Комплексные соединения переходных металлов с  $\alpha$ -карбонилсодержащими арилгидразонами / О.В. Ковальчукова, **Ву Тхи Нгок Ань**, А. Т. Р. А. Аббас // Тезисы XXI Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии (IUPAC) – 2019 – Санкт-Петербург – С. 205–205.
15. **Ву Тхи Нгок Ань**. Синтез и изучение металлокомплексов нового азокрасителя на основе флороглюцина / **Ву Тхи Нгок Ань**, О.В. Ковальчукова, Нгуен Ван Ань // Тезисы X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии – 2020 – Москва – С. 184–185.

**Ву Тхи Нгок Ань**

**Синтез, строение и свойства комплексных соединений металлов с азосоединениями, содержащими  $\beta$ -дикарбонильные и пиразолоновые фрагменты**

Синтезированы и охарактеризованы совокупностью независимых экспериментальных и теоретических методов исследования 35 новых комплексных соединений металлов с азосоединениями, содержащими 1,3-дикарбонильные и пиразолоновые фрагменты. Установлено, что в зависимости от условий синтеза и характера заместителей органические молекулы могут входить во внутреннюю сферу металлокомплекса в нейтральной или анионной формах в виде гидразо- или азо-таутомеров. Определены молекулярные и кристаллические структуры 8 соединений. Определены спектральные критерии координации органических лигандов. Изучены процессы комплексообразования в растворах, рассчитаны константы образования металлокомплексов. Показано, что изученные лиганды и их металлокомплексы проявляют потенциальные свойства кислотных красителей и хемосорбента катионов тяжелых металлов из растворов низких концентраций.

**Vu Thi Ngoc Anh**

**Synthesis, structure and properties of complex compounds of metals with azo compounds containing  $\beta$ -dicarbonyl and pyrazolone fragments**

35 Novel complex compounds of metals with azo compounds containing 1,3-dicarbonyl and pyrazolone fragments were synthesized and characterized by a set of independent experimental and theoretical methods. It was indicated that, depending on the synthetic routes and the nature of the substituents, organic molecules can enter the inner sphere of the metal complex in their neutral or anionic forms of hydrazo or azo tautomers. Molecular and crystal structures of 8 compounds have been determined. Spectral criteria for the coordination of organic ligands have been indicated. The processes of complexation in solutions were studied, and the formation constants of the metal complexes were calculated. It was determined that the studied ligands and their metal complexes exhibit the potential properties of acidic dyes and chemisorbents of heavy metal cations from solutions of trace concentrations.